

2012 - volume 66 - n. 4
ISSN 1972-0122

La Rivista dei Combustibili e dell'Industria Chimica

a cura della Stazione Sperimentale per i Combustibili

www.ssc.it

Ricerca & Sviluppo per
il rispetto dell'ambiente



INNOVHUB
STAZIONI SPERIMENTALI
PER L'INDUSTRIA



STAZIONE SPERIMENTALE
PER I COMBUSTIBILI

Innovazione e ricerca



Prove Interlaboratorio Prodotti Petroliferi

Riunione Plenaria

14 novembre 2012 - UNI, via Sannio 2, Milano

Relazioni presentate:

Stabilità dei combustibili marina
M. Mantarro (Chimec SpA)

Operabilità a freddo dei veicoli diesel
E. Rebesco (Eni R&M)

Panoramica sulle norme tecniche europee
F. Del Manso (Unione Petrolifera)

Determinazione di monogliceridi totali e saturi in biodiesel
P. Bondioli (ISSI Divisione SSOG)

Applicazione al settore «bitumi» del regolamento EU 305-2011
per i prodotti da costruzione
A. Madella (API)

Proposte per le Prove Interlaboratorio 2013
D. Faedo (ISSI Divisione SSC)

**Le presentazioni sono disponibili sul sito
della SSC (www.ssc.it)
alla sezione *Documentazione on-line***

APPROFONDIMENTI SSC

- Valutazioni su KYOTO nel *dopo DOHA*: il “metabolismo energetico di base” dei Paesi industrializzati e i 10000 delegati della COP18
T. Zerlia pag. 2

NORMAZIONE

- EN 14214:2012 – Biodiesel (FAME) per autotrazione: requisiti e metodi di prova
D. Faedo pag. 9

DALL'INDUSTRIA

- Analisi mediante la tecnologia NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*)
Overview della tecnologia, vantaggi e applicazioni in Raffineria
G. M. Nicosia pag. 11

APPROFONDIMENTI SSC

- Le Prove Interlaboratorio: qualche informazione in più
T. Zerlia pag. 16

RASSEGNE SSC

- Emissioni di nanoparticolato da fonti mobili e fisse
S. Casadei, F. Hugony pag. 17

DAL MONDO ACCADEMICO

- Quando il carbone diventò una risorsa
Una memoria dell'Abate Molina (1740-1829)
M. Taddia pag. 28

NOTIZIE SSC

- La Divisione SSC nel GdL Syngas e Impianti di Gassificazione pag. 35
Prove all'autodromo di Monza per il progetto *SMELLER*:
primi contributi SSC pag. 35
Progetto ENSPIRIT (FP7): presentato il *draft* finale pag. 35
Collaborazione SSC - Osservatorio Meteorologico di Milano Duomo pag. 35

NOTIZIE

- Carbone: le prospettive dell'UCG (gassificazione sotterranea “in situ”)
T. Zerlia pag. 36
SSC, filiere bioenergetiche e reti d'impresa
G. Pinelli pag. 37
“La Calorimetria di Reazione per la sicurezza e l'ottimizzazione dei
Processi chimici” - 26^a edizione
Il contributo della Divisione SSC allo Studio sullo Sviluppo e Sicurezza dei
Processi Chimici
L. Gigante pag. 38

LEGGI...LE ULTIME USCITE (OTTOBRE-DICEMBRE 2012)

- A cura di S. Bertagna, F. Hugony* pag. 41

- PARADOSSI A CONFRONTO** pag. 51

- INDICE 2012** pag. 47

Valutazioni su KYOTO nel *dopo DOHA*: il “metabolismo energetico di base” dei Paesi industrializzati e i 10000 delegati della COP18

Tiziana Zerlia

ISSI - Divisione Stazione Sperimentale per i Combustibili
Viale A. De Gasperi 3, 20097 San Donato Milanese (MI)
zerlia@ssc.it

Articolo pubblicato in parte su www.ssc.it (20 dicembre 2012)
www.ssc.it/pdf/2012/ID199_KYOTO_DOHA_PIL_CO2_FONTI_FOSSILI_TZ_XII_2012.pdf

RIASSUNTO

*L'ennesima empassa della Conferenza delle Parti (COP 18) di DOHA offre lo spunto per alcune riflessioni. L'analisi dei dati delle **emissioni pro capite** (CO₂ pro capite) e del **rapporto CO₂/PIL** di alcuni Paesi rappresentativi (ANNEX I e non ANNEX I), mostra trend decisamente diversi.*

Un dato particolarmente significativo emerge per i Paesi Europei - e per l'Italia in particolare - Paesi che risultano assai prossimi a un “valore limite” comune di emissioni pro capite, valore correlabile ad un consumo minimo pro capite di fonti fossili, assimilabile ad una sorta di “metabolismo energetico di base” dei sistemi industrializzati, valore non comprimibile, ma anzi indispensabile per garantire al sistema di traslare verso nuovi modelli di sviluppo.

The Kyoto Protocol post DOHA: the “minimum fossil energy consumption per capita” and 10000 delegates of COP18 summit

The DOHA's COP 18 summit stalemate provides food for thought.

CO₂ per capita vs. CO₂/GDP data of some representative countries (ANNEX I e non ANNEX I) produce quite different trends.

The CO₂ emissions of European countries (Eu 27) – Italy in particular – seem to be quite close to a common “CO₂-emission limit value” which can be associated to a “minimum fossil energy consumption per capita”, a sort of a “basal metabolic rate”, a distinctive limit value - no more reducible - which seems to be essential for assuring the translation of the “system” toward different development models.

Dopo DOHA (Qatar) - sede della 18a Conferenza delle Parti (COP) sui cambiamenti climatici - il Protocollo di KYOTO (PK) - in scadenza al 31 dicembre 2012 - sopravvive. Senza entusiasmi.

Ancora una volta Cina e USA si sono tirate fuori. Ancora una volta, la solita empassa.

Col DOHA GATEWAY, le delegazioni dei 194 Paesi presenti hanno raggiunto solo un accordo per una proroga di 8 anni (al 2020) del PK nonostante fossero stati attivati 3 tavoli nego-

ziali espressamente dedicati a definire le condizioni al contorno per un nuovo accordo. L'ipotesi di un accordo globale slitta al 2015 con l'obiettivo che diventi operativo dal 2020. Esattamente come nel dicembre 2011 (COP 17), le posizioni di singoli paesi sono fortemente contrapposte; le divergenze tra paesi ricchi e poveri denotano posizioni assai poco conciliabili.

Le difficoltà per arrivare a decisioni unanimi si rivelano quasi insormontabili. Si crea la solita *empasse* come dimostrano i flop della Piattaforma di Durban (COP 17, 2011), del Cancun Agreement (2010), di Copenaghen (2009), di Bali (2007),...

Del resto, o il problema viene affrontato a livello globale o si devono adottare strade completamente diverse.

Val la pena di richiamare - come nel dicembre 2011 [1] - il commento del NY Times a proposito delle difficoltà che le Parti incontrano sistematicamente nel tentativo di siglare accordi per pianificare interventi sul clima:

“...This is issue too big to be negotiated by environment ministers, and perhaps can only be done at regional and city level” [2].

Il problema è troppo grande per essere negoziato dai ministri dell'ambiente: è indispensabile un coinvolgimento a livello locale che punti verso nuovi modelli economici.

Qualche spunto di riflessione sulle forti differenze - e conseguenti divergenze - tra paesi industrializzati e paesi in via di sviluppo ci sembra possa emergere dal grafico di Figura 1 (e dai successivi) dove viene riportato l'andamento dal 1990 al 2010 delle emissioni di CO₂ da fossili [3] (esprese come tonnellate di *CO₂ pro capite*) in funzione del rapporto “*CO₂/PIL*” [4] - per alcuni Paesi rappresentativi del mondo industrializzato e non.

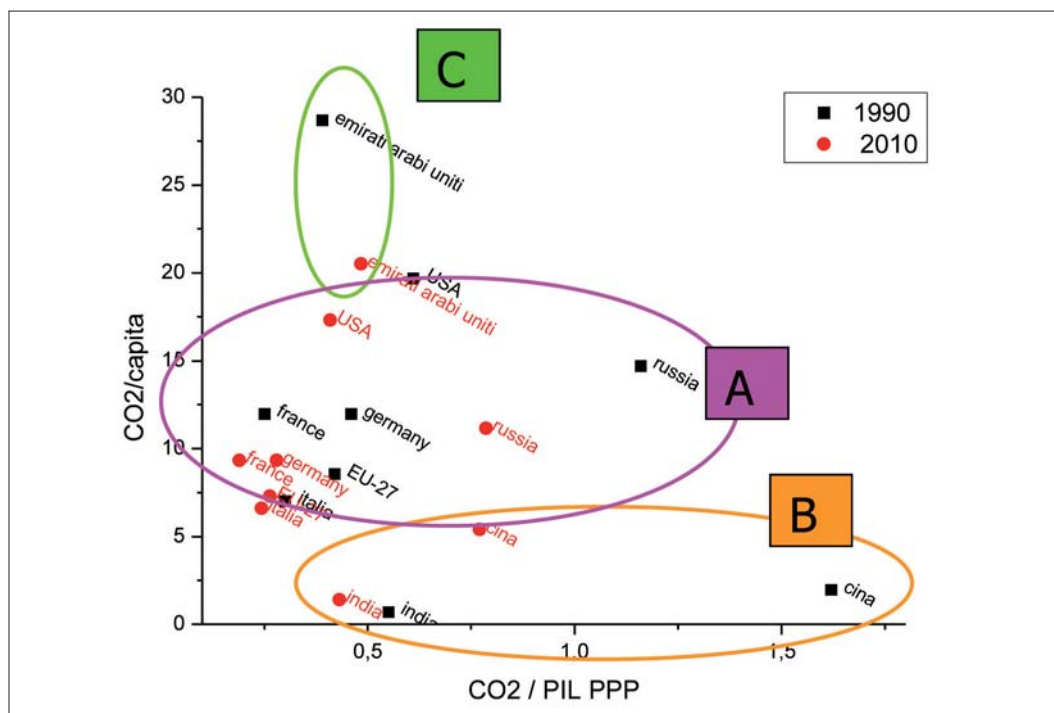


Figura 1

Il grafico di Figura 1 (disaggregato nelle Figure 2 e 3) fotografa alcuni “andamenti chiave” qualitativamente evidenziati dalle frecce inserite nei grafici.

Tali andamenti - che possono essere considerati, a grandi linee, rappresentativi del diverso grado e tipo di sviluppo economico in corso nei Paesi considerati - vengono brevemente commentati nel seguito.

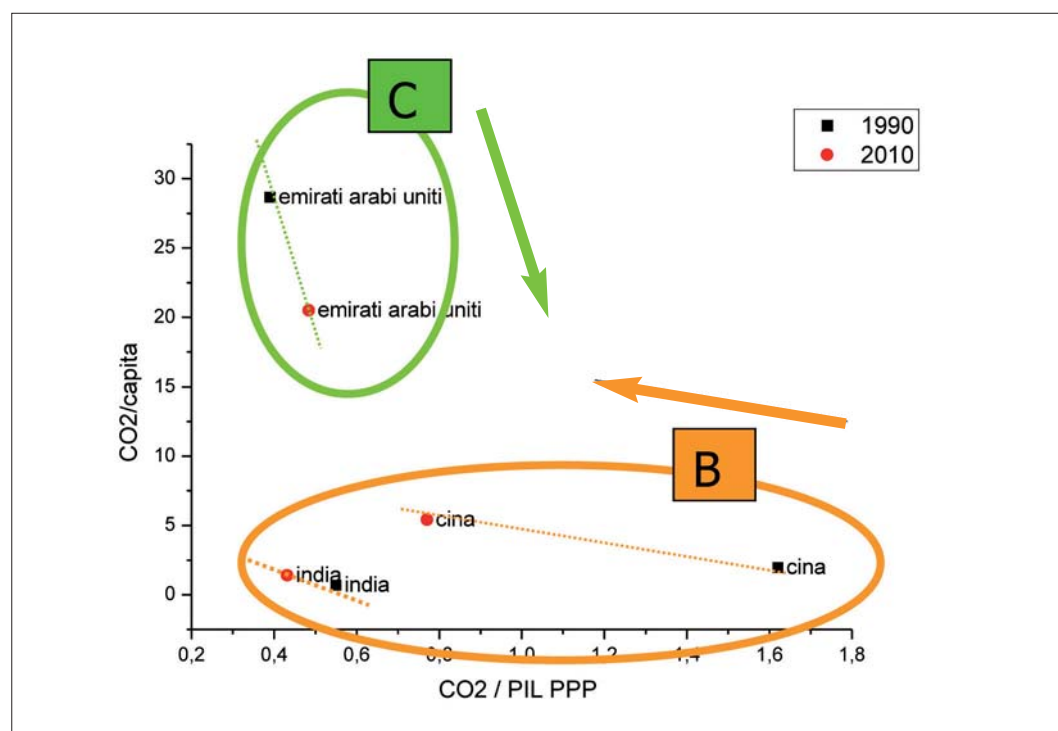
Si tratta di considerazioni preliminari che potranno essere oggetto di discussione e di approfondimenti successivi anche alla luce delle criticità sulla qualità dei dati di emissione evidenziate in “SPUNTI CONCLUSIVI”.

Prima osservazione: passando dal 1990 al 2010, tra i Paesi considerati solo **CINA e INDIA (TREND B)** mostrano un **aumento delle emissioni pro capite** (CO_2 pro capite).

Nello stesso intervallo cronologico, sempre per **CINA e INDIA**, si rileva inoltre che:

- le emissioni di CO_2 pro capite si mantengono su valori molto bassi (specie rispetto agli Emirati Arabi) con la Cina prossima ai valori europei;
- l'aumento delle emissioni CO_2 pro capite è accompagnato da una diminuzione del rapporto CO_2/PIL , particolarmente pronunciata per la CINA.

Figura 2



Essendo, di fatto, il PIL aumentato (nello stesso arco temporale), la diminuzione marcata del rapporto CO_2/PIL suggerisce che - per India e Cina - **il PIL dovrebbe essere aumentato molto più rapidamente di quanto non sia aumentata la CO_2 da fonti fossili.**

Per gli **Emirati Arabi Uniti (TREND C)** si osservano i valori più elevati di CO_2 pro capite (maggiori anche di USA e Russia).

Passando dal 1990 al 2010, si rileva poi:

- una marcata diminuzione della CO_2 pro capite;
- un incremento – se pure modesto – del parametro CO_2/PIL .

Poiché, di fatto, il PIL complessivo è aumentato progressivamente dal 1990, l'incremento – se pure modesto - del parametro CO_2/PIL sta ad indicare che la CO_2 da fonti fossili è aumentata più rapidamente del PIL o, in altre parole, ciò dovrebbe significare che **l'aumento del PIL rispecchia un'economia trainata - se pure in maniera contenuta - dal consumo di fossili.**

Ben diverso il **TREND A** (Figura 3) relativo ai Paesi industrializzati (compresa la Russia).

Passando dal 1990 al 2010, si osserva una diminuzione della CO_2 pro capite accompagnata da una parallela contrazione del parametro CO_2/PIL sia per gli USA (tra i paesi a

maggior responsabilità “climalterante”), sia per la Russia, sia per EU 27 (e per i Paesi Europei presi esame).

Da rilevare anche che la contrazione del rapporto CO_2/PIL è molto più modesta per l’area europea.

Poiché nell’intervallo 1990-2010, il PIL è aumentato per tutti i Paesi considerati in Figura 3 - se pure in misura diversa - la contrazione del rapporto CO_2/PIL indica che il PIL è aumentato più rapidamente dell’aumento della CO_2 e cioè, in definitiva, più rapidamente del consumo di fonti fossili.

Il trend è comune a tutti i Paesi di Figura 3. La differente pendenza delle curve rispecchia la diversa entità delle variazioni.

Val la pena di soffermarsi ancora sul *trend* globale di Figura 3: le curve dei Paesi Europei (compresa la Russia) tendono - grossomodo - ad uno stesso “valore limite” centrato attorno a circa 6-7 *tonn CO_2 pro capite*.

I paesi Europei - l’Italia in particolare - sembrano essere assai prossimi a tale limite - valore per altro molto vicino a quello (pari a circa 7 *tonn CO_2 pro capite*) che l’Italia aveva già nel 1990. La situazione particolare dell’Italia era già stata evidenziata in una nota precedente è [5].

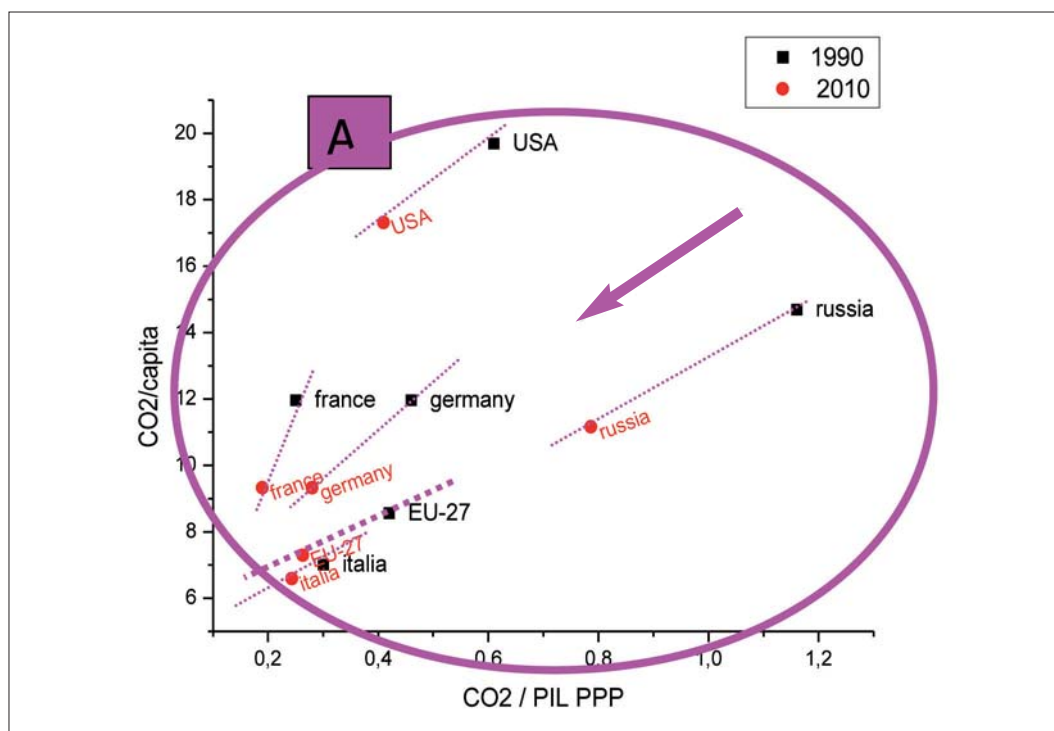


Figura 3

Per inciso, la **curva degli USA** – che sembrerebbe avere (vedi Figura 3) ancora un ampio margine di riduzione di *emissioni pro capite* – tenderebbe ad un “valore limite” di *emissioni pro capite* (pari a circa 12-14 tonnellate) ben più elevato dunque di quello europeo e russo (confermando il carattere assai più energivoro dell’economia americana rispetto a quella europea).

Il trend del grafico A richiama dunque l’immagine di un’economia “ingessata” avviata verso il limite delle possibilità di contrazione delle *emissioni pro capite*. Se si vogliono mantenere bassi valori di *emissioni pro capite*, per far crescere lo sviluppo va cambiato il modello economico.

L’ipotesi di un “**valore limite**” per le **emissioni pro capite di CO_2 da fossili** richiama necessariamente un analogo “**valore limite**” legato al **consumo pro capite** di energie fossili, valore che può essere raffigurato come una sorta di “metabolismo di base” dei sistemi

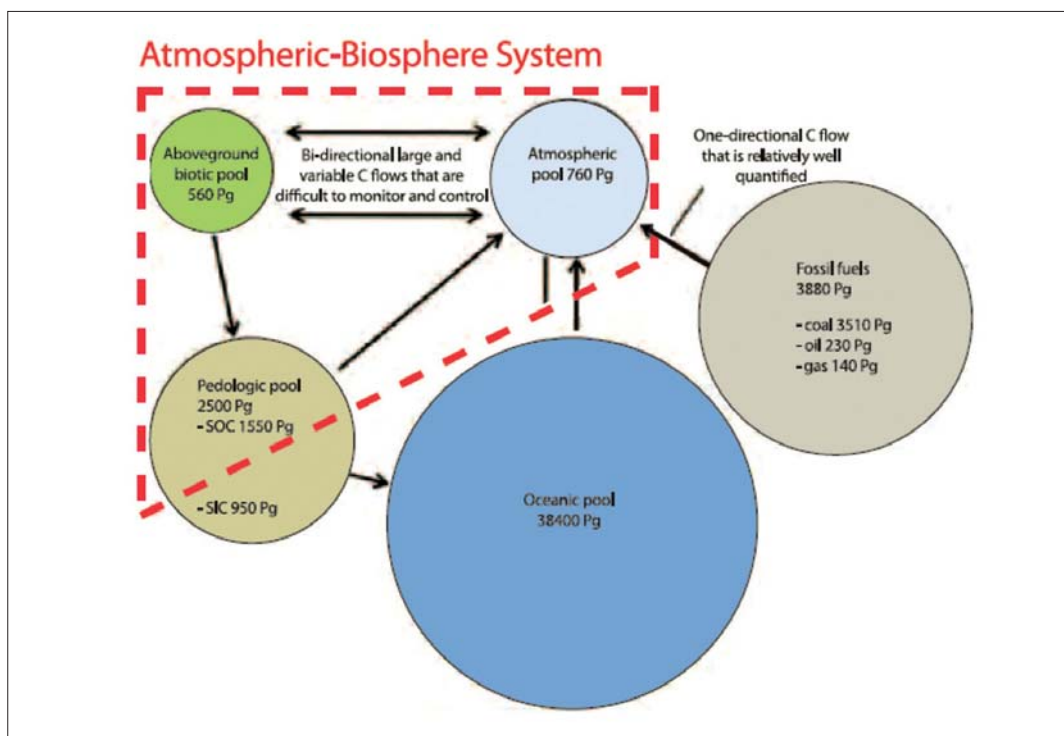
industrializzati. Tale valore non sembra ulteriormente comprimibile. Se il sistema non vuole collassare, tale “consumo di base” sembrerebbe indispensabile per garantire al sistema di traslare gradualmente verso nuovi modelli di sviluppo, modelli che, ragionevolmente, richiedono un “nuovo PIL” cioè un indicatore diverso in grado di rispecchiare una diversa correlazione tra sviluppo, PIL e consumo di fonti fossili.

SPUNTI CONCLUSIVI

E’ sempre opportuno ricordare che il “tema CLIMA” presenta numerosi elementi di criticità [6]. Ad esempio:

- esistono incertezze sulla qualità dei DATI delle emissioni di gas serra specie per le economie diverse dai paesi industrializzati;
- esistono incertezze sulle proiezioni fatte da modelli sempre più sofisticati, potenti e veloci, messi a punto sulla base di DATI di PARTENZA la cui accuratezza e omogeneità a livello globale lasciano molto a desiderare;
- esistono serie difficoltà nel mettere a punto (e verificare la bontà) algoritmi in grado di quantificare gli input, gli output e l’accumulo in atmosfera del ciclo del carbonio legati all’interazione tra atmosfera, superficie terrestre, terra, oceani (Figura 4) (compreso, per inciso, il contributo - diretto/indiretto - del rilascio/assorbimento del Carbonio da parte del suolo).

Figura 4
Dinamica dei flussi di carbonio tra i 5 principali “serbatoi”. Secondo la figura, il sistema atmosfera-biosfera è caratterizzato da ampi flussi bidirezionali di C di intensità fortemente variabile di anno in anno, difficile da quantificare e probabilmente influenzati dai cambiamenti climatici ma con meccanismi ancora non ben compresi. Grazie allo scambio bidirezionale, il C dell’atmosfera può essere riallocato nella biosfera. Ciò non avverrebbe per il C di fonte fossile a causa dell’interazione unidirezionale col sistema atmosfera-biosfera.



