

2012 - volume 66 - n. 2  
ISSN 1972-0122

# La Rivista dei Combustibili e dell'Industria Chimica

a cura della Stazione Sperimentale per i Combustibili

[www.ssc.it](http://www.ssc.it)

Ricerca & Sviluppo per  
il rispetto dell'ambiente



**Innovazione e ricerca**

**Studi e ricerche della Divisione SSC riguardano tre temi topici: prestazioni energetiche, ambientali e di sicurezza legati a combustibili fossili, rinnovabili e biocombustibili.**

**Ricerca Istituzionale**

La Divisione SSC finanzia e sviluppa autonomamente progetti di ricerca con l'obiettivo di incrementare il patrimonio di conoscenze-esperienze a favore dei settori di riferimento e del mercato per :

- rispondere alle richieste di consulenza sia a favore dell'industria dei combustibili e delle imprese, sia delle amministrazioni e enti pubblici
- proporre un'offerta qualificata in tutte le aree e settori di attività della Divisione SSC
- aggiornare costantemente la base di competenze indispensabili per proporsi ed accedere ai finanziamenti di ricerca pubblici e privati

**Ricerca finanziata**

Realizzata su richiesta e con finanziamenti di imprese/enti/privati attraverso la partecipazione a progetti di ricerca finanziati a livello nazionale e europeo.

Il trasferimento dei risultati avviene mediante pubblicazioni su riviste scientifiche o con la pubblicazione di rapporti, relazioni e monografie. Alcuni studi sono disponibili on line sul sito dell'Istituto ([www.ssc.it](http://www.ssc.it)) alla sezione **documentazione online**. Questa sezione, creata *ad hoc* per dare visibilità all'informazione non commerciale (studi, indagini, rapporti tecnici, presentazione a convegni, articoli, ecc.), rappresenta un vero e proprio valore aggiunto per la comprensione e la valorizzazione dell'attività istituzionale.

**STUDI E RICERCHE**





## RASSEGNE SSC

- Dal biogas al biometano: un percorso in evoluzione  
*P. Comotti, S. Bertagna* ..... pag. 2

## APPROFONDIMENTI

- Vigilia di RIO+20: sostenibilità o globalizzazione?  
*T. Zerlia* ..... pag. 8

## ATTIVITA' SSC - Studi & Ricerche

- Nanoparticle and non methane hydrocarbon emissions from a modern closed fireplace  
*S. Ozgen, F. Hugony, C. Morreale, S. Signorini, S. Cernuschi, A. Maggioni,  
G. Migliavacca, S. Marengo, M. Giugliano* ..... pag. 12

## DALL'INDUSTRIA

- Quantification of dissolved residues in LPG by gas chromatography and  
direct on-column injection  
*L. Kouwenhoven, A. Ruissen* ..... pag. 20

## DAL MONDO ACCADEMICO

- Sogni e brevetti – La *Fotochimica* di Ciamician e gli americani  
*M. Taddia* ..... pag. 26

## NOTIZIE SSC

- Accordo di collaborazione tra INNOVHUB-SSI Divisione SSC e ISPRA  
*D. Faedo* ..... pag. 33

- Accordo di collaborazione tra INNOVHUB-SSI Divisione SSC e ARPA Valle D'Aosta  
*G. Migliavacca*... ..... pag. 33

- L'assicurazione di Qualità alla Divisione SSC.  
UNI CEI EN ISO/IEC 17025 e BPL: accreditamenti mantenuti  
*a cura di QSA* ..... pag. 33

## NOTIZIE

- PM2012 5° Convegno Nazionale sul Particolato Atmosferico  
*S. Casadei* ..... pag. 35

- Software applicativo per l'elaborazione dei risultati di convalida dei metodi di prova  
*S. Bianchi, M. Priola* ..... pag. 38

## LEGGI...LE ULTIME USCITE (APRILE-GIUGNO 2012)

- A cura di S. Bertagna, F. Hugony* ..... pag.40

## Dal biogas al biometano: un percorso in evoluzione

Paola Comotti, Silvia Bertagna

INNOVHUB-SSI

Divisione Stazione Sperimentale per i Combustibili

Viale A. De Gasperi 3, 20097 San Donato Milanese (MI)

comotti@ssc.it

### PERCHE' "BIO"GAS?

La produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili come il biogas, diverse da quelle di tipo "non programmabili", tipicamente eolico e solare, può contribuire significativamente al raggiungimento degli obiettivi 20-20 (il Piano d'Azione per le energie rinnovabili in Italia ha fissato l'obiettivo di 1.200 MW elettrici al 2020 da biogas, a fronte della previsione di circa 800 MWe installati a fine 2012).