Fonte: *Bioenergy, Land Use Change and Climate Change Mitigation Background Technical Report, Pag 9 - IEA Bioenergy:ExCo:2011:04*
<http://www.google.it/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CDIQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.ieabioenergy.com%2FDownLoad.aspx%3FDocId%3D6928&ei=y6fyUJefCMPetAbPIY-GoBQ&usg=AFQjCNGUYn6aATGdiBJ2SXn97hcwYJ884g&bvm=bv.1357700187,d.Yms&cad=rja>

Di fatto, il **contributo delle fonti fossili alla CO₂ immessa in atmosfera** è stato l’unico dato relativamente **semplice da calcolare** e, dunque, facile da impugnare (poiché - a differenza degli altri parametri sopra elencati - richiede essenzialmente la conoscenza di “dati reali” cioè direttamente reperibili poiché legati al consumo dei combustibili fossili). Ma merita attenzione anche la considerazione che l’attività di ricerca che IPCC ha focalizzato attorno al CLIMA ha - di fatto - catalizzato la discussione e arricchito incredibilmente conoscenze e la visione multidisciplinare sulle attività antropiche e sul loro impatto

(GHG comprese) in tutti i settori macroeconomici oltre che ambientali. Dunque, a quasi 40 anni dalla lungimirante visione di base tracciata da "Oltre l'età dello spreco" [7, 8], le conoscenze sul sistema UOMO-AMBIENTE-RISORSE sono assai più dettagliate. Ed è cresciuta la consapevolezza che - al di là di qualsivoglia considerazione sulle criticità sopra evidenziate in tema di clima - la disponibilità delle risorse NON E' INFINITA. Dunque non sembra più avere molto senso a questo stadio accapigliarsi per rivendicare *pesi equi di riduzione delle emissioni* sulla base delle diverse responsabilità storiche dei singoli paesi. Da un punto di vista razionale, è infatti evidente che la sopravvivenza del villaggio globale non può più riguardare solo i paesi industrializzati: a fronte dei dati emmissione complessivi e dell'incremento relativo registrato (Figura 5), Cina e - in misura minore India - (non tenute all'atto della firma di KYOTO - e ancor oggi - fortemente contrarie ad azioni di contenimento delle emissioni) - non possono non prenderne atto. Il mondo dell'economia globale segue - di fatto - il *principio dei vasi comunicanti* [9].

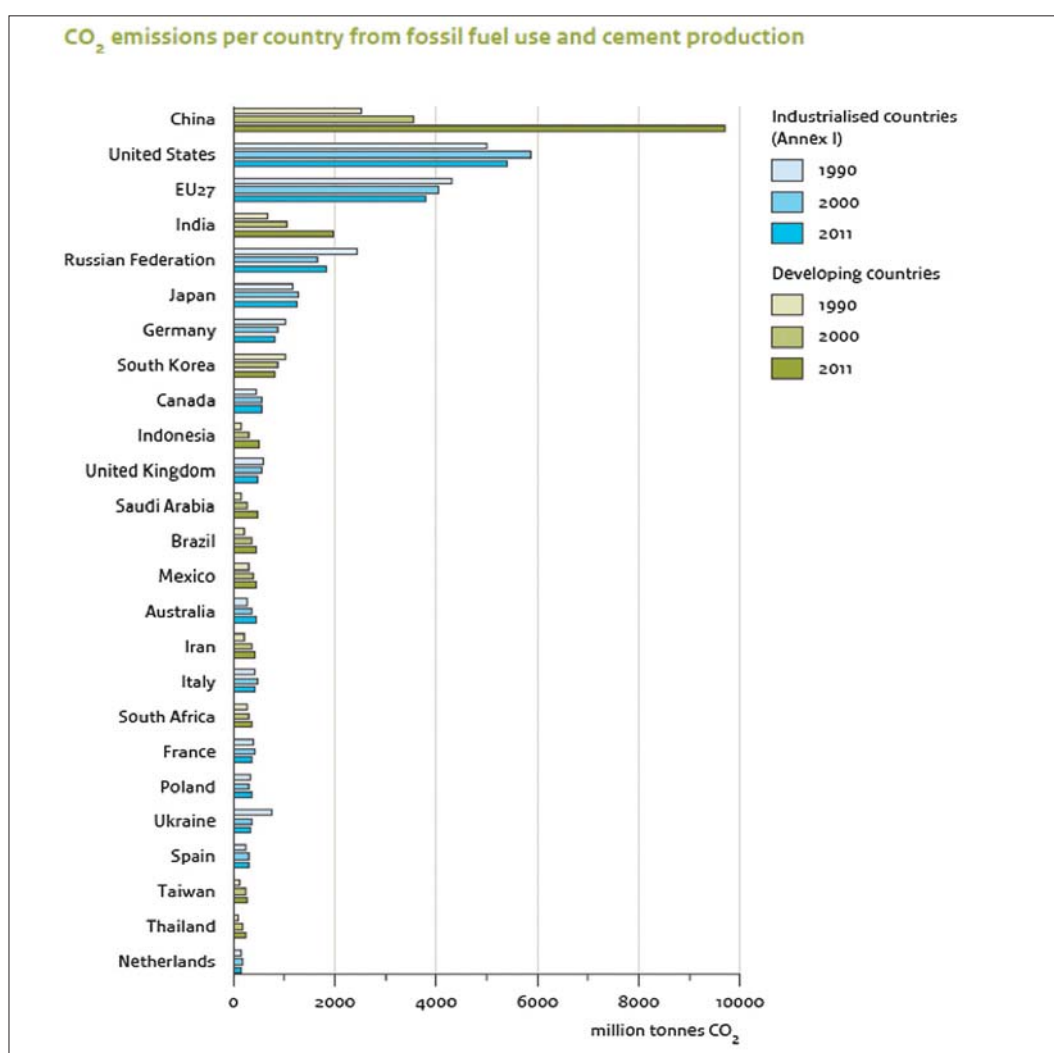


Figura 5

Fonte: Trends in global CO₂ emissions; 2012 Report - PBL Netherlands Environmental Assessment Agency - The Hague/Bilthoven, 2012
www.pbl.nl/en or edgar.jrc.ec.europa.eu

Come suggerisce il grafico di Figura 3, i paesi opulenti stanno rapidamente perdendo parte della loro opulenza mentre i paesi emergenti (alcuni) stanno - ancor più rapidamente - innalzando il proprio standard di benessere (e relativi consumi energetici) - con ripercussioni che impattano a livello globale su tutte le grandezze economiche, sociali e ambientali del sistema.

E, visto che i paesi opulenti sembrano assai prossimi al punto di non ritorno e i principali paesi “*ex-in via di sviluppo*” sono prossimi a consumi individuali (naturalmente medi) simili a quelli dei paesi industrializzati, la sopravvivenza del villaggio globale implica una profonda rivisitazione del sistema nel suo complesso da parte di tutti i paesi per individuare nuovi modelli di sviluppo per condividere - senza sprechi - ciò che rimane della “torta” puntando anzi su azioni e investimenti in grado di garantire un riassetto degli equilibri ambientali mondiali a salvaguardia delle prossime generazioni.

Alcuni paesi europei si stanno interrogando da tempo su come conciliare sostenibilità e globalizzazione e sui nuovi parametri per “misurare” la ricchezza e benessere [10]. Di fatto, il moltiplicarsi di iniziative a livello locale da parte di un mondo in crescita convinto di dover dare un contributo personale e responsabile alla **sostenibilità** significa puntare - di fatto - su benefici collettivi a lungo termine, ed è indice di un percorso spontaneo in atto verso nuove forme di economia e di modelli di sviluppo - che avrebbero - indirettamente - ripercussioni favorevoli sul contenimento delle emissioni.

Potrebbe essere questo il messaggio che l’Europa dovrebbe veicolare per riagganciare e rilanciare l’economia reale e la crescita invece di promuovere asetticamente una politica del clima di fatto bloccata (anche) a causa dell’attuale sistema negoziale che prevede il ricorso alla regola del consenso universale a fronte di un apparato burocratico diventato elefantiano come si evince dal numero di delegati arrivati a circa 17000 [11, 12], 9000 dei quali registrati [13].

BIBLIOGRAFIA

- [1] http://www.ssc.it/pdf/2012/La_rivista_dei_combustibili/Rivista_Combustibili_2_2012.pdf
- [2] <http://cop17insouthafrica.wordpress.com/2011/12/10/ny-times-climate-change-too-big-for-current-architecture/>
- [3] I dati elaborati nelle presente nota sono stati estratti dal *database IEA* - consultato nel dicembre 2012 al LINK:
www.iea.org/media/freepublications/2012/CO2Highlights2012.xls
I dati relativi alla CO₂ si riferiscono alla CO₂ prodotta dalla combustione di fonti fossili (Emissions from Fuel Combustion).
- [4] PIL espresso come = GDP PPP= *billion 2005 US dollars*; CO₂/PIL PPP= kg CO₂/US dollar (2005 prices)
- [5] Nel periodo pre-Kyoto ('70 e il '90) infatti, l’Italia – che già partiva dai valori più bassi di *intensità energetica finale del PIL* e di *intensità carbonica* rispetto ai principali Paesi europei – aveva registrato un’ulteriore flessione - consistente e documentabile (www.ssc.it/pdf/2006/SINTESI_KYOTO_%202006.pdf)
- [6] v. ad es. “Riduzione delle EMISSIONI antropiche/sviluppo SOSTENIBILE (PARTE II): GHG, AGRICOLTURA e INVENTARI delle EMISSIONI: criticità&incertezze” e letteratura citata (www.ssc.it/pdf/2011/ID125_GHG_SVIL_SOSTEN_AGRIC_Iiparte_TZ.pdf)
- [7] “Oltre l’età dello spreco”, Dennis GABOR, Umberto Colombo - Mondadori Milano 1976
- [8] “Sviluppo e Ambiente:una problematica globale”, Umberto Colombo, *La Termodinamica* Gennaio/Febbraio 2003, pag. 39
- [9] L’aggancio al principio dei “vasi comunicanti” si deve a Eugenio Scalfari: http://www.repubblica.it/economia/2010/07/25/news/la_vera_storia_del_caso_marchionne-5811628/index.html?ref=search
- [10] “Vigilia di RIO+20: Sostenibilità o globalizzazione?”_LINK:
www.ssc.it/pdf/2012/La_rivista_dei_combustibili/Rivista_Combustibili_2_2012.pdf
- [11] <http://www.theneweconomy.com/business/no-change-on-climate-change>
- [12] <http://www.cop18qatar.com/news>
- [13] <http://unfccc.int/resource/docs/2012/cop18/eng/inf02.pdf>

EN 14214:2012 – Biodiesel (FAME) per autotrazione: requisiti e metodi di prova

Davide Faedo

*ISS I- Divisione Stazione Sperimentale per i Combustibili
Viale A. De Gasperi 3, 20097 San Donato Milanese (MI)
faedo@ssc.it*

La norma EN 14214, che specifica i requisiti ed i metodi di prova del biodiesel da usare come combustibile puro o in miscela con il gasolio nei motori diesel, è stata sviluppata dal CEN alla fine degli anni '90 e pubblicata per la prima volta nel 2003. Nella norma il termine "biodiesel" non viene utilizzato, in quanto ci si riferisce specificatamente agli "esteri metilici di acidi grassi", o FAME (acronimo inglese), ovvero il biodiesel prodotto mediante l'utilizzo di metanolo nella reazione di transesterificazione.

L'Europa è il maggiore produttore e consumatore di biodiesel al mondo [1] e basa le proprie transazioni commerciali sulla norma EN 14214: nel 2010 la produzione è stata di circa 10 milioni di tonnellate. Se si considera che all'inizio degli anni 2000 la produzione era inferiore ad un milione di tonnellate la crescita del settore è stata notevole [2]. Lo sviluppo dell'industria del biodiesel è strettamente legato alle azioni legislative europee di contenimento dell'emissione di gas serra e di promozione della diversificazione delle fonti energetiche, in particolare la Direttiva 2003/30/CE, relativa alla promozione dell'uso dei biocarburanti o di altri carburanti rinnovabili nei trasporti, modificata dalla Direttiva 2009/28/CE, e dai mandati conferiti al CEN dalla Commissione Europea. L'ultimo in ordine di tempo relativo al FAME, il mandato M/394, ha promosso la revisione della specifica tecnica EN 590 (gasolio per motori diesel) per consentire la miscelazione del FAME fino al 10% in volume (B10): attualmente infatti la EN 590 prevede una miscelazione massima pari al 7% in volume. Recentemente tuttavia la Commissione UE ha notificato al CEN l'indicazione di avere due standard distinti, lasciando nella EN 590 il limite massimo del 7% in volume. E' necessario sottolineare come per l'industria motoristica europea lo sviluppo di motori compatibili con miscele aventi concentrazioni di FAME superiore al 7% non è una priorità: i costi previsti per adattare i veicoli sono infatti, al momento, troppo elevati.

Lo sviluppo dell'industria nazionale ed europea dei biocarburanti è attualmente frenato dalla crisi economica e dalla concorrenza dei prodotti extra-EU, ma è in attesa di un rilancio a seguito di provvedimenti legislativi che favoriscano la filiera nazionale e comunitaria. E' opportuno ricordare inoltre che, con il recepimento delle Direttive europee nella legislazione nazionale italiana, è previsto per chi immette in consumo benzina e gasolio un obbligo crescente di introdurre biocarburanti (al momento, in Italia, quasi esclusivamente biodiesel). La quota di immissione obbligatoria nel 2012 è stata del 4,5% su base energetica.

L'ultima revisione della norma EN 14214, iniziata nel 2009 e terminata alla fine del 2012, è stata necessaria per far fronte ad un numero crescente di problemi di campo, osservati in diversi paesi europei, relativi alla formazione di precipitati e quindi alla filtrabilità. Normalmente si ritiene che il limite del CFPP (temperatura limite di filtrabilità) nella EN 590 sia sufficiente per prevenire problemi legati all'abbassamento della temperatura nel breve periodo (tipicamente durante le notti invernali). Tuttavia possono insorgere problemi quando le basse temperature si protraggono per più giorni consecutivi. E' apparsa evidente da subito la correlazione tra i problemi di campo e l'aumento crescente della percentuale di biodiesel nel gasolio autotrazione. E' stato rilevato come in molti casi i precipitati non ven-

gono ridisciolti completamente con l'aumento della temperatura, e causano di conseguenza l'intasamento dei filtri del gasolio delle autovetture diesel. Questi precipitati vengono attribuiti a monogliceridi di acidi saturi (ad esempio quelli dell'estere metilico di palma), con eventuale effetto sinergico dovuto alla presenza di steril-glicosidi. I monogliceridi saturi sono normalmente presenti nel biodiesel (limite max 0,7% in massa) e di conseguenza nella miscela finita (EN 590).



A livello normativo il problema è stato affrontato da un lato cercando di sviluppare un metodo prestazionale, basato sulla filtrazione del prodotto finito, che fosse in grado di discriminare con una precisione accettabile un combustibile diesel con buone proprietà a freddo da uno che ne è privo, e dall'altro attraverso la misura diretta dei monogliceridi saturi. Al momento tali metodi sono ancora in fase di sviluppo. Come misura temporanea, e per rispondere adeguatamente ai problemi di campo occorsi, l'attuale revisione della EN 14214 ha reintrodotto i requisiti stagionali per

l'uso del biodiesel in miscela con il gasolio autotrazione. È stata aggiunta un'indicazione riguardante il tenore di monogliceridi saturi ritenuti accettabili alle diverse condizioni ambientali, derivante dall'esperienza di campo dei vari Paesi europei, unitamente ad una correlazione per stimare il contenuto approssimativo dei monogliceridi saturi basata sul punto di intorbidamento (EN 23015), sul contenuto di acidi grassi saturi (derivato dalla EN 14103) e sul contenuto di monogliceridi (EN 14105). Il modello si basa sul presupposto che gli esteri di acidi grassi saturi, gli acidi grassi saturi e i monogliceridi saturi siano presenti nelle stesse proporzioni. La norma distingue tra l'utilizzo alla concentrazione del 100% (B100) come combustibile per motori diesel e per l'uso in miscela con gasolio autotrazione. Si è introdotta quindi una nuova tabella (prospetto 3) contenente le gradazioni stagionali da fissare a livello nazionale: i singoli Paesi devono indicare, in un'appendice della norma, appropriate classi climatiche basate sul punto di intorbidamento (*cloud point*), sulla temperatura limite di filtrabilità e sul contenuto di monogliceridi totale. L'intento è di controllare il livello massimo di monogliceridi saturi nel FAME e di conseguenza nel gasolio per autotrazione a specifica EN 590.

Un'ulteriore modifica tecnica significativa rispetto alla precedente edizione è stata l'estensione ai combustibili distillati per riscaldamento. Si è ritenuto infatti che, essendoci una sola qualità di FAME nel mercato europeo, non era più necessaria la specifica relativa a impianti di riscaldamento (EN 14213), che è stata dunque soppressa e integrata nella EN 14214.

Nella prospettiva di miscelazione del FAME nel gasolio autotrazione fino ad un contenuto massimo del 10% in volume sono stati inaspriti nella norma aggiornata alcuni requisiti: il contenuto di monogliceridi massimo (per i motivi discussi sopra), e la stabilità ossidativa. Quest'ultima è una misura dell'influenza dell'aria ambiente sul biodiesel. Infatti, a causa della sua composizione chimica, il FAME è soggetto a degradazione ossidativa. Il limite (che è passato da 6 h ad 8 h) può essere rispettato attraverso l'uso di antiossidanti. Questi possono essere presenti normalmente nel FAME se il processo di produzione non comporta una fase di distillazione, che ha come effetto negativo la loro rimozione. L'aggiunta di antiossidanti sintetici è comunque una pratica comune per aumentare la stabilità ossidativa.

RIFERIMENTI

- [1] BP Statistical Review of World Energy - June 2012, bp.com/statisticalreview
- [2] *European Biodiesel Board*, ebb-eu.org

Analisi mediante la tecnologia NMR (Nuclear Magnetic Resonance)

Overview della tecnologia, vantaggi e applicazioni in Raffineria

Giuseppe Maurizio Nicosia

Raffineria ISAB

Strada Statale 114 (km 146), 96010 Priolo Gargallo (SR)

mnicosia@isab.com

RIASSUNTO

La forte competizione presente nell'industria di processo, in particolare in quella della raffinazione del greggio, induce gli operatori del settore a ricercare soluzioni alternative che possano utilizzare al massimo gli impianti sui quali operano. La tecnica NMR, si pone in primo piano nell'offrire soluzioni analitiche economicamente vantaggiose, sia nel campo dei laboratori d'analisi, sia come tecnica *on-line* nelle applicazioni impiantistiche su scala industriale.

La tecnica è stata sviluppata a partire dal 1950 da un gruppo di ricerca dell'Università di Stanford e del MIT negli Stati Uniti. Prese origine dagli studi effettuati sulla tecnologia radar sviluppata durante la seconda guerra mondiale, che costituisce molti degli attuali aspetti elettronici presenti in un spettrometro NMR. Negli ultimi cinquant'anni la tecnica si è sviluppata primariamente nel campo della spettroscopia applicata ai composti organici, per analizzare e determinare la struttura dettagliata dei composti sintetizzati. Oggi, grazie all'uso della chemiometria, trova diffusione in diversi settori produttivi industriali, soprattutto in quello della raffinazione, nell'analisi delle proprietà chimico-fisiche dei grezzi e prodotti petroliferi.

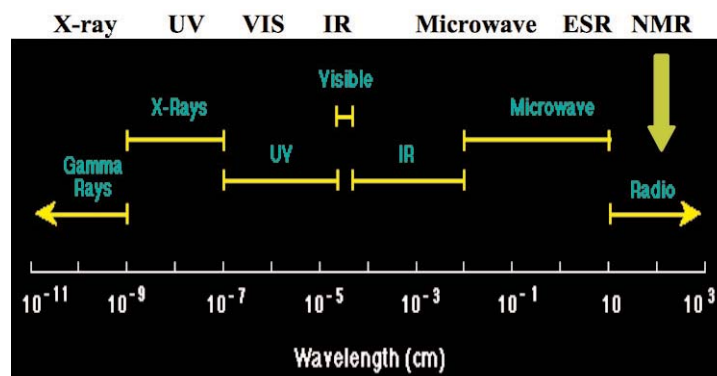
CENNI SUL PRINCIPIO DI SPETTROSCOPIA NMR

La spettroscopia NMR si basa sull'assorbimento da parte del campione dell'energia associata ad una radiazione elettromagnetica della frequenza opportuna. In adatte condizioni, infatti, una molecola immersa in un campo magnetico può assorbire radiazioni elettromagnetiche nella regione delle radiofrequenze (Figura 1) e tale assorbimento è determinato dalla **presenza di nuclei magneticamente attivi** nella molecola (ossia dotati di una proprietà detta *spin*), come ad esempio ^1H , ^{13}C , ^{19}F , e ^{31}P .

La spettroscopia ^1H -NMR è una eccellente tecnica per l'analisi di idrocarburi.

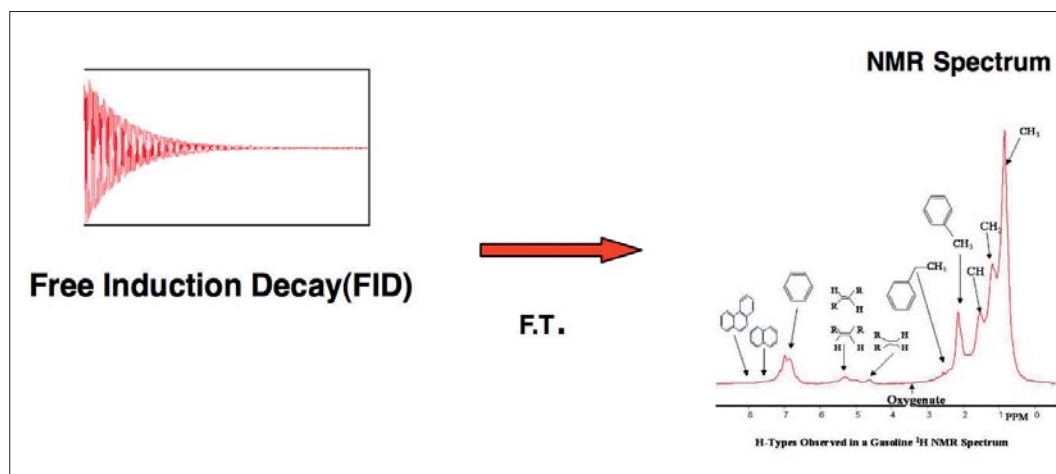
Poiché il nucleo atomico è carico, ed ogni carica in movimento genera un campo magnetico, ogni nucleo dotato di *spin* si comporterà come un piccolo magnete, dotato quindi di un momento magnetico M . In pratica, il sistema viene sottoposto ad un breve e intenso impulso (4-20 μs) di energia alla opportuna radiofrequenza. Una volta perturbato, il sistema

Figura 1
Spectroscopy
Analytical
Technologies



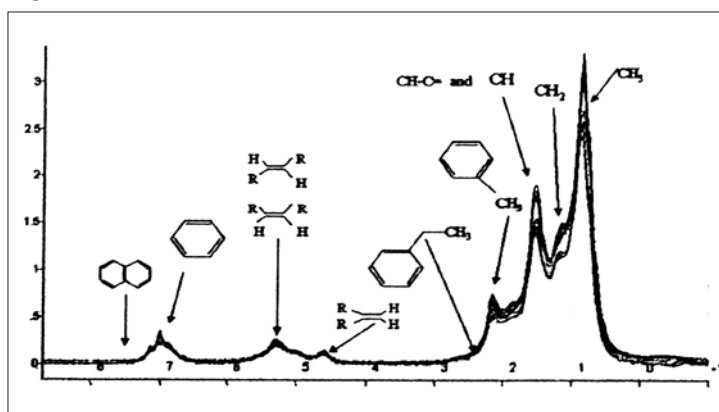
tende a tornare all'equilibrio al termine dell'impulso. L'oscillazione di M subito dopo l'impulso genera un campo magnetico fluttuante che dà luogo ad una corrente in una spira. Tale corrente indotta costituisce il segnale NMR. Nella condizione sopra descritta, per spettri NMR ottenuti allo stato liquido, il segnale NMR decade in maniera esponenziale nel tempo. Il segnale in uscita è un interferogramma chiamato *FID* (*Free Induction Decay*). La FID rappresenta il segnale NMR nel dominio dei tempi e per convertirlo in un segnale più facilmente comprensibile nel dominio delle frequenze si utilizza un operatore matematico chiamato "Trasformata di Fourier (FT)" (Figura 2).

Figura 2



Un grezzo petrolifero è una miscela molto complessa, nella quale sono presenti un gran numero di composti e lo spettro protonico presenta righe larghe, dovute alla sovrapposizione dei segnali di ogni componente che risuona a frequenze molto prossime. Infatti, è possibile individuare intervalli spettrali ed assegnarli a componenti tipiche di miscele idrocarburiche come mostrato in (Figura 3).

Figura 3



Campioni della stessa natura (ad esempio benzine) che presentano differenti proprietà chimico-fisiche (ad esempio, RON, MON, densità, ecc) danno origine a spettri di poco differenti ma distinguibili in una analisi chemiometrica (vedi punto 2); la misura quantitativa della/e proprietà di un campione non noto ma che fa parte della stessa tipologia di quelli analizzati è assicurata mediante l'applicazione di modelli di calibrazione chemiometrici che fanno uso di tutte le informazioni dirette e latenti contenute nell'insieme dei dati spettrali.

TECNICHE CHEMIOMETRICHE

La chemiometria consente un approccio di tipo multivariato al sistema da studiare ed offre la possibilità di estrarre la massima informazione da qualunque insieme di dati, indipendentemente dal livello di complicatezza, tenendo conto di tutte le variabili in gioco.

I metodi di **regressione multivariata** sono impiegati per effettuare predizioni quantitative relativamente ad una o più proprietà del sistema in oggetto. Il loro scopo è di trovare la migliore relazione tra un insieme di variabili che descrive gli oggetti studiati (spettri) ed un insieme di risposte misurate degli stessi oggetti (proprietà da misurare). In particolare, nelle applicazioni di spettroscopia NMR ma anche nella spettroscopia NIR, si effettua una

correlazione multivariata fra le proprietà chimico-fisiche misurate dagli spettri con le proprietà in esame (ad esempio le varie rese delle frazioni raccolte durante la distillazione TBP – *True Boiling Point* - di un greggio).

Nel caso specifico il modello di regressione risultante è rappresentato in Figura 4.

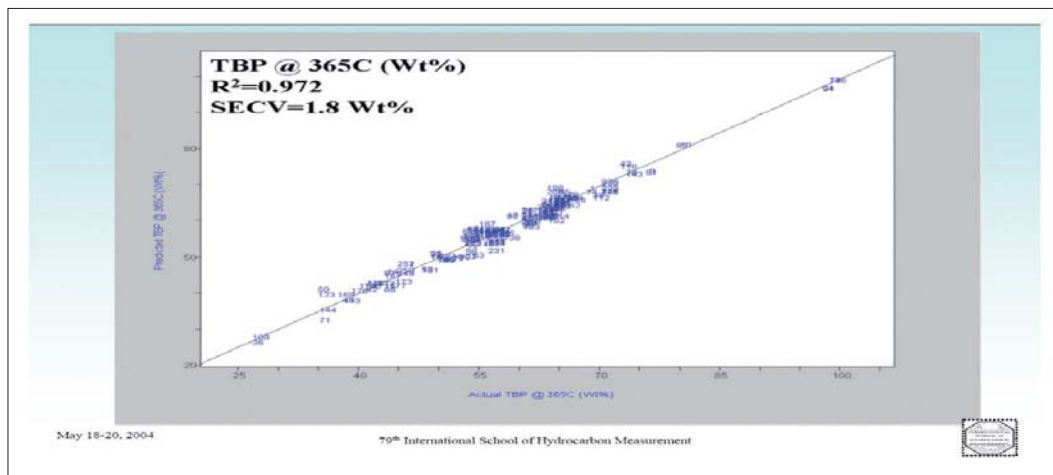


Figura 4

APPLICAZIONI IN RAFFINERIA: MRA

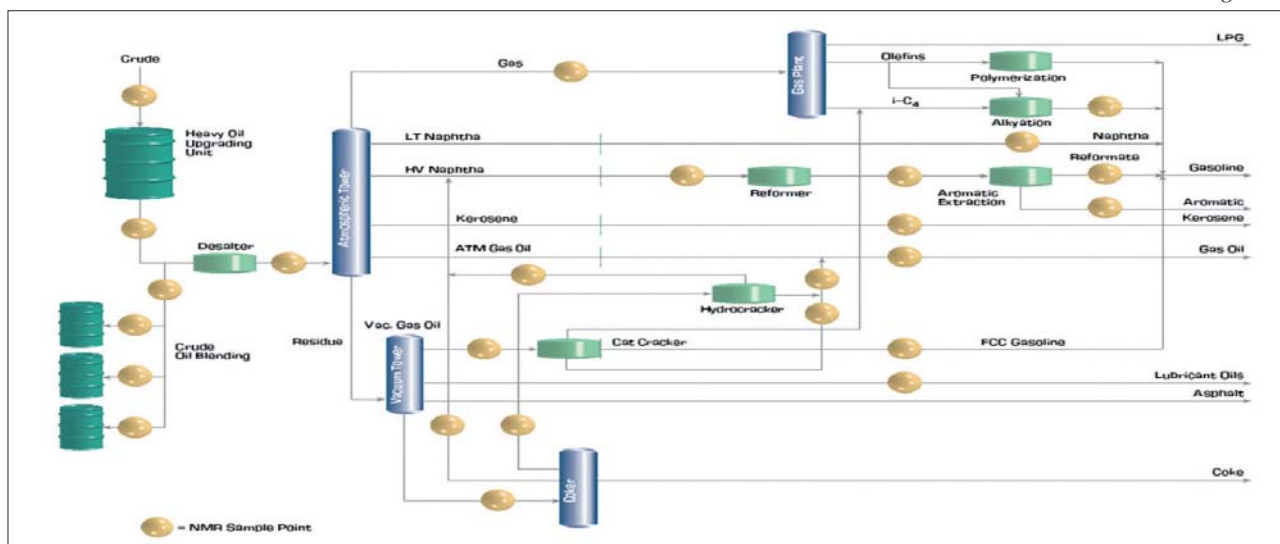
L'applicazione della spettroscopia NMR nell'analisi di idrocarburi trova particolare impiego nel ciclo della raffinazione del greggio per la valutazione quantitativa di importanti proprietà peculiari della materia prima e dei prodotti semilavorati e finiti, come ad esempio la densità, il contenuto in zolfo e le rese in peso delle frazioni che compongono il greggio. Quest'ultime sono normalmente ottenute in laboratorio mediante la citata distillazione TBP (metodi ASTM D2892 e D5236) con procedure che richiedono uso di strumentazione complessa, costosa e lunghi tempi di esecuzione.

L'applicazione fa uso di particolari analizzatori NMR (MRA – *Magnetic Resonance Analyser*), installabili in laboratorio e lungo la linea di processo.

Un esempio di applicazione in laboratorio è rappresentato dal controllo delle discariche di greggio in termini di contenuto in zolfo, densità e rese percentuali delle varie frazioni petrolifere in esso contenute. Questo approccio si rivela uno strumento veloce e sufficientemente preciso ad ottenere un quadro analitico immediato fornendo così un rapida fonte di informazioni, altamente pregiudizievole per la programmazione del ciclo produttivo.

Ancora più vantaggiosa risulta l'installazione in campo. Infatti, grazie al fatto che la stru-

Figura 5



mentazione dal punto di vista hardware è molto robusta (assenza di parti ottiche delicate e ridotta manutenzione per mancanza di parti in movimento) gli MRA possono essere installati sulla linea di alimentazione del greggio, sulle linee dei prodotti semilavorati (gasolio, benzina, kerosene) nonché sulle linee di miscelazione per il monitoraggio continuo della qualità analitica del prodotto finito in preparazione.

La Figura 5 mostra un esempio esteso di applicazione

In particolare, per quanto concerne la CDU (*Crude Distillation Unit: Topping*, Figura 5), gli effetti del controllo costante e veloce della qualità dell'alimentazione (costituita spesso da miscele di grezzi), ad esempio in termini di conoscenza delle quantità delle varie frazioni petrolifere che la compongono, determinano l'ottimizzazione in tempo reale dei *cut points* delle frazioni (benzina, gasolio, kerosene ecc.), la riduzione del rischio di ottenere semilavorati fuori specifica (conoscendo in tempo reale le proprietà analitiche critiche del semilavorato), la massimizzazione delle portate e l'ottimizzazione dei consumi energetici.

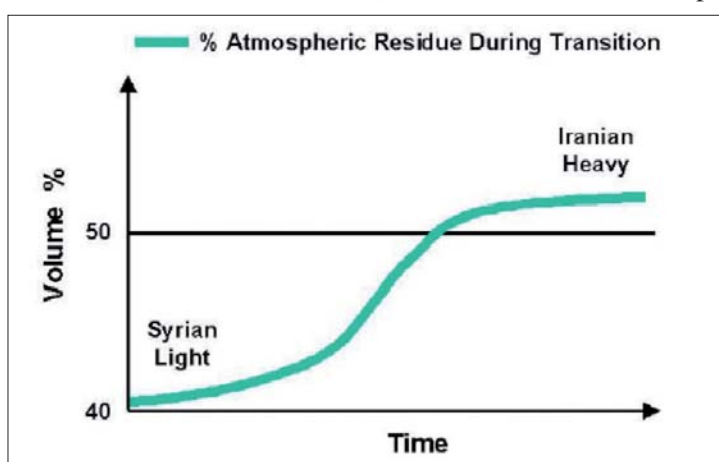


Figura 6

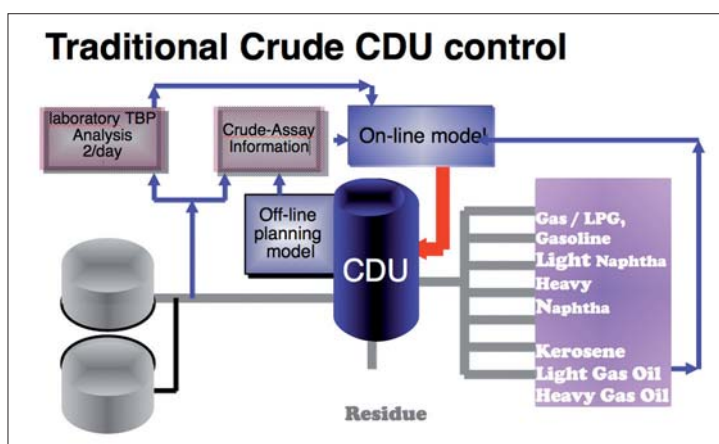
In Figura 6 è riportato un esempio di come la variazione nella composizione della carica può indurre a condizioni di disturbo, determinate dal mancato mantenimento dell'ottimizzazione dello *slate*, da cui derivano significative penalità economiche. Una risposta in tempo reale sulla curva di distillazione TBP permetterebbe di operare immediati cambi sullo *slate* al fine di mantenere costante l'ottimizzazione delle rese programmate.

L'ottimizzazione avviene tramite un processo ciclico che parte dall'acquisizione dei valori analitici trasmessi dall'MRA e dai parametri

economici inseriti a sistema, calcola i *set points* migliori per la massimizzazione economica del processo e li invia come input ai controllori delle unità operative che automaticamente governano la strumentazione di supporto (pompe, valvole, regolatori di pressione, di temperatura, ecc.). Per rendersi conto del notevole vantaggio che offre un sistema MRA, consideriamo ciò che tradizionalmente avviene nel controllo del processo.

In laboratorio la verifica delle rese delle frazioni petrolifere di uno *slate* di alimentazione al Topping è assicurato da una prova di distillazione TBP su un campione prelevato appositamente dalla linea di alimentazione. Come già detto è una procedura complessa e piuttosto lenta (richiede almeno 2 giorni) e nel fornire le informazioni e quindi potrebbe generare una disottimizzazione in produzione (Figura 7).

Figura 7



Spesso si opera con dati di letteratura provenienti da informazioni di *Crude Assay*, ma questi forniscono solo una base teorica che, se pur sufficientemente attendibile, spesso non è rappresentativa della reale composizione del greggio né tantomeno della complessa alimentazione al Topping in quanto la miscela di grezzi proviene da stoccaggi che possono risentire di stratificazione, compatibilità ed altri fattori che determinano una diversa distribuzione delle rese delle frazioni rispetto a quello atteso teoricamente. Bisogna peraltro osservare che i *Crude Assay* possono essere vecchi e non rappresentativi delle recenti produzioni o addirittura mancanti, quando si trat-

ta di grezzi provenienti da nuovi pozzi petroliferi.

L'uso di MRA, unitamente ad un sistema RTO (*Real Time Optimization*) (Figura 8) permette un rapida, efficiente e rappresentativa informazioni sulle rese dello *slate* di alimentazione e sulle proprietà analitiche qualitative chimico-fisiche dei prodotti semilavorati, permettendo un immediato controllo delle variabili di processo al fine di mantenerlo in condizioni economiche ottimali, anche in presenza di rapidi cambi di alimentazione.

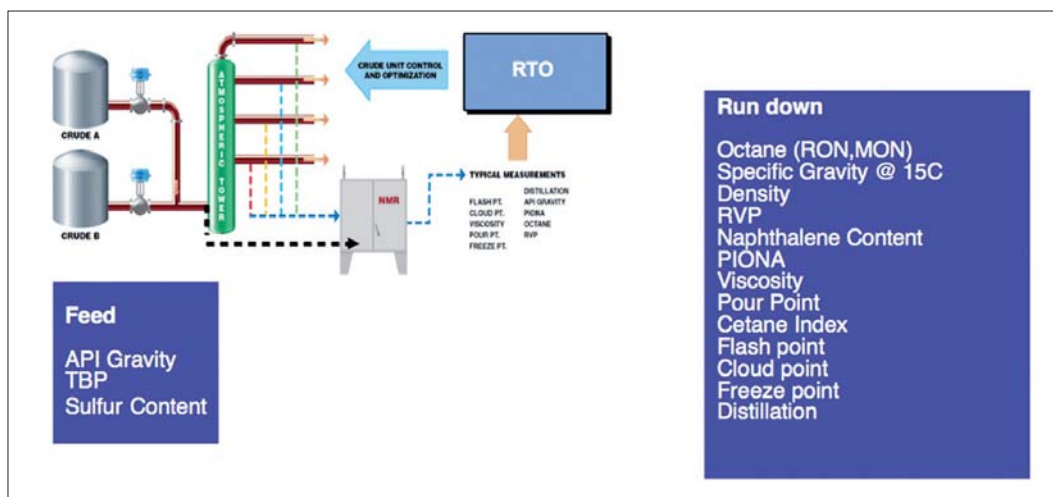


Figura 8 - RTO (acronimo di “Real Time Optimization”) è un algoritmo complesso che utilizzato come applicativo informatico agisce direttamente sui parametri di processo che sovrintendono alle unità operative della raffineria. Esso si “nutre” delle informazioni provenienti dal campo e di quelle indispensabili date dall’ MRA, che costantemente fornisce dati analitici sulla materia prima in lavorazione, sulla quantità e qualità dei semilavorati prodotti. Tali informazione retro-regolano la qualità della materia prima, così da adeguare l’RTO ad una nuova configurazione che permette la massimizzazione economica. Tale configurazione, trasferita automaticamente ai controllori automatici, determina l’ottimizzazione operativa.

CONCLUSIONI

L’applicazione MRA permette di ottenere, nel campo petrolifero, notevoli vantaggi, come ad esempio:

- riduzione del tempo di risposta dell’informazione analitica rispetto alla convenzionale analisi di laboratorio,
- analisi contemporanea di diverse proprietà chimico-fisiche di un campione con notevole riduzione dei tempi analitici e che permettono anche una rapida decisione da parte del management,
- le misure on-line sono pressoché in tempo reale e direttamente indirizzate ai sistemi di controllo (questo elimina la probabilità di errore durante l’imputazione dei dati di Laboratorio),
- per l’analisi on-line non sono richieste particolari condizionamenti del campione, come ad esempio la rimozione dell’acqua o trattamenti spinti,
- risposta spettrale lineare lungo tutto il campo,
- i modelli chemiometrici predittivi sono robusti ed i valori accuratamente estrapolati,
- l’analisi contemporanea di diverse proprietà evita onerosi investimenti per analizzatori dedicati,
- minima richiesta di manutenzione grazie all’assenza di parti in movimento.

Tutto questo rende un sistema MRA estremamente vantaggioso, anche rispetto ad altre tecnologie come ad esempio NIR, Mid-IR ed FTIR, e determina di fatto una rapida e diffusa applicazione nelle moderne raffineria, al fine di ottenere non solo tangibili vantaggi economici ma anche un supporto valido, sicuro e moderno per la gestione e per il controllo del processo.

Le Prove Interlaboratorio: qualche informazione in più*

Tiziana Zerlia

ISSI - Divisione Stazione Sperimentale per i Combustibili
Viale A. De Gasperi 3, 20097 San Donato Milanese (MI)
zerlia@ssc.it

A COSA SERVONO LE PROVE INTERLABORATORIO (PROFICIENCY TESTING)?

Un programma di “prove interlaboratorio” consente di valutare in termini oggettivi (statisticamente significativi) la qualità dei risultati delle analisi che un laboratorio è in grado di fornire. E’ dunque un **indice del grado di competenza e professionalità** del laboratorio medesimo (rispetto alle prove prese in esame nel programma).

COSA PREVEDE UN PROGRAMMA DI PROVE INTERLABORATORIO?

L’organizzazione delle Prove Interlaboratorio comporta la **distribuzione periodica di prodotti** ai Laboratori di analisi che aderiscono al circuito (su base volontaria).

Nel caso delle “**Prove Interlaboratorio Prodotti Petroliferi**”, nel 2010 sono stati presi ad esempio in esame campioni di: **benzina, petrolio avio, gasolio trazione, gasolio riscaldamento, olio combustibile denso, bitume, GPL (Gas di petrolio liquefatto), bio-diesel**. Campioni di tali prodotti sono stati distribuiti ai Laboratori che hanno aderito all’iniziativa (Laboratori Partecipanti). Sui campioni ricevuti, i Laboratori Partecipanti eseguono una serie di **prove analitiche secondo metodi standardizzati**.

I **risultati delle prove analitiche** ottenuti da ciascun laboratorio vengono successivamente esaminati **confrontandoli con l’impiego di opportuni test statistici** (con garanzia di riservatezza). I risultati complessivi del confronto vengono infine discussi tra i Laboratori Partecipanti e gli organizzatori in **riunioni dedicate**.

QUALI SONO I VANTAGGI?

Sulla base dei risultati ottenuti, ciascun Laboratorio è in grado di:

- verificare le proprie capacità nell’esecuzione di prove specifiche;
- identificare eventuali criticità (tramite gli andamenti dei test statistici);
- apportare azioni correttive migliorando le prestazioni.

IL RISULTATO FINALE

Nel caso delle “**Prove Interlaboratorio Prodotti Petroliferi**” - grazie alla rappresentatività dei Laboratori Partecipanti - il circuito costituisce uno dei **momenti più significativi per la filiera nazionale dei prodotti petroliferi**.

Si confrontano infatti i **soggetti più rappresentativi della filiera**:

produzione (compagnie petrolifere e laboratori di raffinerie), **laboratori privati di analisi, soggetti preposti al controllo** (agenzie dogane), **normazione tecnica** (UNICHIM, CUNA), **centri di ricerca e sviluppo**

a garanzia della qualità del prodotto nell’interesse del mercato e dei consumatori.

Prove Interlaboratorio Prodotti Petroliferi

L’attività organizzativa e di elaborazione statistica dei risultati fa capo da circa **20 anni (1992)** alla **STAZIONE SPERIMENTALE per i COMBUSTIBILI (SSC)** sotto l’egida di **UNICHIM**.

Le relazioni presentate nel corso delle **RIUNIONI PLENARIE** degli ultimi anni sono disponibili su **www.ssc.it** nella **SEZIONE Documentazione OnLine**.

* Articolo pubblicato online su www.ssc.it (21 aprile 2011)

www.ssc.it/pdf/2011/ID139_Prove_interlab_Prodotti_petroliiferi_BIO_SSC_TZ.pdf

Emissioni di nanoparticolato da fonti mobili e fisse

Simone Casadei, Francesca Hugony

ISSI - Divisione Stazione Sperimentale per i Combustibili
Viale A. De Gasperi 3, 20097 San Donato Milanese (MI)
casadei@ssc.it

RIASSUNTO

Si riporta una selezione e sintesi dei risultati di alcune ricerche presentate in occasione del XVI ETH Conference sulle Combustion Generated Nanoparticles, tenutosi presso l'Università ETH di Zurigo dal 24 al 27 giugno 2012.

Le presentazioni sono state selezionate e riassunte in funzione del loro interesse e della loro attualità nel contesto delle emissioni di nanoparticolato da motori a combustione interna e da sorgenti fisse di combustione.

Nanoparticle mobile and stack emissions

A selection and synthesis of the results of some researches presented during the XVI ETH Conference on Combustion Generated Nanoparticles (ETH University, Zurich, 24th-27th June 2012) is reported.

The presentations were selected and summarized depending on their interest and their actuality in the context of nanoparticles emissions by internal combustion engines and by stack combustion sources.

Presso l'Università di Bayreuth è stata indagata l'influenza dei parametri operativi del motore diesel sulle proprietà chimicofisiche del *soot* emesso, a loro volta importanti per l'ottimizzazione del processo catalitico sulla linea di scarico del veicolo, per l'impatto ambientale e per i processi di trasformazione atmosferica cui sono soggette le particelle una volta emesse, e per gli effetti di queste sulla salute umana [1].

Le indagini sono state realizzate con l'ausilio di strumentazione all'avanguardia studiando i processi all'interno del cilindro del motore tramite fluorescenza indotta da laser exciplex, spettroscopia HS e dispersione Mie, le emissioni tramite analisi TGA-BET, l'uso di microscopia HR-TEM e dello strumento SMPS. I ricercatori hanno concluso che l'incremento della pressione nel cilindro e della pressione di iniezione portano ad una riduzione del diametro medio delle particelle, della massa di particolato che si genera in camera di combustione e del numero di particelle, una decrescita del diametro degli agglomerati di *soot* e della loro dimensione frattale.

La pressione all'interno del cilindro ha una correlazione più forte, rispetto alla pressione di iniezione, con gli effetti sull'ottimizzazione della combustione e sulla riduzione delle emissioni.

I ricercatori svolgeranno ulteriori studi con l'ausilio delle tecniche TGA-FTIR-MS, implementando studi di correlazione statistica tra i parametri operativi, di combustione ed emissivi, sperimentando l'utilizzo anche di combustibili ossigenati.

L'utilizzo della microscopia elettronica a scansione (SEM) è sempre più diffuso sia per l'analisi dei materiali e delle prestazioni dei dispositivi antinquinamento sia per la caratte-

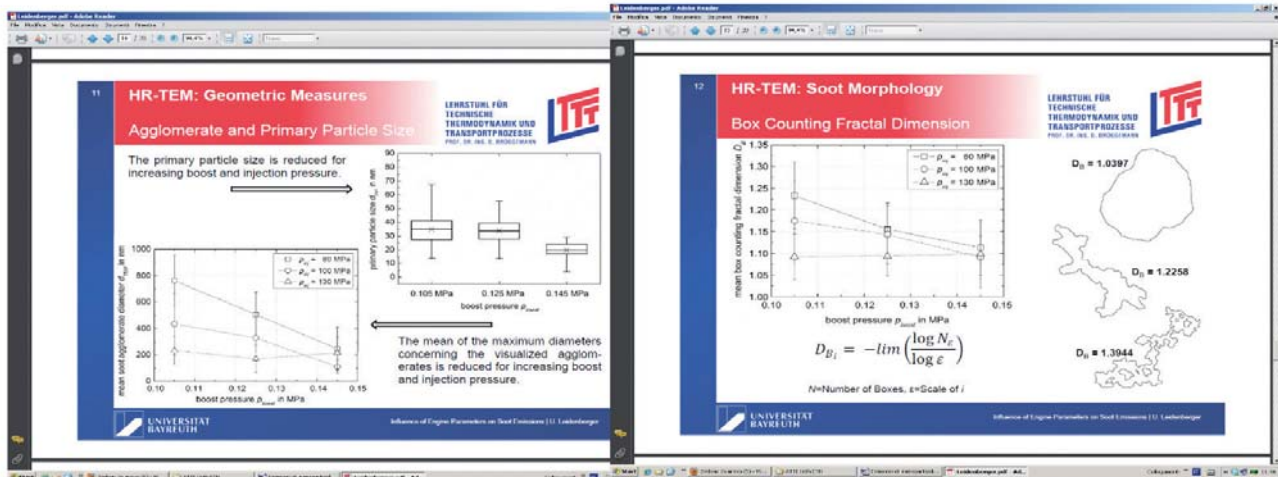


Figura 1
 Variazione del diametro delle particelle (a sinistra) e della loro dimensione frattale (a destra) in funzione della pressione all'interno del cilindro e della pressione di iniezione del gasolio in camera di combustione (Leidenberger) [1]

rizzazione chimica e morfologica delle particelle per studiarne in modo completo i potenziali impatti sulla salute umana. L'Università di Cambridge ha studiato le modalità di progressivo intasamento dei pori di un filtro antiparticolato (DPF) in funzionamento, producendo dati utili all'ottimizzazione della gestione dello stesso e della sua correlazione con i parametri operativi motoristici [2]. Ad esempio, minimizzare la deposizione delle particelle sulle pareti del filtro prima della formazione della *soot cake* può determinare un significativo vantaggio sull'operatività del motore in termini di riduzione delle perdite di carico. Le dimensioni della *soot cake* in fasi successive di accumulo su pareti di un filtro antiparticolato e su microfori realizzati ad hoc su una lamina di tungsteno (Figura 2) sono state misurate utilizzando le immagini SEM e sono stati determinati valori di permeabilità dei depositi di particolato. I valori provvisori ottenuti indicano che la permeabilità diminuisce al progressivo richiudersi dello strato di particolato (con evoluzione e forma toroidale) per la deposizione di particelle incidenti non solo sulla superficie della *soot cake* ma direttamente in profondità della stessa.