Allo stato attuale tra le tecnologie di trasformazione biochimica disponibili per la produzione di energia elettrica, termica e carburanti, il biogas è il principale vettore bioenergetico producibile con biomassa proveniente prevalentemente da biomassa nazionale a filiera corta, che non richiede biomasse di importazione (biomasse legnose e bioliquidi).

*Impianto a biogas che utilizza colture energetiche e altri sottoprodotti di origine agricola – Codroipo (UD)*



Accanto all'utilizzo di biogas per la produzione di energia elettrica o come combustibile per autotrazione, con la pubblicazione della II Direttiva Gas Europea 2003/55/CE si è aperta una ulteriore opportunità e cioè la possibilità di una sua immissione diretta nella rete del gas naturale, dopo purificazione a biometano (Art.1 comma 2) "Le norme stabilite dalla presente Direttiva per il gas naturale, compreso il gas naturale liquefatto (GNL), si applicano anche al biogas e al gas derivante dalla biomassa o ad altri tipi di gas, nella misura in cui i suddetti gas possano essere iniettati nel sistema del gas naturale e trasportati attraverso tale sistema senza porre problemi di ordine tecnico o di sicurezza."

Il potenziale della capacità produttiva di biometano è attualmente stimato in circa 7-8 miliardi di m<sup>3</sup>/anno, pari a circa il 10% del gas naturale distribuito annualmente in Italia; tale livello produttivo si ritiene raggiungibile entro il 2020 e permetterebbe di raggiungere gli obiettivi comunitari [1].

## I “NUMERI” DEL BIOGAS IN ITALIA (2011)

Differenti sono le fonti da cui si può avere produzione di biogas e cioè:

- digestione anaerobica di matrici agro-zootecniche (effluenti zootecnici, sottoprodotti animali, scarti dell'industria agro-alimentare, colture dedicate);
- digestione anaerobica della frazione organica di rifiuti urbani (FORSU);
- digestione anaerobica dei fanghi degli impianti di depurazione di acque reflue civili;
- captazione di gas da discarica;
- gassificazione di biomasse solide.

Nei diversi paesi europei (nei quali le esperienze tecniche e di immissione in rete sono più avanzate) vigono disposizioni non omogenee circa l'utilizzo delle matrici ammesse per la produzione di biogas e successivamente di biometano [1] da immettere in rete; in alcuni di essi, ad esempio, non è consentito l'utilizzo di gas derivante da gas di discarica e di gas proveniente dalla digestione dei fanghi di depurazione, in altri è consentito l'utilizzo di una sola delle due materie prime menzionate, in altri ancora è ammesso l'utilizzo di entrambe, mentre in genere è consentito utilizzare il gas prodotto da digestione anaerobica di matrici agro-alimentari e zootecniche.

Dall'analisi dei dati riportati nella figura sottostante (Figura 1), emerge che in Italia secondo il censimento effettuato nel 2011 da CRPA (Centro Ricerche Produzioni Animali) [2] e riguardante solo gli impianti di produzione di biogas proveniente dalla digestione anaerobica di origine “agro-zootecnica”, il numero complessivo di tali impianti, è passato da circa 300 nel 2010 a oltre 500 nel 2011 (compresi quelli in costruzione), per una potenza complessiva installata superiore a 550 MWe.



Fonte: <http://www.agriturismosartatrace.it/allevamento-bovini.asp>

Il censimento, al quale ha risposto circa il 94% degli oltre 500 impianti citati, comprende gli impianti di digestione anaerobica della frazione FORSU, degli scarti agroalimentari, dei reflui zootecnici e da colture cosiddette dedicate; da tale conteggio risultano invece esclusi quelli di produzione di biogas da discarica e quelli che impiegano la digestione dei fanghi di supero degli impianti di depurazione delle acque reflue civili (comprendenti circa ulteriori 200 unità, secondo il Rapporto del GSE -Gestore