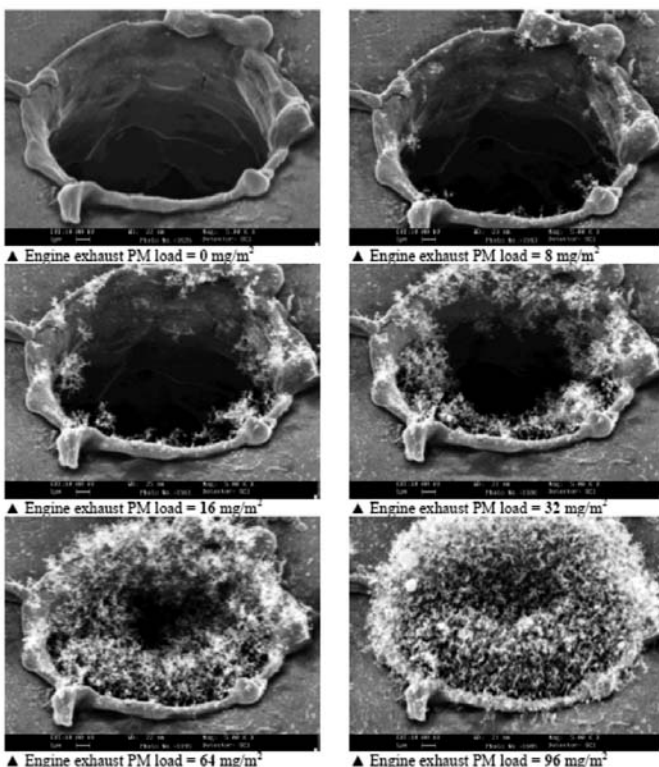


Figura 2 - Progressiva formazione della *soot cake* su un microforo su lamina di tungsteno (Payne) [2]

L'università Statale di Mosca ha studiato la composizione elementare e morfologica di circa 500 particelle emesse allo scarico di un'autovettura diesel mediante la microscopia elettronica accoppiata con la dispersione energetica a raggi X (EDX) (Figura 3) [3]. Tecniche di combinazione gerarchica dei Cluster (HCA) e non gerarchica (NHCA) sono state applicate per separare le singole particelle in gruppi di simile morfologia e composizione chimica utilizzando un software dedicato. La struttura chimica di massa e il contenuto di ioni sono stati rispettivamente analizzati mediante trasformata di Fourier (FTIR) e spettroscopia con elettroforesi capillare. In un laboratorio dotato di banco a rulli e sistema CVS sono state campionate le emissioni di particolato allo scarico di un'autovettura diesel alimentata con una miscela B0 con due olii lubrificanti a basso e ad alto contenuto di ceneri solfatate, fosforo e zolfo (SAPS) e una miscela B20 (20% vol/vol di biodiesel in gasolio) con un olio lubrificante ad elevato SAPS (Figura 4).

Diverse colture cellulari polmonari umane sono state esposte alle emissioni di particolato dell'au-

tovetture associate alle varie combinazioni di combustibili e olii lubrificanti utilizzati per alimentare l'autovettura test. La caratterizzazione a livello microscopico delle particelle ha rivelato una composizione multi-componente delle stesse: con l'alimentazione a B0, aggregati di *soot*, ossidi metallici (incrementati in corrispondenza dell'uso dell'olio a elevato contenuto di SAPS) e sali; con l'alimentazione a B20 le stesse specie con, in aggiunta, impurità tipiche della combustione di biocombustibili quali Na, Cl e Si, Cl e K.

I risultati ottenuti nella risposta cellulare infiammatoria indicano deboli effetti delle differenze nella composizione del particolato emesso. Le differenze più significative sono legate, sia per le emissioni di particolato associate all'utilizzo della miscela B0 sia della miscela B20, all'uso dell'olio lubrificante ad elevato contenuto di SAPS per via delle particelle di ossidi metallici a questo associate. La chimica organica non gioca alcun ruolo nelle risposte pro-infiammatorie.

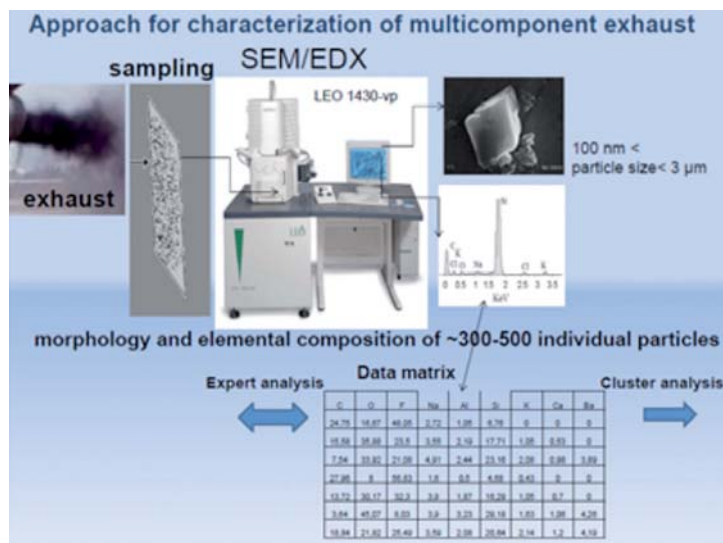


Figura 3
schema operativo
della tecnica di
analisi SEM/EDX
(Popovicheva) [3]

L'emissione della frazione carboniosa del particolato è solitamente associata alle emissioni allo scarico derivanti da mezzi di trasporto dotati di motori diesel. Tuttavia numerosi gruppi di ricerca stanno orientando i loro studi sulle emissioni di questo inquinante dagli scarichi di veicoli dotati di un motore alimentato a benzina. Il *National Research Council* canadese ha realizzato delle misure *near-road* e *on-road* in prossimità di un'autostrada con il traffico prevalentemente composto da autovetture a benzina [4]. Sono state usate due tecniche di misura, ponendone i risultati a confronto: l'incandescenza ad alta sensibilità indotta da laser (HS-LII) e la tecnica fotometrica. L'HS-LII prevede l'esposizione delle particelle campionate in aria ambiente ad un raggio di luce laser pulsata che determina un rapido riscaldamento appena al di sotto della temperatura di sublimazione del *soot* (4000 K): l'intensità assoluta di incandescenza viene misurata utilizzando ottiche e fotomoltiplicatori adeguati e successivamente rapportata alla frazione volumetrica del *soot* contenuto nella singola particella analizzata. La tecnica fotometrica (tramite l'uso del *single particle soot photometer* - SP2) prevede altresì che la singola particella campionata sia irradiata con un fascio di luce laser continuo (1064 nm) determinante l'incandescenza delle singole particelle di *Black Carbon* (BC) monitorato nella banda del visibile ($\lambda=300-500$ nm): la massa di BC di ciascuna particella viene stimata dall'intensità del picco di incandescenza. Si sono riscontrate buone corrispondenze tra le misure ottenute tramite le due tecniche ma la SP2 non è in grado di determinare il BC per particelle avente diametro inferiore ai 70 nm e mostra una risposta inferiore alla HS-LII con le concentrazioni più elevate. Le due tecniche sono state quindi applicate a campo per distinguere le emissioni di *soot* associate al passaggio di mezzi pesanti diesel (*heavy duty diesel* - HDD) e di autovetture a benzina (*light duty gasoline vehicles* - LDGV) (Figura 5).

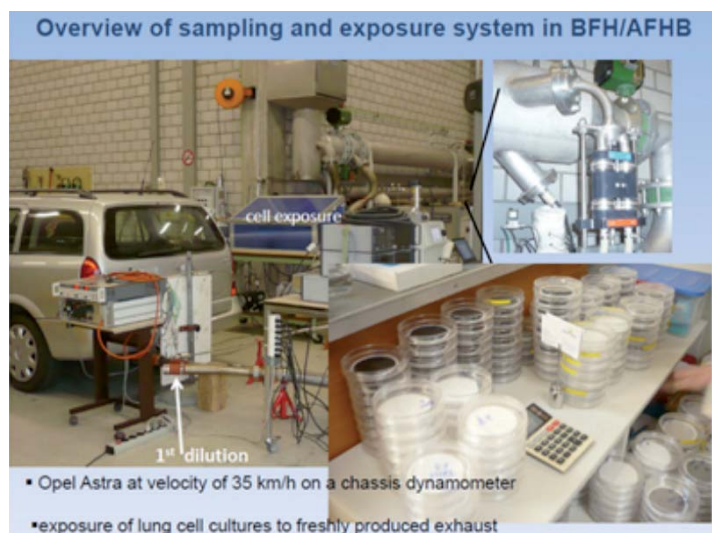


Figura 4
Laboratorio e
autovettura test
per la raccolta dei
campioni di parti-
colato (Popovi-
cheva) [3]

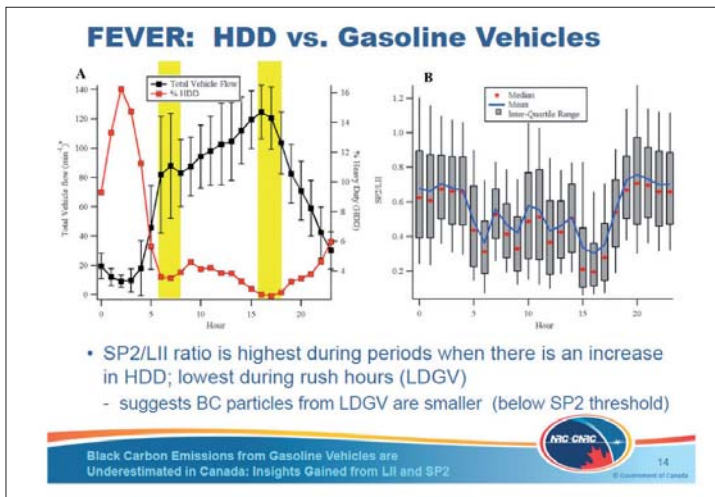


Figura 5 - Emissioni di soot dagli HDD e dagli LDGV a confronto (Smallwood) [4]

(Gasoline Direct Injection), anche a fronte della loro possibile futura ulteriore diffusione.

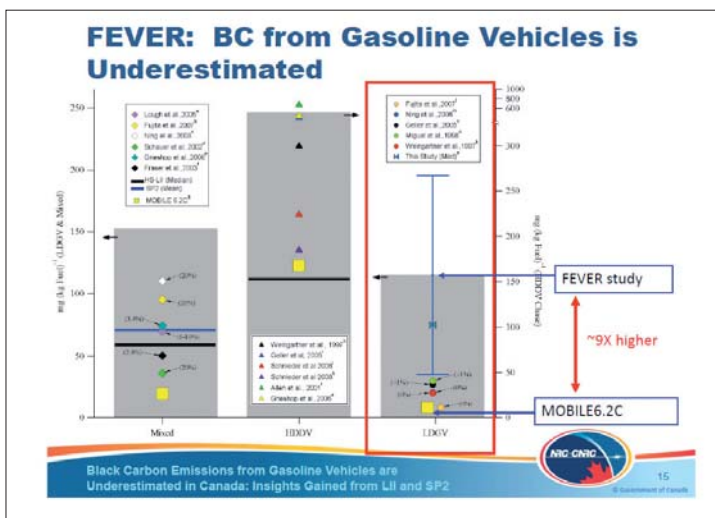


Figura 6 Confronto tra le emissioni di soot determinate nel progetto Fever e i dati riportati in letteratura (Smallwood) [4]

La Emission Research and Measurement Section dell'Environment Canada ha messo a confronto le emissioni di particelle di due autovetture a benzina (omologate secondo il regolamento statunitense Tier 2 bin 5), una GDI, l'altra PFI, e un'autovettura diesel Euro 4 dotata di catalizzatore ossidante e filtro antiparticolato DPF [5]. Le autovetture a benzina sono state entrambe alimentate sia con una benzina standard sia con una miscela di 10% vol/vol di etanolo in benzina. Una serie di test è stata condotta sull'autovettura GDI previa installazione di un GPF non catalizzato wall-flow con rigenerazione passiva fornito dalla MECA (Manufacturers of Emission Controls Association) coautrice della ricerca. Sono stati utilizzati un sistema PMP compliant per la determinazione del numero totale di particelle solide emesse e un TSI EEPS a valle di un Dekati Thermodenuder per determinarne la distribuzione numerica delle diverse classi granulometriche.

Per quanto riguarda il ciclo FTP-75 (Figura 7sn), la miscela E10 ha avuto un limitato impatto sulle emissioni di particelle sia per la vettura GDI che per la PFI. L'autovettura GDI ha rilevato un'emissione numerica di particelle molto maggiore dell'autovettura PFI e dell'autovettura diesel Euro 4 con DPF; solo con l'aggiunta del GPF l'emissione di particelle dell'autovettura GDI è scesa al di sotto dell'emissione dell'autovettura diesel ma è risultata ancora maggiore di quella dell'autovettura PFI, con un'efficienza di abbattimento dell'emissione numerica delle particelle solide pari all'80-82% (Figura 8sn).

E' stato infine svolto un esercizio di interconfronto tra i fattori di emissione rinvenuti in letteratura, quelli determinati dalla sperimentazione (studio *Fever*) e quelli utilizzati nell'inventario delle emissioni del Canada (software Mobile 6.2C). I ricercatori hanno concluso che l'emissione di BC dalle autovetture a benzina è almeno 2 volte superiore a quanto rilevato durante le ultime sperimentazioni svolte in Nord America, e di circa 9 volte superiore ai fattori di emissione riportati negli inventari delle emissioni canadesi a fronte, invece, di un buon accordo tra i fattori di emissione di BC dagli HDD misurati in questa ricerca e quelli presenti in letteratura (Figura 6). Ulteriori ricerche sono quindi necessarie per determinare i fattori di emissione di soot dalle motorizzazioni GDI

I veicoli a benzina a iniezione diretta stanno ricevendo sempre più attenzioni dai costruttori per via della loro miglior resa in termini di risparmio di combustibile e di riduzione delle emissioni di CO₂. Tuttavia diversi studi hanno indicato come le emissioni di particelle allo scarico di autoveicoli possano essere maggiori rispetto a quelle delle tradizionali autovetture a benzina (Port Fuel Injection – PFI). Oltre all'ottimizzazione delle strategie e dei parametri motoristici (rapporto aria/combustibile, pressione e numero delle iniezioni, temperature all'interno del motore, etc.) l'utilizzo di un filtro anti-particolato per un'autovettura a benzina (Gasoline Particle Filter - GPF) può essere molto utile al controllo delle emissioni.

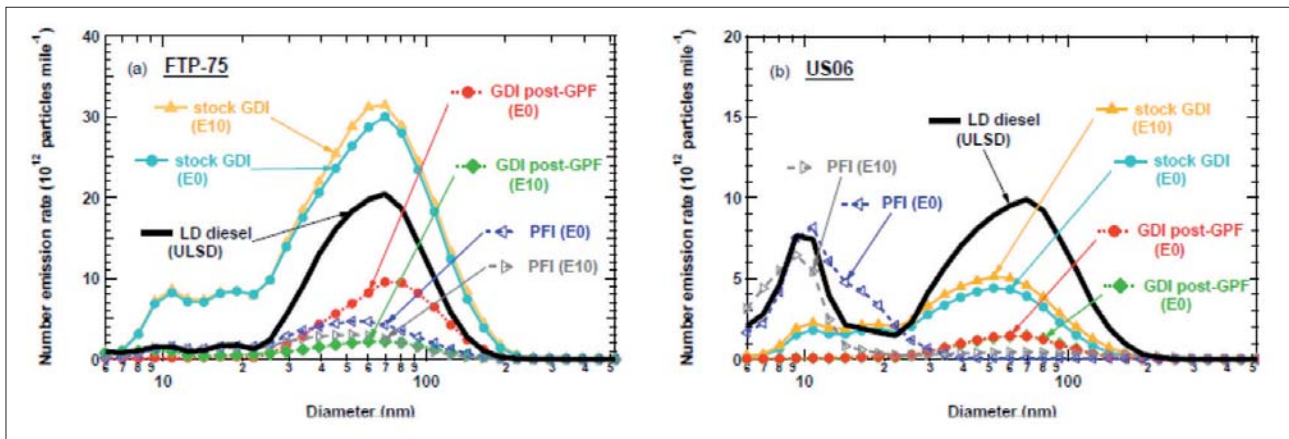


Figura 7 - Distribuzione numerica delle diverse classi granulometriche di particelle solide emesse dalle 3 autovetture sperimentali in funzione del ciclo di guida (FTP-75 a sinistra, US06 a destra), del combustibile e della presenza o meno del GPF (Chan Tak) [5]

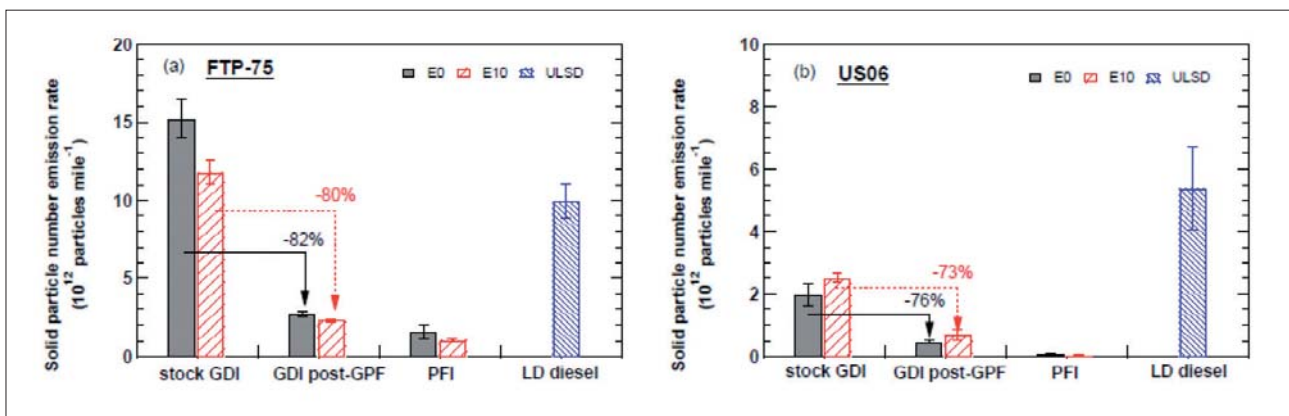


Figura 8 - Fattori di emissione del numero totale di particelle solide emesse dalle 3 autovetture sperimentali in funzione del ciclo di guida (FTP-75 a sinistra, US06 a destra), del combustibile e della presenza o meno del GPF (Chan Tak) [5]

L'emissione di particelle con il ciclo US06 (caratterizzato da maggiori velocità e minori *stop&go* del ciclo FTP-75 ed eseguito con la partenza a caldo al contrario dell'FTP-75) è risultata in generale sistematicamente inferiore a quella rilevata nelle varie configurazioni e per le diverse autovetture col ciclo FTP-75. In questo caso l'emissione maggiore è risultata quella dell'autovettura diesel, seguita dall'autovettura GDI e da quella PFI; con l'allestimento del GPF, pur essendo ancora presente un'emissione significativa nel range 40-80 nm, si è rilevata una riduzione di oltre il 70% del numero totale di particelle solide emesse (Figura 8dx). L'autovettura diesel e la benzina PFI, in corrispondenza delle condizioni di guida più aggressive, hanno emesso un numero rilevante di nanoparticelle con moda attorno ai 10 nm (Figura 7dx).

A partire dal settembre 2011 un limite sull'emissione del numero di particelle (PN – Particle Number) è stato introdotto nella legislazione europea per la certificazione della tecnologia Euro 5 sulle autovetture diesel. Un limite simile entrerà in vigore per le autovetture a benzina di categoria Euro 6/VI e per i motori *heavy-duty* diesel.

La procedura è basata su quanto emerso dalla realizzazione del programma PMP (*Particulate Measurement Programme*) che considera l'emissione della sola frazione non volatile delle particelle emesse. Attualmente sussistono due significative perplessità a livello tecnico-scientifico relative al metodo di misura utilizzato: per le motorizzazioni prive di filtri (GDI, turbine a gas, combustibili alternativi) si possono rilevare significative concentrazioni di particelle solide al di sotto dei 23 nm di diametro (che un filtro antiparticolato

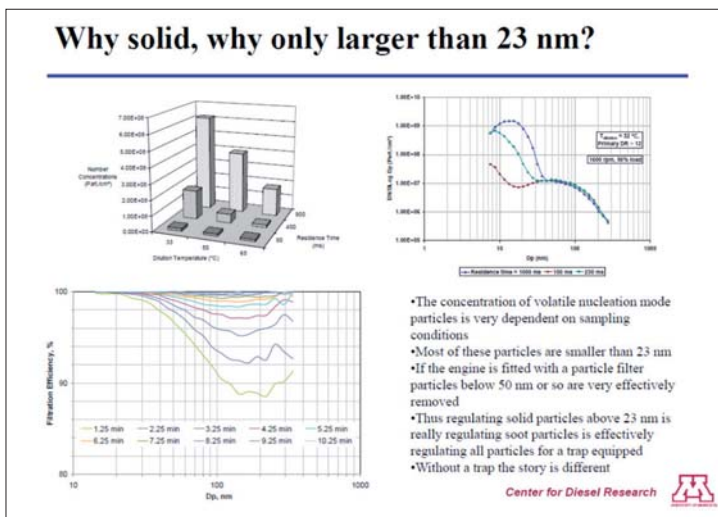


Figura 9
Distribuzione granulometrica e numero totale di particelle in funzione del tempo di residenza (in alto) ed efficienza di filtrazione di un filtro antiparticolato (in basso) (Kittelson) [6]

zione e una crescita delle particelle a valle del dispositivo di rimozione, oppure per via di particelle semi-volatili di grosse dimensioni che non sono completamente evaporate. L'Università della California – Riverside (UCR) e l'Università del Minnesota (UM) hanno realizzato rispettivamente sperimentazioni su strada e in laboratorio su un *heavy duty*, e in laboratorio tramite un sistema di generazione di particelle per indagare queste problematiche [6] con le dotazioni strumentali e impiantistiche riportate e descritte in Figura 10.

blocca con efficienza elevatissima [Figura 9]) che attualmente non vengono considerate dal metodo e in particolari condizioni si è rilevata un'emissione significativa di particelle semi-volatili a valle dei dispositivi utilizzati nella linea di misura PMP *compliant*, ideati per rimuoverle e rendere la misura ripetibile e riproducibile.

Per quanto concerne il secondo caso, solitamente queste particelle sono molto piccole – diametro aerodinamico inferiore ai 10 nm – ma in alcuni casi sono di dimensioni maggiori, persino superiori ai 23 nm. Questo può essere dovuto a concentrazioni molto elevate di materiale semi-volatile diluito e/o rimosso in maniera insufficiente tale per cui avviene una enuclea-

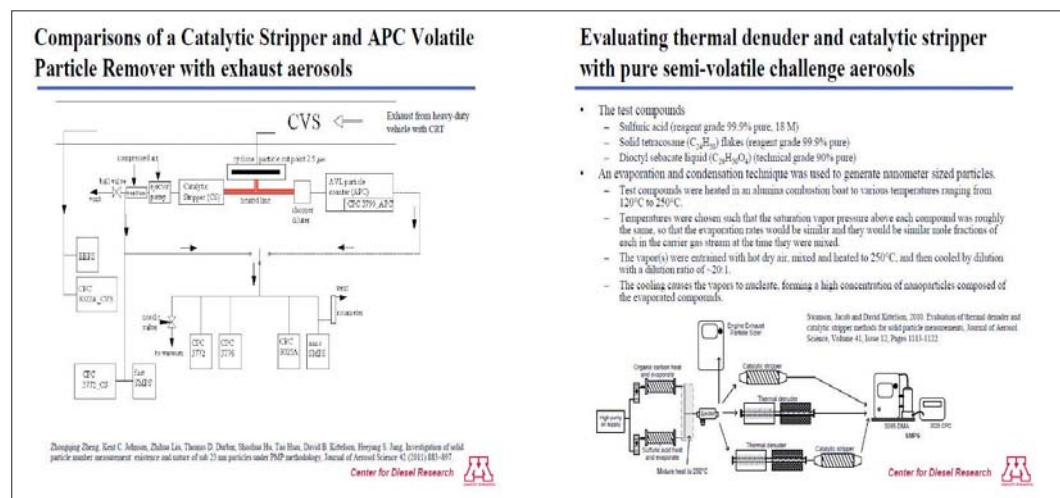


Figura 10 - A sinistra lo schema di campionamento di emissioni da un *heavy duty* e la strumentazione utilizzata da UCR e a destra quelli utilizzati da UM per indagare le emissioni di aerosol a valle di diversi sistemi di trattamento degli aerosol (Kittelson) [6]

In sintesi, gli esperimenti effettuati presso UCR e UM suggeriscono che, nella maggior parte delle condizioni, i sistemi di rimozione di particelle volatili basati sull'evaporazione come il *Volatile Particle Remover* (VPR) e il *Thermodenuder* (TD) sono adeguate metodologie di misura PMP *compliant* nel caso in cui l'emissione sia caratterizzata da particelle di dimensioni superiori a 23 nm. Tuttavia, entrambi i gruppi di ricerca hanno rilevato particelle semi-volatili più grandi di 23 nm a valle di tali dispositivi in condizioni anomale. Se venisse utilizzato un taglio aerodinamico di 10 nm anziché di 23 nm per il rispetto dei limiti di riferimento, come è stato proposto per le turbine a gas degli aeromobili, la rilevazione di particelle artefatte generato da un VPR o TD diventerebbe più probabile. D'altra parte, l'utilizzo di un *Catalytic Stripper* (CS) non ha mostrato alcuna evidenza di formazione di particelle superiori a 10 nm sia nei tests svolti da UCR che da UM. Il VPR, il TD, e il CS hanno tutti prodotto particelle inferiori ai 10 nm in alcune condizioni ma il CS era molto più resistente alla formazione di particelle di queste dimensioni.

L'Istituto per l'Energia e i Trasporti del Joint Research Centre della Commissione Europea ha svolto diverse sperimentazioni finalizzate a determinare l'idoneità della metodologia seguita per la regolamentazione dell'emissione di PN allo scarico di autovetture a benzina. Sono state testate un'autovettura a benzina categoria Euro 5 (PFI1), un'autovettura Euro 4 Bi-Fuel PFI testata a benzina (PFI2) e con miscela CNG/H₂ (PFI2 CNG), due autovetture diesel con DPF (DPF1 e DPF2), un'autovettura Euro 5 a benzina Flex-Fuel GDI alimentata con E5 (GDI2 E5) e con E85 (GDI2 E85), un'autovettura Euro 4 a benzina con due iniettori per cilindro funzionante sia a iniezione diretta che *port-fuel* (GDI PFI) e un'autovettura Euro 5 con filtro antiparticolato (GDI1 GPF) [7]. I veicoli sono stati provati in laboratorio seguendo i cicli di guida NEDC (*New European Driving Cycle*) e CADC (*Common Artemis Driving Cycle*) con temperatura ambiente pari a -7°C e 22°C. Al fine di quantificare le emissioni numeriche di particelle non volatili non rilevabili con un CPC con limite a 23 nm (CPC@23), sono stati impiegati due CPC supplementari in parallelo a valle del VPR, con d₅₀ nominale di 10 nm (CPC@10) e 4,5 nm (CPC@4.5). Un ulteriore CPC, avente un d₅₀ nominale a 3,5 nm (CPC@3.5) è stato utilizzato per determinare la concentrazione di particelle a monte del VPR. In Figura 11 sono riportati i risultati relativi alle emissioni di PN determinate sul ciclo NEDC a 22 °C su tutte le autovetture testate.

Le autovetture a benzina GDI sono risultate i maggiori emettitori, superando il limite associato al PN diesel di oltre un ordine di grandezza; tutte le altre autovetture hanno rispettato il limite persino quando è stato utilizzato il CPC con taglio dimensionale a 4.5 nm. La frazione di particelle non volatili non rilevate dal CPC@23 nm è risultata compresa tra il 5 e il 25% per le GDIs, tra il 25 e il 50% per le autovetture con DPF e le PFI e all'incirca il 65% per la PFI2 testata con l'alimentazione a CNG/H₂. Il GPF applicato all'autovettura GDI1 è risultato estremamente efficiente nel ridurre la frazione delle particelle non rilevate allo 0. In tutti i casi si è osservata una limitata formazione di particelle volatili. I tests svolti a -7°C di temperatura sul ciclo NEDC hanno avuto come diretta conseguenza un utilizzo limitato della valvola EGR (per evitare il fenomeno della condensazione sulla linea dell'EGR) da cui è derivato un aumento dell'emissione di NO_x e una riduzione del PN rilevato dal CPC@23 nm (noto effetto *trade-off* NO_x-PM); tuttavia tramite gli altri CPC si è rilevata una significativa emissione di particelle non volatili con moda tipica della enucleazione. I ricercatori del JRC hanno concluso che nei vari tests sperimentali il sistema PMP ha rilevato oltre il 75% delle particelle non volatili emesse da autovetture GDI di tecnologia Euro 4 ed Euro 5 sul ciclo NEDC. Per quanto concerne le autovetture diesel con DPF e le benzina PFI, queste emettono particelle più piccole fino al 65% delle quali non vengono rilevate dal sistema PMP *compliant*, ma in termini assoluti le emissioni dei veicoli di queste tipologie sono rimaste inferiori al limite di emissione di riferimento per i diesel pari a 6*10¹¹ particelle/km. Infine, in condizioni favorevoli alla formazione di particelle volatili nel tunnel CVS, i ricercatori hanno osservato un artefatto volatile nelle risposte dei CPC a basso taglio di misura.

Gli effetti sulla salute delle particelle ultrafini sospese in aria ambiente sono ormai noti ed evidenti e significative risultano le correlazioni con le emissioni di particelle dallo scarico degli autoveicoli, specialmente quelli a motorizzazione diesel. La scorsa estate la *International Agency for Research on Cancer* (IARC) ha classificato le emissioni allo scarico del motore diesel come cancerogene per l'uomo (gruppo 1), sulla base di prove sufficienti a

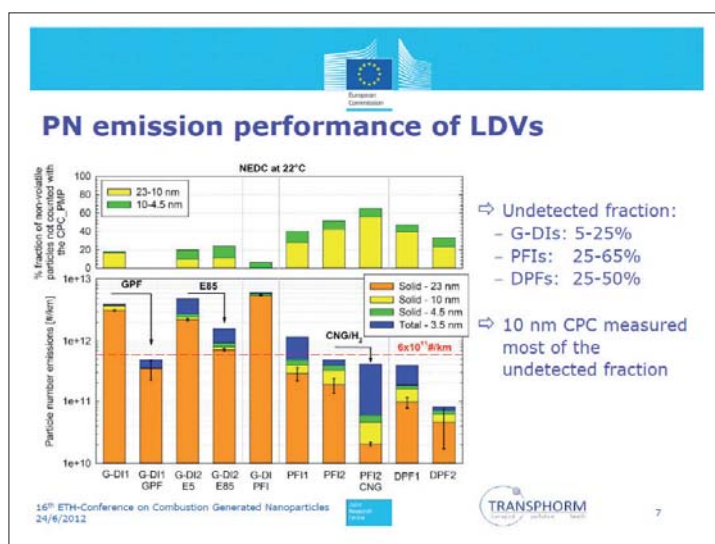


Figura 11
In basso: emissioni di PN sul ciclo NEDC, determinate con diversi CPC. In alto: frazione delle particelle non volatili non rilevate dal CPC@23 nm

concludere che l'esposizione umana ad esse sia associata ad un aumentato rischio di cancro ai polmoni. La conclusione dello IARC ha destato qualche perplessità in quanto basata su due studi svolti sugli effetti sulla salute dei minatori da parte del particolato diesel emesso dai mezzi pesanti in ambienti parzialmente confinati (le miniere negli U.S.A.) [8,9]. Tuttavia lo IARC, in relazione alla riduzione in termini di quantità di particelle e sostanze chimiche emesse allo scarico (grazie alle nuove tecnologie motoristiche e di trattamento delle emissioni), ha segnalato la necessità di ulteriore ricerca per capire come questi cambiamenti possano tradursi in eventuali effetti sulla salute. Sono in corso di realizzazione ricerche mirate a dare un contributo alla tematica degli effetti sulla salute delle emissioni autoveicolari diesel: queste ricerche sono principalmente a carattere sperimentale in quanto la tossicità delle emissioni allo scarico degli autoveicoli non può ancora essere determinata a priori dalle caratteristiche chimico-fisiche, estremamente complesse, delle emissioni allo scarico stesse.

L'Università di Friburgo ha realizzato una sperimentazione partendo dall'assunto che le particelle emesse allo scarico dei motori diesel (*Diesel Exhaust Particles* - DEPs), tramite l'induzione di stress ossidativo cellulare determinino risposte infiammatorie acute nel tratto respiratorio che, se prolungato, può portare a diverse gravi conseguenze sulla salute (asma, malfunzionamenti polmonari e cardiovascolari, ictus, cancro) [10]. La riduzione delle DEPs tramite l'uso di DPFs può considerarsi come una detossificazione del *diesel exhaust* ma ossidi di azoto (NOx), idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e nitroIPA (NPA) possono comunque essere emessi a valle di un DPF che tra l'altro può determinare la variazione della composizione della frazione volatile delle particelle se accoppiato all'uso di sistemi catalitici. I ricercatori hanno quindi confrontato gli effetti biologici in vitro di emissioni di particelle allo scarico con e senza l'applicazione di un DPF non catalizzato. Per raggiungere questo risultato hanno realizzato un idoneo sistema biologico in vitro, un sistema di esposizione presso un laboratorio di emissioni autoveicolari (Figura 12) e hanno individuato i *markers* biologici ottimali per individuare gli eventuali danni cellulari.

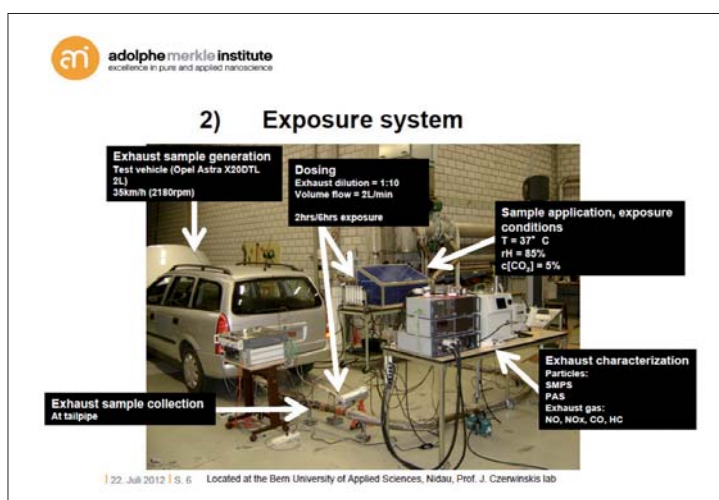


Figura 12
Sistema di esposizione delle cellule in vitro, realizzato presso un laboratorio emissioni autoveicolari attrezzato ad hoc (Steiner) [10]

L'autovettura diesel oggetto della sperimentazione è stata utilizzata dopo averne effettuato la rimozione del sistema di post trattamento delle emissioni originario e successivi test sono stati svolti a seguito dell'installazione di un filtro *wall-flow* ceramico non rivestito, privato del catalizzatore ossidante a monte. Il sistema di esposizione (contenitore blu in Figura 12) prevedeva due camere separate per consentire l'esposizione simultanea direttamente all'*exhaust* prodotto dall'autovettura (con diluizione di 10 volte e riscaldamento del campione a 120°C) e all'aria ambiente filtrata di due identiche colture cellulari entro un intervallo temporale di 30" al massimo a seguito dell'emissione. L'utilizzo del DPF ha

consentito la riduzione dell'emissione da $4.8 \cdot 10^8$ particelle/cm³ a $1.6 \cdot 10^3$ particelle/cm³ non rendendo di fatto rilevabile la deposizione delle particelle sulle colture cellulari, esposte all'emissione per tests della durata di 2 e 6 ore (con guida dell'autovettura a velocità costante pari a 35 km/h). In sintesi, come rappresentato in Figura 13, non si sono rilevati effetti citotossici ma solo leggermente pro-apoptotici.

La filtrazione dei gas di scarico senza alcun trattamento catalitico non ha cambiato le proprietà di citotossicità o apoptosi dell'emissione ma ha determinato la riduzione del potenziale ossidativo e pro-infiammatorio, il che suggerisce che il DPF sia una tecnologia efficiente nella detossificazione delle emissioni dai motori diesel. Sono necessari ulteriori studi per la determinazione del ruolo svolto dal catalizzatore (valutandone l'eventuale

incremento di potenziale ossidativo dell'emissione associata) e per valutare le eventuali potenzialità di lungo termine del DPF nella riduzione della cancerogenicità dell'*exhaust*, tramite ulteriori sperimentazioni che considerino la genotossicità e l'esposizione di lungo termine.

EMISSIONI DA FONTI FISSE

Nonostante la Conferenza sia principalmente indirizzata alla diffusione di risultati di ricerche nel settore motoristico, ogni anno viene anche lasciato spazio ad interventi sulle emissioni di particolato da fonti fisse.

Merita particolare attenzione l'intervento di Alejandro Keller [11], ricercatore presso l'*Institute for Aerosol and Sensor Technology* dell'Università di Scienze Applicate del Nordovest della Svizzera e molto attivo nello studio delle emissioni generate dalla combustione della legna anche in piccoli apparecchi di combustione. L'Istituto per cui lavora è anche partner della Divisione Stazione Sperimentale per i Combustibili di Innovhub-SSI in un progetto europeo ERANET che ha l'obiettivo di realizzare un sistema di campionamento del particolato generato da stufe e caminetti alimentati a biomassa legnosa.

Il lavoro presentato da Keller alla Conferenza dell'ETH è il risultato di un progetto svolto insieme all'*Institute for Atmospheric and Climate Science*, dell'Università ETH stessa ed ha come oggetto la misura on-line dell'aerosol organico secondario (SOA) generato dalla combustione della legna, utilizzando un reattore tubolare a flusso continuo che simuli la foto-ossidazione dei composti organici gassosi (OGC).

Le particelle organiche che si trovano in atmosfera sono i prodotti di reazioni fotochimiche e di ossidazione in cui i reagenti sono l'atmosfera e i composti delle emissioni antropiche. In letteratura gli OGC sono considerati precursori di SOA. Come in tutte le reazioni anche il tempo di contatto ha un ruolo fondamentale nella formazione dei prodotti: in questo caso il tempo di permanenza degli inquinanti in atmosfera può produrre SOA di diverso tipo. Ciò rende impossibile la misura del particolato secondario campionando direttamente alla fonte emissiva ma sono utili degli strumenti che ne simulino il loro contatto con l'atmosfera.

A tale scopo si utilizzano delle *smog chamber*, delle camere in cui si cerca di riprodurre le condizioni atmosferiche e in cui vengono iniettati i cosiddetti precursori del particolato secondario. Dopo un determinato tempo di contatto si esegue il campionamento necessario per la valutazione del particolato prodotto. Nel lavoro di Keller viene invece utilizzato un sistema diverso dalla *smog chamber*, ma che porta a risultati analoghi a quelli ottenuti da Heringa, M. et al. (2011, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 5945–5957) in cui si

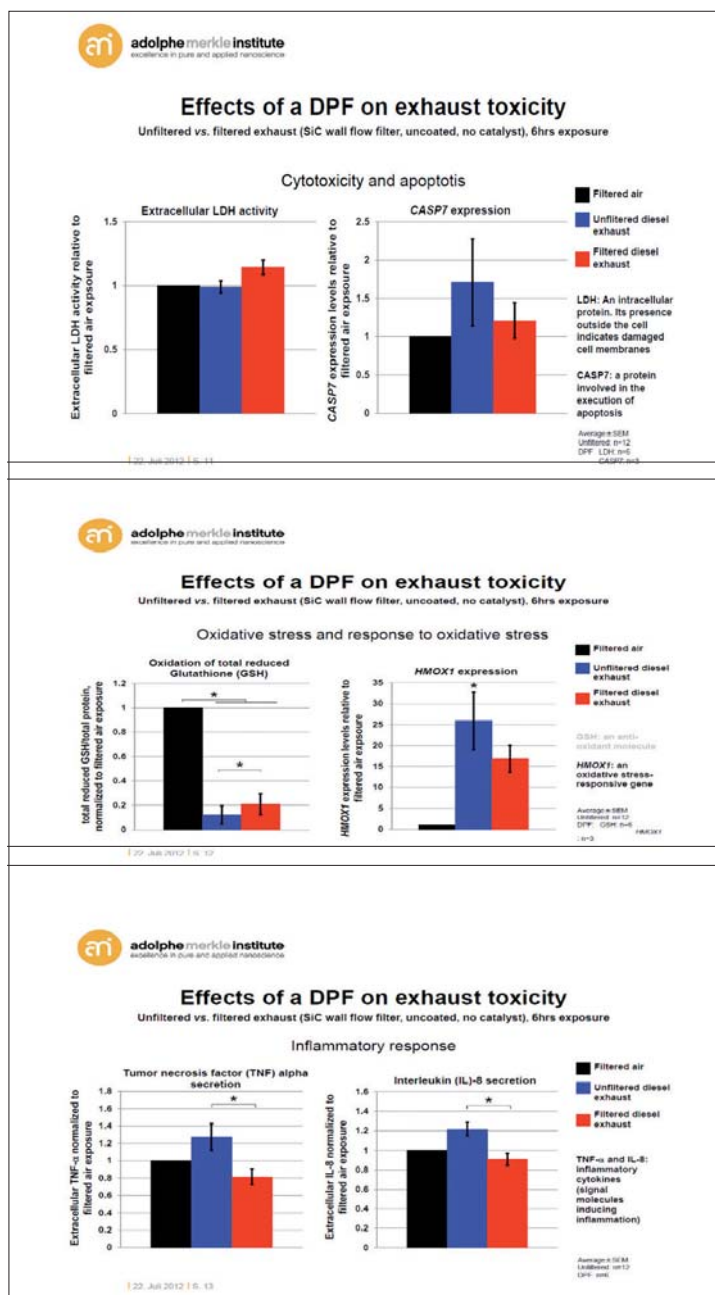


Figura 13
Effetti dell'uso o meno del DPF sulla tossicità dell'emissione di un'autovettura diesel a confronto con aria ambiente filtrata (Steiner) [8]

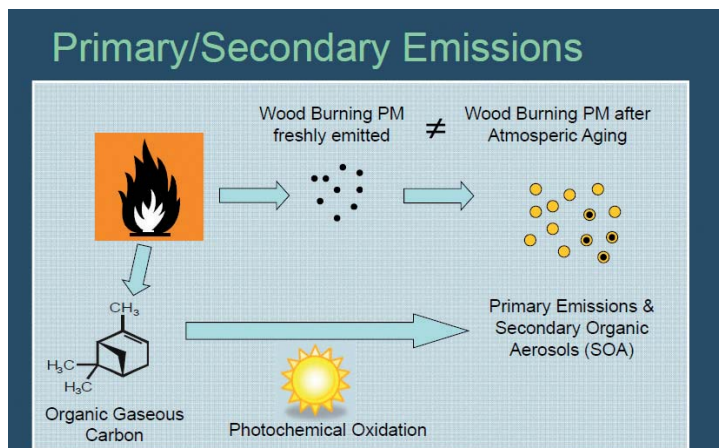


Figura 14
Schema di
formazione del
SOA (Keller)[11]

è mantenuto alla temperatura del laboratorio così da consentire il processo di condensazione/nucleazione. Il volume del reattore è molto piccolo, nell'ordine dei 76 ml per ogni tratto, e il tempo di residenza può variare tra 1 e 5 secondi (perciò molto basso). In Figura 15 si riporta una diapositiva presentata da Keller che raffigura il reattore utilizzato per la sperimentazione.

Le prove sono svolte utilizzando come fonti emissive una stufa a pellet ed una moderna stufa a legna, entrambe da 9kW. I fumi prelevati dalla canna fumaria sono diluiti di un fattore 1:8 con dell'aria pre-riscaldata a 160°C, attraversano un filtro ceramico e dopo aver attraversato il reattore di foto-ossidazione sono analizzati dai seguenti strumenti:

- un FID (Flame Ionization Detector), per la misura degli OGC, con la separazione dei composti metanici con quelli non metanici;
- due spettrometri di massa (Aerosol Mass Spectrometer, AMS, e un Aerosol Time-Of-Flight Mass Spectrometer), per fornire importanti informazioni sulla composizione dei SOA;
- una linea per il campionamento gravimetrico delle particelle;
- due strumenti per la determinazione della distribuzione dimensionale delle particelle (Scanning Mobility Particle Size, SMPS e WPS);
- un analizzatore di CO₂.

Le prove sono svolte variando il fattore di diluizione e confrontando due diverse situazioni: una in presenza di un filtro ceramico riscaldato a monte del reattore di foto-ossidazione, l'altra rimuovendo il filtro. Il variare della diluizione ha lo scopo di investigare le conseguenze

della pressione di vapore sui fenomeni di condensazione e nucleazione, mentre le prove con e senza filtro hanno l'obiettivo di studiare l'influenza del particolato sulla produzione di SOA. I risultati che Keller analizza vengono confrontati con il lavoro di Hallager et al., dai quali emerge che il reattore fotossidante fornisce risultati simili a quelli ottenuti con la *smog chamber* con il vantaggio di essere in grado di trattare anche fonti emissive a basse concentrazioni di inquinanti.

Le conclusioni dal punto di vista dei risultati sono abbastanza in contro tendenza rispetto alle considerazioni teoriche che si trovano in letteratura sulla formazione dei SOA.

In primis gli OGC sembrerebbero non costituire i precursori per la formazione di SOA. Nel grafico di Figura 16 sono riportate le concentrazioni di SOA in funzione delle concentrazioni di composti organici non metanici, espressi in g/kg di CO₂ prodotta, per le sperimen-

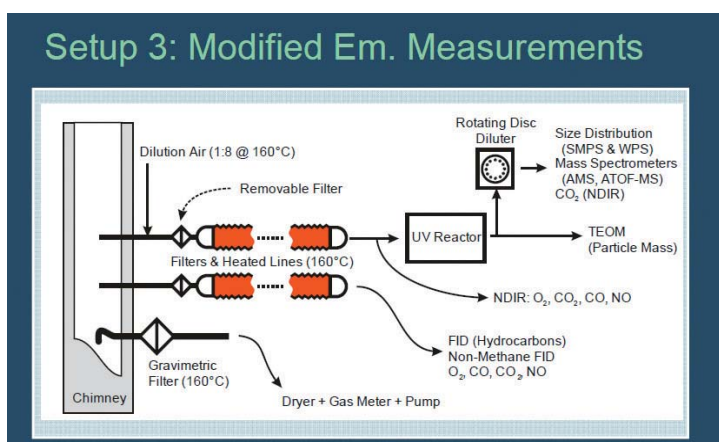


Figura 15
Reattore in cui
avviene la
formazione di
SOA (Keller)[11]

tazioni svolte con la stufa a pellet (cerchi bianchi) e con la stufa a legna (quadrati neri). Dalle misure appare come non vi sia una proporzionalità diretta tra i due parametri e che all'aumentare della concentrazione dei composti non metanici non vi sia un aumento di SOA proporzionale.

Inoltre l'autore, per sottolineare l'irrelevanza delle emissioni di OGC nei confronti della formazione di particolato organico secondario, sostiene che dai suoi risultati si evinca come durante l'accensione della stufa a legna (considerata una delle fasi più critiche per quanto riguarda le emissioni prodotte) non si rilevi alcun aumento particolare di SOA.

Per quanto riguarda le variabili operate durante la sperimentazione (diluizione e sottrazione del particolato primario al flusso gassoso indirizzato al reattore) non hanno generato cambiamenti nei risultati finali, da cui si evince che né la diluizione, né il particolato emesso dalla combustione influenzino la formazione del particolato organico secondario in atmosfera.

Le prossime sperimentazioni che verranno svolte da Keller prevedono prove in parallelo tra il reattore di foto-ossidazione e la *smog chamber*.

Resta dunque insoluto e quindi oggetto di indagine quali siano i precursori del SOA nella combustione della legna.

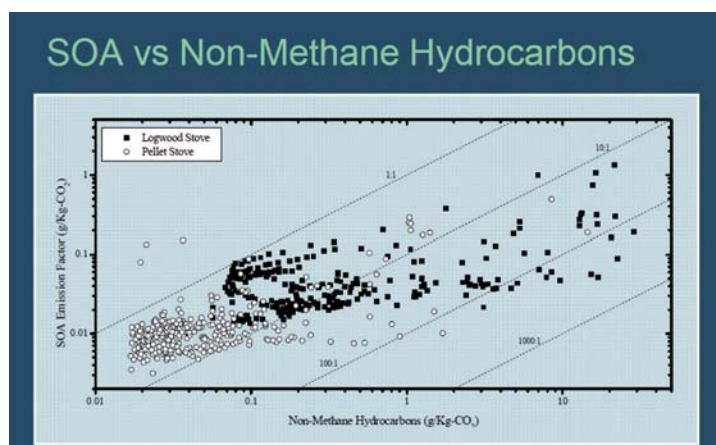


Figura 16
Rapporto tra le concentrazioni di SOA e quelle di OGC presenti nei fumi di combustione (Keller)[11]

BIBLIOGRAFIA

- [1] Leidenberger U. (Bayreuth Engine Research Center) – “Detailed Investigations of the Influence of Diesel Engine Operating Parameters on Physicochemical Properties of Emitted Soot”
- [2] Payne S. (University of Cambridge) – “Study of Diesel Particulate Bridging Behaviour with SEM”
- [3] Popovicheva O. (Moscow State University) – “Characterization of diesel and biodiesel exhaust for nanotoxicity studies”
- [4] Smallwood G. (National Research Council Canada) – “BC emissions from gasoline engines underestimated: insights gained from LII and SP2”
- [5] Chan Tak W. (Environment Canada) – “Reducing particulate emissions for future gasoline direct injection vehicles with a gasoline particulate filter”
- [6] Kittelson D. (University of Minneapolis) – “Issues associated with solid particle measurements”
- [7] Mamakos A. (Joint Research Centre European Commission) – “Feasibility of measuring the number of sub-23 nm non-volatile particles following PMP”
- [8] D. Silverman, C. Samanic, J. Lubin, A. Blair, P. Stewart, R. Vermeulen, J. Coble, N. Rothman, P. Schleiff, W. Travis, R. Ziegler, S. Wacholder, M. Attfield - *The Diesel Exhaust in Miners Study: A Nested Case-Control Study of Lung Cancer and Diesel Exhaust*, *Journal of the National Cancer Institute* (2012) 104(11): 855-868
- [9] M. Attfield, P. Schleiff, J. Lubin, A. Blair, P. Stewart, R. Vermeulen, J. Coble, D. Silverman - *The Diesel Exhaust in Miners Study: A Cohort Mortality Study With Emphasis on Lung Cancer*, *Journal of the National Cancer Institute* (2012) 104(11): 869-883
- [10] Steiner S. (Adolphe Merkle Institute) – “Effect of a diesel particle filter on the emission toxicity in lung cells in vitro”
- [11] Keller A. et al (Institute for Aerosol and Sensor Technology, University of Applied Science) – “On-line measurement of secondary organic aerosol from wood burning using a continuous flow photooxidation reactor”

Quando il carbone diventò una risorsa *Una memoria dell'Abate Molina (1740-1829)*

Marco Taddia

Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician", Università di Bologna
Via F. Selmi 2, 40126 Bologna;
marco.taddia@unibo.it

Alla fine del secolo XVII l'uso del carbon fossile era per lo più limitato al riscaldamento domestico e ad alcune piccole industrie, mentre per altri impieghi ci si rivolgeva soprattutto al carbone di legna.

Quest'ultimo costava più del primo e per far fronte alla crescente domanda si accelerava la distruzione delle foreste. A un certo punto l'offerta iniziò a scarseggiare al punto che si temeva di non riuscire più a soddisfarla, con inevitabili conseguenze sul piano industriale, un po' come succede ai tempi nostri con il petrolio. Lo sviluppo dell'industria mineraria era frenato dai rischi connessi all'estrazione, come le esalazioni di gas e le infiltrazioni d'acqua, così tra il 1550 e il 1660 circa il 14% dei brevetti riguardava sistemi atti a risolvere questi inconvenienti [1]. In aggiunta a ciò, va detto che l'industria metallurgica rifiutava il carbon fossile perché i componenti volatili deterioravano i prodotti. Si trattava, insomma, di un prodotto della natura quasi indegno di considerazione, anzi un po' disprezzato. La memoria "Sul carbone" del gesuita cileno Gioan-Ignazio Molina (Talca, Cile 1740 – Bologna, 1829), letta all'Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna e pubblicata nel 1821 [2] lo mette in chiaro fin dall'inizio. Si apre infatti ricordando che il carbone (in generale) è "un oggetto il più deforme, il più avvilito, e il più disprezzato fra tutti quelli, che si presentano alla nostra vista". Ciononostante, come lo stesso Molina ci teneva a specificare subito dopo, la Natura si serviva del carbone per quasi tutte le sue operazioni, anche le più sorprendenti, come la formazione del diamante. Ma che cos'era il carbone per Molina? Con lo stile proprio del tempo, lo definiva "il residuo postumo di qualunque vegetabile, che sia stato bruciato, o per arte o per qualche altra combinazione accidentale". Su questo "residuo" il Molina volle "intrattenere" i membri della prestigiosa Accademia Bolognese derivata da quell'Istituto delle Scienze che il generale Luigi Ferdinando Marsili (Bologna, 1658-1730) fondò, con rara lungimiranza e sfidando le gerarchie accademiche, nel lontano 1711 [3].

Questo lavoro si propone di illustrare i contenuti di quella memoria, non prima però di tracciare un profilo dell'Autore (Figura 1), insigne naturalista del secolo dei Lumi, esule in Italia.

JUAN IGNACIO MOLINA

Diversi Autori si sono occupati, anche di recente, di Juan Ignacio Molina e delle sue opere [4-8]. Juan Ignacio (Gian-Ignazio, Gioan-Ignazio) nacque a Guaraculén, una località nei pressi della città di Villa Alegre, dipendente amministrativamente da Talca, al centro del Cile, il 24 Giugno 1740. Rimasto presto orfano di padre, entrò all'età di sette anni nel collegio dei Gesuiti di Talca dove completò le scuole elementari e, successivamente, iniziò lo studio del latino e dei classici. Dopo cinque anni lasciò quel collegio e si trasferì in quello di Concepción per proseguire gli studi. In quel periodo fu testimone di un rovinoso terremoto che poi descrisse in un poemetto latino all'età di quattordici anni. Nel 1755 fu ammesso al noviziato dell'Ordine a Santiago e prese i voti due anni dopo. Fu in quel perio-

do che, insieme agli studi classici, iniziò a coltivare con impegno i suoi interessi naturalistici compiendo osservazioni sistematiche nei dintorni della città.

Nel 1761 contrasse il vaiolo, dal quale guarì, anche se i segni gli rimasero sul volto per tutta la vita. Di questa triste esperienza rimase traccia nell'elegia " De peste variolarum" [9-10]. Da Santiago passò poi a Talca, dove lavorò come insegnante in una scuola dei Gesuiti, affiancando a questa esperienza altri viaggi a scopo botanico e zoologico. In vista dell'ordinazione sacerdotale tornò a Santiago per completare la preparazione ma, purtroppo, il decreto di Carlo III che intimava ai Gesuiti di lasciare i territori dell'impero lo costrinse a rinunciare. Nel febbraio del 1768 raggiunse Lima e nel maggio successivo s'imbarcò per l'Europa. Durante il viaggio non trascurò i suoi interessi scientifici, visto che l'ambiente marino ben si prestava allo scopo. Quattro mesi dopo arrivò a Cadice e da qui, insieme ad altri duecento confratelli, ripartì più tardi per l'Italia diretto a La Spezia. Il gruppo dei fuggiaschi sbarcò in terra italiana nel febbraio 1769 e ricevette una buona accoglienza grazie anche alla buona conoscenza della lingua da parte dello stesso Molina. Continuò poi il viaggio e, dopo aver toccato Pisa e Firenze, giunse a Imola con i compagni. Erano trascorsi sette mesi dalla partenza e si può immaginare che l'ospitalità offerta dalle famiglie locali risultasse assai gradita. Molina venne finalmente ordinato prete nella cattedrale di



Figura 1
Juan Ignacio Molina (1740-1829)
(Fonte: *Diccionario histórico biográfico y bibliográfico de Chile - Figueroa, Virgilio, 1872-1940*)

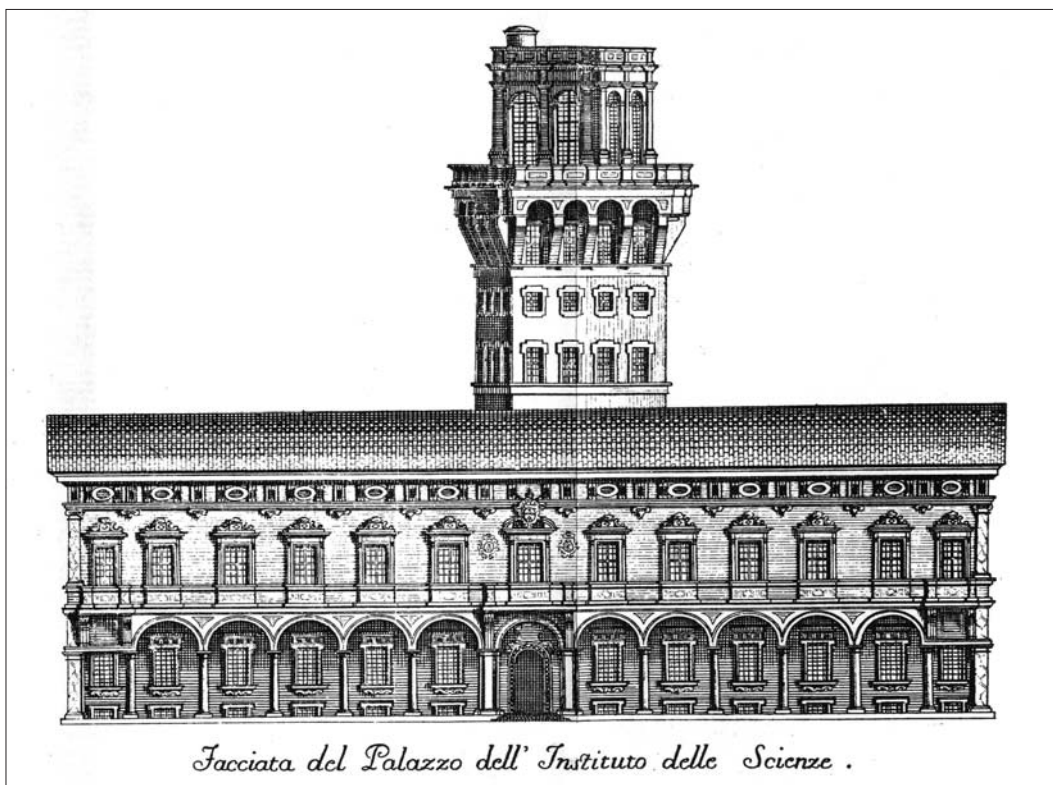


Figura 2
Palazzo Poggi, sede dell'Istituto delle Scienze, (Bologna)



Figura 3
Busto di J. I.
Molina opera di
I. Giungi (1796-
1841)

Bertinoro il giorno dopo la pubblicazione del breve di Clemente XIV con il quale il papa sopprimeva l'Ordine dei Gesuiti. Più tardi decise di stabilirsi a Bologna, una città famosa per la sua antica Università. Vi aprì una scuola privata per insegnarvi geografia, storia, matematica ed altro, continuando le sue escursioni naturalistiche. L'arrivo di Napoleone a Bologna nel 1796, cui seguirà l'ingresso trionfale del 1805, creò non poche difficoltà ai Gesuiti locali. I beni ecclesiastici furono confiscati e l'Istituto delle Scienze depredato. Va detto tuttavia che l'imperatore non proibì ai Gesuiti di insegnare e di proseguire la loro attività purché non si immischiassero negli affari dello Stato. La scuola di Molina fu riconosciuta di pubblica utilità dalle nuove autorità nel 1806. Nel frattempo (1798) Carlo IV li aveva riammessi in Spagna, ma Molina non fece ritorno in patria. Intanto a Bologna e altrove la considerazione per la sua opera scientifica cresceva. Nel 1802 fu ammesso all'Accademia delle Scienze (Figura 2) e nel 1812 l'Università gli affidò l'insegnamento delle scienze naturali al posto di Camillo Ranzani, già suo allievo, che si era recato all'estero. Le cose per il suo Ordine si stavano regolarizzando anche all'interno della Chiesa. Il Papa Pio VII gli ridiede piena cittadinanza nel 1814, così Molina pensò di ritornare in Cile. Purtroppo però gli acciacchi dell'età lo dissuaserò dall'intraprendere il viaggio. La sua salute si deteriorò rapidamente e si spense a Bologna il 12 settembre 1829. La città gli dedicò un busto (Figura 3) che venne collocato prima nel Pantheon della Certosa, fra i personaggi più illustri di Bologna, poi nel cosiddetto "Pincio" del Parco della Montagnola, mentre ora si trova in un deposito cittadino. I suoi resti mortali ripartirono per il Cile nel 1867.

L'OPERA SCIENTIFICA

La fama di Molina è legata soprattutto al *Saggio sulla storia naturale del Chili* (1782) e al *Saggio sulla Storia Civile del Chili* (1787), pubblicati a Bologna entrambi in italiano [11-12] (Figura 4). Il primo fu preceduto dal *Compendio della storia geografica naturale e civile del regno del Chili* (1776) pubblicato in forma anonima. Il *Saggio* del 1782 migliora ed estende notevolmente il *Compendio*, anche se è citato come seconda edizione del medesimo. Le *Memorie di Storia Naturale*, che includono quella *Sul carbone* discussa di seguito, furono pubblicate postume dai suoi Allievi [13]. I *Saggi* sulla storia del Cile furono tradotti in diverse lingue. Quello sulla storia naturale apparve in tedesco (1786), francese (1789), spagnolo (1788) e inglese (1809). L'edizione inglese conteneva due appendici ricavate dall'opera *A Description of Patagonia and the adjoining parts of South America, with a grammar and a short vocabulary, and some particulars relating to Falkland's Islands* (1774) del gesuita inglese Thomas Falkner (1707-1784), missionario in quelle terre. Le *Memorie* presentate all'Accademia delle Scienze e raccolte in volume dagli allievi sono quattordici, non tutte egualmente interessanti. Fra quelle meritevoli di maggior attenzione s'impone quella dedicata alle *Osservazioni sulla fisica costituzione e sui prodotti minerali della montagna bolognese*, ristampata in occasione delle celebrazioni del IX

Centenario dell'Università di Bologna [14]. Molina volle dimostrare, sulla base di osservazioni dirette, che le "storielle" circolanti anche fra gli individui delle classi più elevate relative alla sovrabbondanza di sostanze metalliche, incluse oro e argento, nella parte più montuosa dell'Agro Bolognese erano frutto dell'immaginazione e insussistenti. Non per questo però i minerali presenti erano da sottovalutare. Li descrisse con precisione, specificando esattamente i luoghi e indicandone i possibili usi, dall'edilizia alla medicina. Un'altra memoria, che gli storici ritengono assai importante, è ricavata da tre conferenze intitolate *Analogie meno osservate dei tre regni della Natura*. Vi espone una teoria secondo la quale i tre regni (animale, vegetale e minerale) erano sì distinti ma, in qualche modo, interconnessi. Questo modo di pensare si collegava alle idee di Charles Bonnet (1721-1793) sulla "catena dell'essere" ovvero

la continuità fissa per l'eternità del creato, dal livello più basso (l'atomo) al più alto (i cherubini). Il tutto obbediva in ogni caso, secondo Molina, a un Disegno Divino. Come si vede, si trattava di idee non proprio ortodosse, tant'è che un suo ex-allievo, Camillo Ranzani (1775-1841) lo denunciò all'Arcivescovo di Bologna. Molina ebbe alcuni fastidi e gli fu proibito di insegnare ma, alla fine, fu assolto e il testo, con qualche taglio, vide tranquillamente la luce. Charles Darwin (1809-1882) fu tra quelli che citarono i suoi lavori sul continente Sud Americano e si può pensare che conoscesse anche queste tormentate *Analogie*.

Il nome di Molina viene associato talvolta anche al pensiero di Theilard De Chardin (1881-1955) il gesuita che si proponeva di conciliare la rivelazione cristiana con la scienza.



Figura 4
Saggio sulla storia naturale del Chili (1782)

LA MEMORIA "SUL CARBONE"

Si distinguono, secondo Molina, quattro diversi stati o forme di questo prodotto dell'azione "disorganizzatrice" del fuoco sul materiale vegetale. Essi sarebbero:

1. L'ossido carbonoso, ossia il carbone comune di legno
 2. Il carbon di terra o fossile
 3. Il carbonio, ovvero il carbone puro
 4. Il carbonio saturato di ossigeno e sublimato dal calore, chiamato "gaz" acido carbonico.
- A proposito del primo, dopo averne descritto le proprietà fisiche, Molina afferma che non si tratta di una sostanza semplice (oggi elemento) ma di un "ossido" cioè un composto che contiene anche ossigeno, molto idrogeno, potassa o alcali fisso e terra. La Natura lo produceva tramite la combustione fortuita delle foreste ma, da subito, gli uomini cercarono di imitarla in ragione della sua utilità visto che il carbone comune "con poco volume fa l'effetto d'una gran massa di legna". Segue la descrizione delle tecniche, anche di quelle risalenti ai tempi di Plinio, con la precisazione che il metodo più economico ed efficiente era quello in uso al momento in Inghilterra, basato sulla combustione all'interno di cilindri in ferro. Il carbone ottenuto in questo modo era adatto a molti usi ma, specialmente, alla preparazione della polvere da cannone. Non manca un richiamo al "celebre Americano" Rumford (Sir Benjamin Thompson, 1753-1818) che, tra le altre cose, si occupò del potere calorifico della legna, del carbone e della carbonella, inventando pure la cosiddetta "cucina economica". Molina continua l'esposizione dilungandosi sulle proprietà antisettiche del

carbone e sulla sua stabilità, portando numerosi esempi. Si va dall'abbrustolimento dei pali da conficcare nel terreno per evitare che marciscano a contatto con l'umidità, alla sostituzione della latta con docce di legno "ben abbronzato al fuoco e ben impeciato" per raccogliere l'acqua dei tetti. Un esempio curioso è quello dei fornelli portatili resi inattaccabili con un rivestimento costituito da una miscela di argilla e carbone. Di certo pochi chimici sanno che l'inventore di questa tecnica fu lo scozzese Joseph Black (1728-1799) colui che occupa un posto d'onore nella storia della loro disciplina grazie agli studi sull'anidride carbonica o aria "fissa" [15]. Non mancano nell'elenco di Molina le applicazioni del carbone come sostanza in grado di prevenire la putrefazione delle carni, disinfettare e togliere il cattivo odore a quelle in via di deterioramento, purificare le acque destinate al consumo umano, purificare gli olii rancidi, chiarificare i liquidi torbidi, lucidare superfici metalliche, isolare termicamente le case e, infine, rendere bianchi i denti e il fiato "dolce". Dopo il carbone comune o "di legno", Molina si occupa di quello fossile, detto anche di terra o minerale, oppure "di litantrace". Ce ne sono di due tipi, uno più moderno e imperfetto, l'altro più antico. Il primo sarebbe composto da tronchi d'albero sepolti a bassa profondità e carbonizzati "per le effervescenze delle materie sotterranee" che possono trasformarsi in torba. Quelli che si trovano nei fiumi finiscono, prima o poi, in fondo ai mari e combinandosi con bitumi di origine vegetale o animale si riducono a "perfetto" carbone. Le antiche irruzioni dell'oceano all'interno delle terre avrebbero creato le immense miniere che, ad esempio, si trovano nel Nord Europa e altrove. Molina passa poi a descrivere queste miniere e, in dettaglio, la conformazione degli strati. Non trascura di citare i luoghi dell'Appennino bolognese dove, specialmente nei torrenti, si trovano dei frammenti che i locali chiamano "carbon pagano".

Ma ciò che interessa maggiormente è la segnalazione di numerose sorgenti di "olio di sasso", ossia di petrolio, derivato secondo lui dalla distillazione del carbone ad opera del calore sotterraneo. La sua presenza sarebbe quindi un indizio della esistenza di ricche miniere di carbone, combustibile quanto mai prezioso. Molina non immaginava che un giorno questo "distillato" avrebbe superato di molto il valore del carbone...

Dopo i cenni al petrolio, si passa alla descrizione dei metodi di distillazione del carbon fossile inventati dal "popolo ingegnoso" dell'Inghilterra e non manca qualche notizia sulla cosiddetta "acqua stitica o stittica", ricavata dalla distillazione, che il tedesco Pfeiffer impiegava per accelerare e semplificare il processo di concia delle pelli [16]. A parte questa particolare applicazione, i maggiori pregi del carbone il Molina li individua nell'uso come combustibile per la produzione di vapore nelle macchine idrauliche e nelle navi, nonché nella produzione di gas illuminante. Cita a questo proposito la recentissima diffusione in terra londinese dei bruciatori di Argand, addirittura seimilatrecento, per l'illuminazione dei vari quartieri della metropoli e, restando in Italia, l'attesa per la pubblicazione dello studio del fisico Giovanni Aldini (1762-1834) [17]. Alle poche pagine sul carbon fossile ne seguono altre, con un'impostazione di carattere chimico, dedicate alle varie forme di carbonio elementare, ossia di "carbon puro spogliato di tutte le materie eterogenee". Questo entra nella composizione dei vegetali, delle parti molli degli animali, nei carbonati, e anche di alcuni minerali metallici ecc...

Un'attenzione particolare la dedica al diamante con un richiamo a Newton, che ne sospettò la combustibilità in ragione della sua accentuata capacità di rifrangere la luce e alle esperienze rivelatrici di Louis Bernard Guiton de Morveau (1737-1816) che dalla combustione del diamante in un contenitore di ferro ricavò il solo "gaz carbonico" e acciaio [18]. Da ciò la deduzione che diamante e carbone puro fossero, in pratica, la stessa cosa.

L'ultima parte della memoria è dedicata all'anidride carbonica, a quei tempi nota come acido carbonico, dopo aver assunto vari nomi da acido aereo (Torbern Bergman, 1735-1784) ad aria fissa e, ancora, ad aria mefitica. Spiega come si produce, quali sono i rap-

porti in peso fra carbonio ed ossigeno, ne illustra le proprietà fisiche e ricorda che la famiglia dei carbonati di “calce” gli deve la sua struttura e la sua indole. Spiega anche come interagisce con la vegetazione, ritenendo della massima importanza per il suo sviluppo l’aria carica di acido carbonico e la presenza di terreni calcarei, ricchi appunto di carbonio, convertibile nel gas suddetto. Non trascura neppure i processi fermentativi sui quali aveva gettato luce Thomas Henry (1734-1816). La descrizione delle sue virtù calmanti, antiputride e “salutifere” in varie malattie, quando venga assunto attraverso le acque acidule, fa capire che era considerato un ausilio prezioso anche per la medicina e l’igiene. La capacità di neutralizzare gli alcali, come la calce viva, e il suo contributo alla formazione delle stalattiti e delle stalagmiti è altrettanto degno di nota. Molina conclude osservando che nonostante la sua fugacità l’acido carbonico “conserva sempre la sua identità sotto un tale stato in tutte le sue combinazioni, che sono infinite” e ne esalta la capacità di uscire dalle rocce in cui è imprigionato anche a distanza di migliaia d’anni, senza aver perduto le sue caratteristiche. Queste parole mostrano come ancora ci si meravigliasse che un gas potesse “uscire” da un solido.

L’“aria solida” era stata osservata dal fisiologo Stephen Hales (1677-1761), che ne aveva riconosciuto le singolari proprietà [19], mentre Joseph Black (1728-1799) aveva approfondito gli studi, esteso e completato gli esperimenti di Hales utilizzando anche le eleganti apparecchiature tuttora esposte nel museo di Edimburgo (Figura 5). Il fluido elastico, che si liberava dai carbonati ed era capace di ricombinarsi con la calce viva, Black lo chiamò, con qualche esitazione, “aria fissa”. Ecco le parole con cui Black terminava la sua memoria del 1756: *“To this I have given the name of fixed air, and perhaps very improperly; but I thought it better to use a word already familiar in philosophy, than to invent a new name, before we be more fully acquainted with the nature and properties of this substance, which will probably be the subject of my further inquiry”* [15]. Ci fanno apprezzare non solo il valore della ricerca, ma anche il senso della misura e la prudenza nell’uso delle parole in auge ai quei tempi. Anche lo stile di Molina, come appare da un’altra memoria [14] è signorilmente dimesso. Rivolgendosi agli Accademici scriveva: “Vi prego di condonarmi, e il fastidio che vi ho arrecato, e il tempo che inutilmente vi ho fatto perdere”. Era stato il primo scienziato cileno ma non si prendeva troppo sul serio.

Ringraziamenti

La foto del busto di Molina è messa cortesemente a disposizione dalla Galleria d’Arte Moderna di Bologna e quella dell’alambicco di Joseph Black (ScottishMuseum) dal Dott. Pietro Matteucci.



Figura 5
Alambicco di
Joseph Black
(Scottish Museum,
Edimburgo)

BIBLIOGRAFIA

- [1] R. J. Forbes, L'uomo fa il mondo, Einaudi, Torino, 1960, pp. 221-224
- [2] J.I. Molina, Memoria X. Sul Carbone in Memorie di storia naturale, lette in Bologna, nelle adunanze dell'istituto, dall'abate Gioan-Ignazio Molina, Americano, membro dell'istituto pontificio, Seconda Parte, Tipografia Marsigli, Bologna, 1821
- [3] M. Taddia, *Nuova civiltà delle macchine*, **22**(3), 13(2004)
- [4] Hernan Briones Toledo, *El abate Juan Ignacio Molina: ensayo critico-introductorio a su vida y obra*, Editorial Andres Bello, Santiago de Chile, 1968
- [5] F. Guerra, Molina Juan Ignacio in C.C. Gillispie (ed.) Dictionary of Scientific Biography, Vol. IX, Charles Scribner's Sons, New York, 1970, p. 458
- [6] C.E. Ronan, Juan Ignacio Molina: The World's Window on Chile, [American University Studies, Series IX:History, Vol. 198], Peter Lang Publishing, Inc., New York, 2002
- [7] N. Guasti, Juan Ignacio Molina: un gesuita cileno espulso di fronte all'Illuminismo europeo, Giornata di Studi- Milano Bicocca, 8 gennaio 2010
http://www.miscellaneasas.it/migrazionedelleidee/interventi/interventi_guasti.pdf
- [8] M. Menichetti, The geological perspective of Italy and chile by Abbot Juan Ignacio Molina between the 18th and 19th centuries, *Rev. Asoc. Geol. Argent.* **68**(3), 2011, p. 464
- [9] A.Goic, *Rev. Med. Chil.* 1999 Oct;**127**(10):1264-8
- [10] C. E. Ronan, *CLAHR: Colonial Latin American Historical Review*, **12**(1), 59 (2003)
- [11] G. I. Molina, Saggio sulla storia naturale del Chili, Stamperia S. Tommaso d'Aquino, Bologna, 1782
- [12] G. I. Molina, Saggio sulla storia civile del Chili, Stamperia S. Tommaso d'Aquino, Bologna, 1787
- [13] J.I. Molina, Memorie di storia naturale, lette in Bologna, nelle adunanze dell'istituto, dall'abate Gioan-Ignazio Molina, Americano, membro dell'istituto pontificio, Prima e Seconda Parte, Tipografia Marsigli, Bologna, 1821
- [14] Gian-Ignazio Molina, Osservazioni sulla fisica costituzione e sui prodotti minerali della montagna bolognese, Clueb, Bologna, 1989
- [15] J.Black, *Experiments upon magnesia alba, quicklime and other alkaline substances*, 1755; Published by The Alembic Club, Edinburgh, 1898, p. 30
- [16] Pfeiffer, Opuscoli scelti sulle scienze e le arti, Tomo XIX, Marelli, Milano, 1796, p.420
- [17] M. Taddia, *La Rivista dei Combustibili*, **62**(5-6), 351 (2008)
- [18] L.B. Guiton de Morveau, *Ann. Chim. Phys.* **31**, 72 (1799)
- [19] F. L. Holmes, Lavoisier and the Chemistry of Life: An Exploration of Scientific Creativity, The University of Wisconsin Press, Madison, 1985, p.4

LA DIVISIONE SSC NEL GdL SYNGAS E IMPIANTI DI GASSIFICAZIONE

Gruppo di lavoro sugli **impianti di gassificazione (per la produzione di SYNGAS)**: collaborazione tra CTI, Enea, CNR di Napoli, **Stazione Sperimentale Combustibili** e alcune società impiantistiche, oltre a Energetica e Univer, promotori dell'iniziativa. Il lavoro – che dovrebbe concludersi tra la fine dell'anno e i primi mesi del 2013 – sfocerà in una Raccomandazione Tecnica *CTI 13: Classificazione, requisiti essenziali, regole per l'offerta, l'ordinazione, la costruzione e il collaudo*.

comotti@ssc.it

PROVE ALL'AUTODROMO DI MONZA PER IL PROGETTO SMELLER: PRIMI CONTRIBUTI SSC

Dal **3 al 5 Dicembre** si sono svolte presso l'**Autodromo di Monza** le prove in campo con l'utilizzo di sensori remoti per l'individuazione di autovetture fortemente inquinanti (*high emitters*).

Il **Laboratorio SSC Emissioni Autoveicolari (LEA)** ha fornito supporto tecnico e il coordinamento coi partners di progetto (Unimib, JRC di Ispra) per i *test on road* da confrontare con le prove svolte presso il LEA sulle medesime autovetture. Allo scopo sono state sviluppate rampe di accelerazione rappresentative di una guida reale urbana in partenza da un incrocio semaforizzato.

amaggioni@ssc.it

PROGETTO ENSPIRIT (FP7): PRESENTATO IL DRAFT FINALE

Il **15 Novembre** è stato presentato il *draft* finale del **Progetto ENSPIRIT** nell'ambito del FP7 della Commissione Europea. Il **Laboratorio SSC Emissioni Autoveicolari (LEA)** partecipa al *proposal* come *RTD performer* (ricerca finanziata al 100% dalle SME coinvolte nel progetto) in veste di validatore di una nuova tecnica di trattamento catalitico degli ossidi di azoto per l'abbattimento delle emissioni in riferimento alla normativa EPA Tier 4 sulle *non-road emissions* in vigore dal 2015. I dispositivi realizzati verranno testati presso il **LEA** previa loro applicazione su autovetture diesel.

casadei@ssc.it

COLLABORAZIONE SSC - OSSERVATORIO METEOROLOGICO DI MILANO DUOMO

Nel mese di ottobre è stata stipulata una convenzione di durata decennale tra SSC e Osservatorio meteorologico di Milano Duomo (OMD) per la concessione dell'utilizzo gratuito del proprio sito al fine di installare un nuovo punto attrezzato per misurazioni meteorologiche. La strumentazione installata, oltre ad un pannello fotovoltaico per l'alimentazione, comprende una centralina di acquisizione computerizzata e i sensori di pressione atmosferica, direzione e intensità vento, temperatura dell'aria, umidità dell'aria, quantità di pioggia e quantità di grandine. La stazione fa parte di una rete meteo urbana in via di sviluppo a livello nazionale.

bertagna@ssc.it



Strumentazione per misurazioni meteorologiche installata presso la SSC

CARBONE: le prospettive dell'UCG (gassificazione sotterranea "in situ")

Anticipiamo alcune INFO sull'argomento, oggetto di un'INDAGINE SSC 2013 in corso. L'indagine rientra in un aggiornamento di un precedente studio sulle "Clean Coal Technologies" (disponibile sul sito SSC nella sezione MONOGRAFIE http://www.ssc.it/pdf/2003/TECNOLOGIE_PULITE_ELETTICITA_GAS_CARBONE_CCT_TZ.pdf)

"Coal set to make a comeback in the UK with UCG" (agosto 2012)

www.ucgassociation.org/index.php?option=com_content&view=article&id=309:coal-set-to-make-a-comeback-with-ucg&catid=38:current-news&Itemid=429

La mappa dei progetti UGC nel mondo

http://www.ucgassociation.org/index.php?option=com_content&view=article&id=70&Itemid=219

Alcuni riferimenti sulla tecnologia UGC (Underground Coal Gasification)

www.environment-agency.gov.uk/static/documents/Business/UCG_factsheet_16_Aug10.pdf
www.ssc.it/pdf/2011/ID144_CCS_CATTURA_%20SEQUESTRO_CO2_TZ_SSC.pdf

UCG and GTL

Alla gassificazione del carbone (*UCG*) può essere affiancato il processo *GTL* (*Gas to Liquids*). In definitiva, partendo dal carbone si "passa" per un gas (SYNGAS) dal quale si possono ottenere prodotti LIQUIDI (prodotti chimici e combustibili liquidi con caratteristiche analoghe ai tagli petroliferi usati come carburanti).

IEA Underground coal gasification workshop

<http://www.iea-coal.org.uk/site/2010/conferences/conference-papers/underground-coal-gasification-workshop?>
<http://ucg.coalconferences.org/ibis/UCG2/my-event>

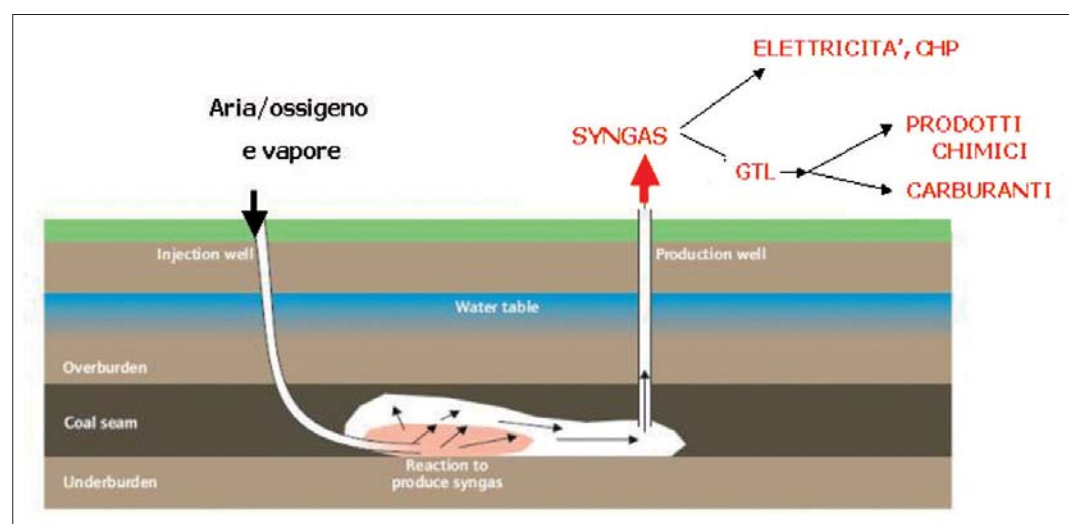
Dunque dal SYNGAS - ottenuto dal CARBONE mediante UCG - si possono ottenere:

- **ELETTICITA'** - anche in co-generazione (CHP) (quindi ad alto rendimento) - bruciando il gas in centrali a ciclo combinato;
- **CARBURANTI**: attraverso la nota sintesi *GTL* Fischer-Tropsch, si ottiene una sorta di grezzo (SYNCRUDE) da cui si possono ottenere combustibili adatti al trasporto (CARBURANTI).

Tiziana Zerlia

Prodotti
potenziali dalla
gassificazione
sotterranea del
carbone(UCG)

Fonte: Technology
Roadmap - High-
Efficiency, Low-
Emissions Coal-
Fired Power
Generation -
OECD/IEA, 2012
- www.iea.org



SSC, filiere bioenergetiche e reti d'impresa

Quasi un'impresa su quattro (il 23,6%) tra il 2009 e il 2012 ha investito nella green economy. Elevata la propensione all'innovazione (il 37,9% delle imprese che investono in eco-sostenibilità hanno introdotto innovazioni di prodotto o di servizio nel 2011) e la tendenza all'export (il 37,4% delle imprese green vanta presenze sui mercati esteri). Queste sono solo alcune delle informazioni che emergono dal rapporto **GreenItaly 2012** di Unioncamere e Fondazione Symbola. Sempre secondo questo rapporto, tra le imprese che operano in “*ambito green*” si sta sempre più affermando una logica di rete, di integrazione di filiera: a metà settembre 2012 quasi il 20% (87 su 458) dei contratti di rete siglati in Italia può essere considerato *green*.

Per **reti di impresa** si intende un accordo, o meglio un contratto, che consente alle imprese di mettere in comune attività e risorse allo scopo di migliorarne e potenziarne gli effetti.

Delle prospettive e delle opportunità offerte dalle **reti di impresa** nello specifico comparto della **Green Energy** si è discusso in un seminario del 29 novembre scorso tenuto a Milano (*Le reti di impresa per la green energy: prospettive e opportunità*) organizzato dalla CCIAA di Milano in collaborazione con l'Aicq e l'Assoretipmi. Come auspicato dagli organizzatori, la giornata ha avuto un taglio sostanzialmente pragmatico. Una sessione mattutina con finalità didattiche durante la quale, tra l'altro, è stata presentata la situazione del mercato per la Green Energy in Italia e in Europa e dove sono state discusse le novità giuridiche nella regolazione dei rapporti nel contratto di rete dopo la riforma del 2012 e una sessione pomeridiana incentrata soprattutto su alcune *case histories*, testimonianze reali che hanno fatto emergere le potenzialità delle reti di impresa nella green energy.

Il convegno (atti disponibili all'indirizzo [www.retipmi.it/pmi/news/newstutte/item-list/tag/camera di commercio di milano](http://www.retipmi.it/pmi/news/newstutte/item-list/tag/camera%20di%20commercio%20di%20milano)) ha rappresentato un'importante occasione di confronto per approfondire la riflessione sui punti forza e sulle criticità delle reti di impresa, che si configurano come uno “strumento” in grado di migliorare la capacità innovativa e la competitività sul mercato delle imprese e come tale sono di grande interesse per la Green energy.

Alla giornata ha partecipato anche la Divisione SSC con un intervento di Tiziana Zerlia dal titolo ***Dalle filiere bioenergetiche alle reti di impresa: condizioni per lo sviluppo***.



www.ssc.it/pdf/2012/ID198_RETI_IMPRESA_FILIEREBIOENERG_TZ_29XII2012.pdf

La presentazione ha voluto dare una chiave lettura dell'evoluzione delle filiere bioenergetiche (dal decollo allo sviluppo) attraverso l'“osservatorio sul mercato” – molto particolare e agganciato all'economia reale - rappresentato dalla **Stazione Sperimentale per i Combustibili**, Istituto sperimentale che - grazie all'esperienza tecnico-scientifica e sperimentale sui COMBUSTIBILI FOSSILI - maturata dagli anni '40 - ha potuto dare un contributo significativo a partire dai primi anni 2000 alla valorizzazione delle filiere bioenergetiche a favore del mercato.

Giacomo Pinelli

“La Calorimetria di Reazione per la sicurezza e l’ottimizzazione dei Processi chimici” - 26^a edizione **Il contributo della Divisione SSC allo Studio sullo Sviluppo e Sicurezza dei Processi Chimici**

Il 9 Ottobre 2012 si è tenuto presso la sala conferenze della CCIAA di Palazzo Turati a Milano il 26° Convegno su “La Calorimetria di Reazione per la sicurezza e l’ottimizzazione dei Processi chimici”.

Il laboratorio Termochimica della Divisione Combustibili di Innovhub Stazioni sperimentali per l’industria organizza, in collaborazione con Mettler Toledo, ininterrottamente da 26 anni, questa giornata di studio.

Il laboratorio Termochimica è nato a seguito dell’incidente di Seveso del 1976 per volere di Paolo Cardillo, ricercatore internazionalmente riconosciuto nel campo degli studi sulla sicurezza chimica e problematiche inerenti le reazioni fuggitive.

Il laboratorio si pone al servizio delle numerose piccole e medie aziende che costellano il settore chimico a livello nazionale. Questa giornata è uno degli esempi di come la Divisione Combustibili abbia tra i suoi target, la promozione e il sostegno dell’innovazione e dello sviluppo scientifico e tecnologico

L’evento è nato nel 1986 per promuovere e diffondere le allora nascenti tecniche calorimetriche per la valutazione della sicurezza chimica. Nel corso degli anni è stata volontà degli organizzatori porre maggiore attenzione non solo alle tecniche calorimetriche e alla sicurezza chimica ma anche all’ottimizzazione e allo sviluppo dei processi chimici. Negli anni dunque un evento di nicchia, che aveva come tematica principale la calorimetria di reazione, si è trasformato in un evento di interesse a largo spettro, punto di riferimento in Italia per chi è alla ricerca di supporto allo sviluppo di nuovi prodotti e al miglioramento delle tecnologie e dei processi produttivi. Nella congiuntura storica ed economica non particolarmente favorevole per l’industria in generale e chimica in particolare gli organizzatori sono molto soddisfatti del successo che ha avuto l’evento: un’ottantina di iscritti apparte-



*Panoramica del
laboratorio
Termochimica*

menti per la maggior parte al mondo dell'industria, delle pubbliche amministrazioni (vigili del fuoco, ARPA,...) e università.

La disciplina del process safety (ovvero l'ottimizzazione sicura di una sintesi industriale) si è affermata a metà degli anni '80, immediatamente dopo i due grandi incidenti industriali di Flixborough, in Inghilterra e di Seveso in Italia grazie al progresso tecnologico che ha messo a disposizione dei Chimici innovativi strumenti analitici e di sviluppo come la Calorimetria di reazione e le tecniche analitiche per il controllo on-line delle reazioni.

L'industria chimica presenta un alto livello di complessità, attribuibile alla grande varietà di tecnologie su cui si basa (energetiche, chimiche, meccaniche, di trasporto).

La competitività e l'esistenza stessa delle aziende chimiche sono legate alla capacità di gestire con la giusta consapevolezza tale complessità, che comporta un elevato pericolo potenziale.

La sicurezza in ambiente chimico ha un significato molto vasto, data la varietà dei rischi ai quali può essere esposta un'industria che operi in questo settore. Il rischio chimico è principalmente messo in relazione con la reattività e la tossicità dei prodotti utilizzati, e questo ha delle innegabili implicazioni a livello umano, sociale, ambientale ed economico.

Spesso rendere un processo più sicuro porta anche ad un'ottimizzazione del processo stesso: purtroppo questo concetto non è ancora entrato a far parte della cultura chimica ed a tutti i livelli, sia in ambito aziendale sia in ambito accademico si parla di sicurezza perché si deve ottemperare a quanto previsto dalla legge.

Il congresso vede da anni tra i relatori rappresentanti del mondo industriale che portano esempi concreti di applicazione di tecniche calorimetriche, termoanalitiche ed analitiche per l'ottimizzazione di processi chimici, segno che il seppur elevato investimento iniziale in termini economici e di risorse umane venga ampiamente ripagato in termini di guadagno effettivo e non solo "potenziale" calcolato sulla base di un mancato incidente.

Il calorimetro di reazione è un reattore automatizzato che permette di condurre una sintesi con il perfetto controllo di tutti i parametri in gioco: agitazione, temperatura, tempi di dosaggio. È inoltre possibile inserire nel reattore diverse sonde di misura (pH, FTIR,...) che permettono di monitorare l'andamento della reazione in situ. Questo strumento, oltre a fornire dunque dati termici fondamentali per la caratterizzazione del sistema, il suo conseguente scalaggio e la valutazione della sicurezza intrinseca, permette di comprenderne con precisione i meccanismi di sintesi. Variazioni istantanee dei parametri in gioco possono essere valutate immediatamente on line e, senza prelievi off line di alcun tipo, danno un'indicazione immediata delle conseguenze delle variazioni sul risultato finale della sintesi.

Per l'esperienza acquisita negli anni come utilizzatori dello strumento per studiare sintesi frutto di mesi di lavoro di un team di ricerca, possiamo dire che il calorimetro di reazione



Calorimetro di reazione RC1 con sonda FTIR in uso presso il Laboratorio Termochimica

è in assoluto il metodo migliore per l'ottimizzazione delle reazioni: spesso con il calorimetro di reazione, sono sufficienti pochi esperimenti mirati per ottenere un risultato ed una conoscenza globale del processo non raggiunti in mesi di studi.

Nel Laboratorio Termochimica della Divisione Combustibili si lavora da anni su reazioni industriali con lo scopo principale di portare sull'impianto una reazione ottimizzata ed intrinsecamente sicura.

L'esempio classico è rappresentato dalla reazione di produzione di un intermedio termicamente instabile che nel laboratorio di Ricerca e Sviluppo dell'azienda Committente è stata messa a punto a bassa temperatura al fine di stare il più lontano possibile dalla temperatura di decomposizione ed evitare l'innescò di una reazione fuggitiva incontrollata. Spesso questa "regola" che nasce dalla percezione comune del pericolo (sicurezza è stare il più lontano possibile dalla temperatura di decomposizione della miscela di reazione) è totalmente errata. A basse temperature la velocità di reazione è bassa per cui, da un punto di vista dell'ottimizzazione del processo, la reazione è lenta ed i tempi di produzione si allungano e da un punto di vista della sicurezza una reazione lenta comporta un accumulo di reattivo che in caso di perdita di controllo del sistema potrebbe innescare una reazione fuggitiva.

Per entrare più in dettaglio, una reazione condotta in modalità semi-batch (con dosaggio di reattivo su un piede di reazione) è in termini generali più sicura di una reazione condotta in batch (con carica di tutti i reattivi a temperatura ambiente e riscaldamento) in quanto in caso incidentale (perdita del controllo termico del processo) è possibile interrompere il dosaggio e sottrarre uno dei reattivi alla reazione stessa. Una reazione condotta in modalità semi-batch, ma ad una temperatura non adeguata perché troppo bassa procede con accumulo di reattivo trasformandosi di conseguenza in un sistema batch.

Per la nostra esperienza spesso è stato sufficiente innalzare la temperatura di reazione per aumentarne la cinetica e trasformare così un processo poco produttivo e potenzialmente fuggitivo in un processo ottimizzato e sicuro. Ovviamente queste modifiche possono essere portate avanti soltanto conoscendo perfettamente i parametri termici della reazione, dati ricavabili unicamente grazie alla calorimetria di reazione.

La valutazione della sicurezza di un processo chimico da parte di un laboratorio esterno come il nostro non può che essere il frutto di una stretta collaborazione e rapporto di fiducia. Il nostro team deve conoscere ogni minimo dettaglio del sistema oggetto dello studio e deve potersi interfacciare con rappresentanti della ricerca, dello sviluppo e dell'industrializzazione del processo. Generalmente lo studio parte da un'analisi dettagliata della letteratura specializzata nel campo dello studio e valutazione delle reazioni fuggitive.

Le prove sperimentali si articolano poi, in diversi stadi: si parte dallo studio della stabilità termica di reagenti, prodotti, intermedi isolati, miscele di reazione e tutti quelle fasi di lavorazione che prevedono nel processo un riscaldamento (distillazione, essiccamento, ecc.) mediante tecniche quali DSC, calorimetria a flusso di calore e calorimetria adiabatica. Segue lo studio calorimetrico dei diversi step di reazione della sintesi in esame.

Per concludere è possibile riprodurre alcuni scenari incidentali (i peggiori credibili) mediante calorimetria adiabatica a bassa inerzia termica e raccogliere i dati necessari per il corretto dimensionamento dei sistemi di sfogo delle sovrappressioni necessari per mantenere il reattore in sicurezza. Lo studio si conclude con una valutazione complessiva della sicurezza del processo ed annotazioni riguardanti possibili vie di ottimizzazione.

Lucia Gigante

Dall'Europa

AMBIENTE

Efficienza energetica

✓ **G.U.C.E.**

L315 del 14-11-2012

Estremi

DIRETTIVA 2012/27/UE del 25 ottobre 2012

Titolo

DIRETTIVA 2012/27/UE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO

del 25 ottobre 2012 sull'efficienza energetica, che modifica le direttive 2009/125/CE e 2010/30/UE e abroga le direttive 2004/8/CE e 2006/32/CE

Contenuti

La direttiva stabilisce un quadro comune di misure per la promozione dell'efficienza energetica nell'Unione al fine di garantire il conseguimento dell'obiettivo principale dell'Unione relativo all'efficienza energetica del 20 % entro il 2020 e di gettare le basi per ulteriori miglioramenti dell'efficienza energetica al di là di tale data.

Essa stabilisce norme atte a rimuovere gli ostacoli sul mercato dell'energia e a superare le carenze del mercato che frenano l'efficienza nella fornitura e nell'uso dell'energia e prevede la fissazione di obiettivi nazionali indicativi in materia di efficienza energetica per il 2020.

Da segnalare in particolare il Capo II relativo all'efficienza nell'uso dell'energia in cui agli articoli 4 e 5 vengono citate le "Ristrutturazioni di immobili" ed il "Ruolo esemplare degli edifici degli enti pubblici"; viene precisato, infatti, che dal 1° gennaio 2014 il 3% della superficie coperta utile totale degli edifici riscaldati e/o raffreddati di proprietà del proprio governo centrale e da esso occupati sia ristrutturata ogni anno per rispettare almeno i requisiti minimi di prestazione energetica che esso ha stabilito.

La quota del 3 % è calcolata sulla superficie coperta totale degli edifici con una superficie coperta utile totale superiore a 500 m². Tale soglia è portata a 250 m² a partire dal 9 luglio 2015.

Per quanto riguarda, invece, le aziende di grandi dimensioni, gli Stati membri dovranno garantire che tali imprese siano soggette a un audit energetico svolto in maniera indipendente ed efficiente in termini di costi da esperti qualificati o accreditati entro il 5 dicembre 2015 e almeno ogni quattro anni dalla data del precedente audit energetico.

I requisiti stabiliti dalla presente direttiva sono requisiti minimi e non impediscono ai singoli Stati membri di mantenere o introdurre misure più rigorose.

Rifiuti, vetro

✓ **G.U.C.E.**

L337 del 11-12-2012

Estremi

REGOLAMENTO (UE) N. 1179/2012 DELLA COMMISSIONE

Titolo

REGOLAMENTO (UE) N. 1179/2012 DELLA COMMISSIONE del 10 dicembre 2012 recante i criteri che determinano quando i rottami di vetro cessano di essere considerati rifiuti ai sensi della direttiva 2008/98/CE del Parlamento europeo e del Consiglio

Contenuti

Il presente regolamento stabilisce criteri atti a determinare in quali casi i rottami di vetro destinati alla produzione di sostanze od oggetti di vetro attraverso processi di rifusione cessano di essere rifiuti.

Le condizioni affinché tali rottami possano cessare di essere considerati “rifiuti” sono le seguenti:

1. i rottami ottenuti dall’operazione di recupero soddisfino i criteri di cui al punto 1 dell’allegato I;
2. i rifiuti utilizzati come materiale dell’operazione di recupero soddisfino i criteri di cui al punto 2 dell’allegato I
3. i rifiuti utilizzati come materiale dell’operazione di recupero siano trattati in conformità ai criteri di cui al punto 3 dell’allegato I;
4. il produttore abbia rispettato i requisiti di cui agli articoli 4 e 5;
5. i rottami di vetro siano destinati alla produzione di sostanze od oggetti di vetro mediante processi di rifusione.

Il decreto si applica a decorrere dall’11 giugno 2013.

Dall’Italia

AMBIENTE

Inquinamento elettromagnetico

✓ G.U.

n. 245 del 19 ottobre 2012

Estremi

DL 18 ottobre 2012, n. 179

Titolo

Ulteriori misure urgenti per la crescita del paese - cd. “Crescita-bis”

Contenuti

In campo ambientale si segnala il seguente articolo:

- Art. 14, comma 8: ferme restando, per quanto non espressamente disciplinato dal presente articolo, le vigenti le disposizioni contenute nel DPCM 8 luglio 2003, recante fissazione dei limiti di esposizione, dei valori di attenzione e degli obiettivi di qualità per la protezione della popolazione dalle esposizioni a campi elettrici, magnetici ed elettromagnetici all’interno di edifici utilizzati come ambienti abitativi con permanenze continuative non inferiori a quattro ore giornaliere si assumono a titolo di misura di cautela per la protezione da possibili effetti anche a lungo termine eventualmente connessi con le esposizioni ai campi elettromagnetici i valori di attenzione indicati nella tabella 2 all’allegato B del citato decreto.

Ai fini della progressiva minimizzazione della esposizione ai campi elettromagnetici, i valori di immissione dei campi elettrici, magnetici ed elettromagnetici generati a frequenze comprese tra 100 kHz e 300 GHz, calcolati o misurati all’aperto nelle aree intensamente frequentate, non devono superare i valori indicati nella tabella 3 dell’allegato B del citato decreto 8 luglio 2003.

Le tecniche di misurazione e di rilevamento dei livelli di esposizione da adottare sono quelle indicate nella norma CEI 211-7 o specifiche norme emanate successivamente dal CEI.

Saranno individuate in proposito apposite Linee Guida predisposte dall’ISPRA dalle ARPA/APPA.

✓ **G.U.**

n. 299 del 24-12-2012

Estremi

D.M. 29 novembre 2012 – Ministero dell'Ambiente e della tutela del Territorio e del Mare

Titolo

Individuazione delle stazioni speciali di misurazione della qualità dell'aria previste dall'articolo 6, comma 1, e dall'articolo 8, commi 6 e 7 del decreto legislativo 13 agosto 2010, n. 155

Contenuti

Il D. Lgs. n. 155 del 13 agosto 2010 andava a costituire un quadro normativo nuovo sulla qualità dell'aria, imponendo standard qualitativi elevati ed omogenei basati su sistemi di acquisizione, trasmissione e messa a disposizione dei dati e delle informazioni relativi alla valutazione della qualità dell'aria ambiente, organizzato in modo da rispondere alle esigenze di tempestività della conoscenza da parte di tutte le amministrazioni interessate e del pubblico. Presupposto del sistema era stata la zonizzazione del territorio e la relativa classificazione delle zone e degli agglomerati urbani.

All'art. 6 del decreto del 2010 veniva esplicitata la necessità di individuare casi speciali di valutazione della qualità dell'aria ambiente e si stabiliva che con decreto del Ministro dell'ambiente venissero scelte, in modo da individuare le variazioni geografiche e l'andamento a lungo termine delle concentrazioni nell'aria ambiente:

a) almeno tre stazioni di misurazione di fondo in siti fissi di campionamento rurali, scelte nell'ambito delle reti di misura regionali (concentrazione di massa totale e concentrazioni per speciazione chimica del PM_{2,5} su base annuale); le stazioni appartenenti a questa categoria sono indicate all'art. 2 del D.M. 29 novembre 2012;

b) almeno sette stazioni di misurazione del benzo(a)pirene, scelte nell'ambito delle reti di misura regionali (benzo(a)antracene, benzo(b)fluorantene, benzo(j)fluorantene, benzo(k)fluorantene, indeno(1,2,3-cd)pirene e dibenzo(a,h)antracene, al fine di verificare la costanza dei rapporti nel tempo e nello spazio tra il benzo(a)pirene e gli altri idrocarburi policiclici aromatici); esse vengono riportate all'art. 3 del presente decreto;

c) almeno tre stazioni di misurazione di fondo (arsenico, cadmio, nichel, mercurio, benzo(a)pirene), così come riportate all'art. 4 del decreto.

d) sette stazioni di misurazione in sito fisso urbano (concentrazione di massa totale e speciazione chimica del PM₁₀ e del PM_{2,5} su base annuale), indicate all'art. 5 del DM.

L'art. 8 riguardava invece la scelta di stazioni per il monitoraggio dell'ozono (elenco riportato agli artt. 6 e 7 del nuovo decreto).

Rifiuti, veicoli fuori uso

G.U.

✓ n. 236 del 9-10-2012

Estremi

DECRETO 24 maggio 2012 - MINISTERO DELL'AMBIENTE E DELLA TUTELA DEL TERRITORIO E DEL MARE

Titolo

Modifica dell'Allegato II del decreto legislativo 24 giugno 2003, n. 209 in recepimento della direttiva 2001/37/UE del 30 marzo 2011 in materia di veicoli fuori uso.

Contenuti

L'art. 1 dispone che l'Allegato di cui al presente decreto sostituisca l'Allegato II del decreto legislativo 24 giugno 2003, n. 209, citato dall'art. 9, che vieta la produzione o l'immissione sul mercato di materiali e di componenti di veicoli contenenti piombo, mercurio, cadmio o cromo esavalente, e stabilisce che tale divieto non si applica nei casi ed alle condizioni previsti appunto dal suddetto allegato II.

Rifiuti, MUD

✓ G.U.

29 dicembre 2012 n. 302, S.O. n.213

Estremi

D.P.C.M. 20 dicembre 2012

Titolo

Approvazione del modello unico di dichiarazione ambientale per l'anno 2013

Contenuti

Il modello di cui al presente decreto dovrà essere utilizzato per le dichiarazioni da presentare, entro il 30 aprile di ogni anno, con riferimento all'anno precedente e sino alla piena entrata in operatività del Sistema di controllo della Tracciabilità dei Rifiuti (SISTR).

Servizi idrici, AEEG

✓ G.U.

n. 231 del 3-10-2012

Estremi

DECRETO DEL PRESIDENTE DEL CONSIGLIO DEI MINISTRI 20 luglio 2012

Titolo

Individuazione delle funzioni dell'Autorità per l'energia elettrica ed il gas attinenti alla regolazione e al controllo dei servizi idrici, ai sensi dell'articolo 21, comma 19 del decreto-legge del 6 dicembre 2011, n. 201, convertito, con modificazioni, dalla legge 22 dicembre 2011, n. 214

Contenuti

L'art. 21 comma 19 della L 214/2011 sopprime l'Agenzia nazionale per la regolazione e la vigilanza in materia di acqua. L'articolo stabilisce che le funzioni attinenti alla regolazione e al controllo dei servizi idrici sono trasferite all'Autorità per l'energia elettrica e il gas tramite il decreto attuativo di cui la presenta scheda.

All'articolo 1 sono descritte le funzioni del Ministero dell'Ambiente, la maggior parte inerenti le definizioni tariffarie del servizio idrico.

Le competenze dell'AEEG sono invece elencate all'articolo 3 e include la definizione degli obiettivi di qualità del servizio di depurazione ad usi misti civili e industriali.

✓ AEEG

n. 585/2012/R/IDR

Estremi

DELIBERAZIONE 28 DICEMBRE 2012

Titolo

REGOLAZIONE DEI SERVIZI IDRICI: APPROVAZIONE DEL METODO TARIFFARIO

TRANSITORIO (MTT) PER LA DETERMINAZIONE DELLE TARIFFE NEGLI ANNI 2012 E 2013

Contenuti

Approvazione del metodo tariffario per il calcolo delle tariffe per gli anni 2012 e 2013 per tutte le gestioni, ad esclusione dei gestori CIPE e delle Regioni/Province Autonome Valle d'Aosta, Trento e Bolzano.

Definizione della procedura di approvazione delle tariffe.

Dall'Italia

ENERGIA

CIP6

✓ G.U.

n. 231 del 3-10-2012

Estremi

DECRETO MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO del 28 giugno 2012

Titolo

Proroga dei termini di cui al decreto 23 giugno 2011, ai fini della risoluzione anticipata delle convenzioni Cip6 per gli impianti alimentati da combustibili di processo o residui o recuperi di energia

Contenuti

Il termine finale di presentazione delle istanze di risoluzione anticipata previsto per il 30 giugno 2012 viene prorogato al 31 marzo 2013.

Impianti idroelettrici, VIA

✓ G.U.

n. 245 del 19 ottobre 2012

Estremi

DL 18 ottobre 2012, n. 179

Titolo

Ulteriori misure urgenti per la crescita del paese - cd. "Crescita-bis"

Contenuti

In campo ambientale si segnala il seguente articolo:

- Art. 36, comma 7: "Il punto 2, lettera m) dell'allegato IV alla Parte II del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, inerente ai progetti sottoposti alla verifica di assoggettabilità di competenza delle regioni e delle Province autonome di Trento e Bolzano, è modificato come segue: m) impianti per la produzione di energia idroelettrica con potenza nominale di concessione superiore a 100 kW e, per i soli impianti idroelettrici che rientrano nella casistica di cui all'articolo 166 del decreto legislativo n. 152 del 2006 ed all'articolo 4, punto 3.b, lettera i), del decreto del Ministro dello sviluppo economico del 6 luglio 2012, (impianti idroelettrici realizzati su canali o condotte esistenti, senza incremento di portata derivata) con potenza nominale di concessione superiore a 250 kW".

Quarto conto energia, incentivi

✓ **G.U.**

n. 302 del 29-12-2012

Estremi

Legge 24 dicembre 2012, n. 228 c.d.

Titolo

Disposizioni per la formazione del bilancio annuale e pluriennale dello Stato (Legge di stabilità 2013).

Contenuti

Una delle novità in materia di “energia” introdotte dalla legge di stabilità 2013 è la proroga degli incentivi del Quarto Conto energia per gli impianti fotovoltaici su edifici pubblici o aree della pubblica Amministrazione a patto che l’impianto entri in esercizio entro il 31 marzo 2013 (se ha già ottenuto l’autorizzazione) o entro il 30 giugno 2013 (se occorre espletare la procedura di valutazione di impatto ambientale).

Altre novità in campo energetico riguardano l’estensione del sovracanoone per impianti idroelettrici a tutti gli impianti sopra i 200 kW di potenza nominale media, alcune modifiche al D.Lgs 28/2011 sugli incentivi per impianti di energia elettrica alimentati da bioliquidi sostenibili, nonché sulle accise per la cogenerazione: fino al 30 giugno 2013 continua ad applicarsi la metodologia di calcolo stabilita dalla delibera Autorità energia elettrica e gas 16/98. Una delle novità in materia di energia contenute nella legge di stabilità 2013 in vigore dal 1° gennaio 2013

COMBUSTIBILI

Biocarburanti

✓ **G.U.**

n. 271 del 20-11-2012

Estremi

D.M. 12 novembre 2012 - Ministero dell’Ambiente e della tutela del Territorio e del Mare

Titolo

Ulteriori modifiche ed integrazioni al decreto 23 gennaio 2012, recante il Sistema nazionale di certificazione per biocarburanti e bioliquidi

Contenuti

In particolare, vengono modificati gli articoli 2, 7 e 13 del D.M. 23 gennaio 2012 a seguito delle ordinanze pubblicate in data 27 luglio 2012: in esse il TAR del Lazio ha accolto le istanze presentate da alcuni operatori produttori di bioliquidi associati ad APER, in merito ad alcune delle disposizioni del citato decreto 23 gennaio 2012 relative alle difficoltà evidenziate al fine di ottenere la certificazione entro i termini previsti dal regime transitorio.

	n.	pag.
APPROFONDIMENTI SSC		
Vigilia di RIO+20: Sostenibilità o globalizzazione? <i>T. Zerlia</i>	2	8
CCS (cattura e sequestro di CO2): si o no? <i>T. Zerlia</i>	3	12
Valutazioni su KYOTO nel <i>dopo DOHA</i> : il “metabolismo energetico di base” dei Paesi industrializzati e i 17000 delegati della COP18 <i>T. Zerlia</i>	4	2
Le Prove Interlaboratorio: qualche informazione in più <i>T. Zerlia</i>	4	16
ATTIVITA' SSC – Studi & Ricerche		
Piro-gassificazione di biomasse lignocellulosiche: le avanguardie della ricerca alla Innovhub-SSI <i>M. Dellavedova</i>	1	18
Criteri topologici per l'ottimizzazione sicura di reazioni potenzialmente fuggitive <i>S. Copelli, M. Derudi, R. Rota, C. Pasturezzi, A. Lunghi, J. Sempere, V.Torretta</i>	1	36
Nanoparticle and non methane hydrocarbon emissions from a modern closed fireplace <i>S. Ozgen, F. Hugony, C. Morreale, S. Signorini, S. Cernuschi, A. Maggioni, G. Migliavacca, S. Marengo, M. Giugliano</i>	2	12
Apparecchi alimentati con biocombustibili: effetto locale sulla qualità dell'aria <i>G. Migliavacca, A. Maggioni, C. Morreale, F. Hugony, S. Bertagna, S. Marengo</i>	3	2
ATTIVITA' SSC – Normazione		
EN 14214:2012 – Biodiesel (FAME) per autotrazione: requisiti e metodi di prova <i>D. Faedo</i>	4	9
ATTUALITA'		
Salute, inquinamento e governo del traffico <i>S. Casadei, S. Moroni</i>	1	31
RASSEGNE SSC		
Dal biogas al biometano: un percorso in evoluzione <i>P. Comotti, S. Bertagna</i>	2	2
Logistica delle miscele benzina/etanolo: criticità e aspetti operativi <i>S. Bertagna, S. Bianchi, S. Casadei, A. Gallonzelli, G. Pinelli</i>	3	21

Inquinamento indoor: il contributo della cottura dei cibi <i>S. Bertagna, G. Migliavacca</i>	3	31
Il biodiesel per l'autotrazione: compatibilità con il parco autoveicolare esistente e con le nuove tecnologie motoristiche <i>F. Avella</i>	3	39
1972-2012: quarant'anni di norme UNI per l'odorizzazione del gas <i>P. Comotti</i>	3	41
Emissioni di nanoparticolato da fonti mobili e fisse <i>S. Casadei, F. Hugony</i>	4	17
CONTRIBUTI ESTERNI		
Il rischio da trasporto di sostanze pericolose. Esperienze operative su interventi di soccorso tecnico <i>A. Pugliano</i>	1	24
NOTIZIE SSC		
Analisi, sperimentazioni e prove: il 2011 della SSC <i>G. Pinelli, M. Frittoli</i>	1	21
www.ssc.it: una pagina interdivisionale <i>T.Zerlia, M. Frittoli</i>	1	23
Accordo di collaborazione tra INNOVUB-SSI Divisione SSC e ISPRA <i>D. Faedo</i>	2	33
Accordo di collaborazione tra INNOVUB-SSI Divisione SSC e ARPA Valle D'Aosta <i>G. Migliavacca</i>	2	33
L'assicurazione di Qualità alla Divisione SSC. UNI CEI EN ISO/IEC 17025 e BPL: accreditamenti mantenuti <i>a cura di QSA</i>	2	22
L'ing. Gian Battista Merlo nuovo Presidente del Comitato Operativo della Divisione SSC	3	45
AEEG avvia la IX campagna annuale di controlli per la sicurezza e la qualità del gas distribuito in rete. Confermato il ruolo della Divisione SSC. <i>P. Comotti</i>	3	45
Il termodiluitore DEED completa la linea di campionamento PMP compliant del LEA <i>D. Merlo</i>	3	45
La Divisione SSC entra a far parte del gruppo ERMES della CE <i>S. Casadei</i>	3	46

La Divisione SSC nel GdL SYNGAS E IMPIANTI DI GASSIFICAZIONE	4	35
Prove all'autodromo di Monza per il <i>progetto SMELLER</i> : primi contributi SSC	4	35
Progetto ENSPIRIT (FP7): presentato il draft finale	4	35
Collaborazione SSC – Osservatorio meteorologico di Milano Duomo	4	35
DALLE ISTITUZIONI		
Il sistema nazionale di certificazione dei biocarburanti e bioliquidi <i>D. Marino, L. Carratù, G. Gasparrini</i>	1	2
DAL MONDO ACCADEMICO		
Le microalghe geneticamente modificate per la produzione sostenibile di biocombustibili <i>R. Rana</i>	1	9
Quando il carbone diventò una risorsa <i>Una memoria dell'Abate Molina (1740-1829)</i> <i>M. Taddia</i>	4	28
DALL'INDUSTRIA		
Quantification of dissolved residues in LPG by gas chromatography and direct on-column injection <i>L. Kouwenhoven, A. Ruissen</i>	2	20
Analisi mediante la tecnologia NMR (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>) <i>Overview della tecnologia, vantaggi e applicazioni in Raffineria</i> <i>G. M. Nicosia</i>	4	11
WEB SSC		
www.ssc.it _ 2011 vs. 2010: visite a + 60% Accesso libero on-line: un contributo alla comunicazione sull'energia <i>T.Zerlia, M. Frittoli</i>	1	47
NOTIZIE		
A che punto siamo con il REACH <i>A. Maggioni</i>	1	48
Progetto Fuoco 2012 - Mostra internazionale di impianti ed attrezzature per la produzione di calore ed energia dalla combustione di legna <i>F. Hugony</i>	1	50
PM2012 5° Convegno Nazionale sul Particolato Atmosferico <i>S. Casadei</i>	2	35

Software applicativo per l'elaborazione dei risultati di convalida dei metodi di prova <i>S. Bianchi, M. Priola</i>	2	38
Convegno alla CCIAA di Milano "Un'aria pulita è possibile: una strategia condivisa per combattere l'inquinamento" <i>S. Casadei, G. Migliavacca</i>	3	47
La Conferenza Europea sulla biomassa a Milano <i>F. Hugony</i>	3	48
SSC, filiere bioenergetiche e reti d'impresa <i>G. Pinelli</i> "La Calorimetria di Reazione per la sicurezza e l'ottimizzazione dei Processi chimici" – 26a edizione Il contributo della Divisione SSC allo Studio sullo Sviluppo e Sicurezza dei Processi Chimici <i>L. Gigante</i>	4	37
Carbone: le prospettive dell'UCG (gassificazione sotterranea "in situ") <i>T. Zerlia</i>	2	38
RECEN...SITI	1	54
PARADOSSI A CONFRONTO	4	51
LEGGI...le ultime uscite 2012		
GENNAIO-MARZO	1	56
APRILE-GUGNO	2	40
LUGLIO-STTEMBRE	3	56
OTTOBRE-DICEMBRE	4	41



Paradossi a confronto

Da ...DOHA (COP 18 - dicembre 2012)

*Would you wear a mask to prevent CO₂ exhalation?
Surprisingly, many said yes.*



<http://wattsupwiththat.com/2012/12/04/doha-delegates-pwned/>

a.... PECHINO (gennaio 2013)



Beijing's air pollution

Blackest day - Jan 14th 2013, 4:49 by T.P. | BEIJING

<http://www.economist.com/blogs/analects/2013/01/beijings-air-pollution>

Posted on www.ssc.it TZ 16 gennaio 2013



INNOVHUB
STAZIONI SPERIMENTALI
PER L'INDUSTRIA



STAZIONE SPERIMENTALE
PER I COMBUSTIBILI

La Rivista dei Combustibili – anno 2012, volume 66, fascicolo 4.
Periodico trimestrale della Stazione Sperimentale per i Combustibili, Viale A. De Gasperi 3
20097 San Donato Milanese (MI), tel. 02 516041, fax 02 514286 - e-mail: mail@ssc.it, sito: www.ssc.it

Direzione e redazione:

Stazione Sperimentale per i Combustibili
Viale A. De Gasperi 3 - 20097 San Donato Milanese (MI) - tel. 02 51604220 – 02 51604262 - fax 02 514286
e-mail: redazionerivista@ssc.it

Grafica, Impaginazione e Stampa:

Lasergrafica Polver srl
via Kramer 17 – 20129 Milano - tel. 02 76000213 - fax 02784164
e-mail: commerciale@laserpolver.191.it

Direttore:

Giacomo Pinelli

Capo Redattore:

Silvia Bertagna

Redazione:

Sara Bianchi, Simone Casadei, Davide Faedo, Andrea Gallonzelli, Lucia Gigante, Francesca Hugony,
Antonella Mazzei, Marco Priola.

La Direzione e la redazione della Rivista dei Combustibili non assumono alcuna responsabilità per i dati forniti e le opinioni espresse dagli autori, che restano i soli responsabili del contenuto delle loro pubblicazioni.

Copertina:

Foto di Angelo Dellarovere

Autorizzazione del Tribunale di Milano N. 884 del 19 novembre 1948.

Tutela dei dati personali

La rivista viene inviata in abbonamento.

Viene garantito il diritto dell'interessato di conoscere, aggiornare, cancellare, rettificare i suoi dati o opporsi all'utilizzo degli stessi, se trattati in violazione della legge (D.Lgs 196/2003).

Copyright La Rivista dei Combustibili. La riproduzione e/o l'impiego di informazioni pubblicate sulla Rivista è autorizzata a condizione che venga riportata l'indicazione degli autori e della fonte (La Rivista dei Combustibili)

Born to find out



Anton Paar

Soluzioni per:

Misure di densità e concentrazione
Reometria | Viscosimetria | Rifrattometria
Caratterizzazione superficiale
Polarimetria | Analisi nanostrutturali
Sintesi a microonde e preparazione
dei campioni

Anton Paar Italia
info.it@anton-paar.com
www.anton-paar.com



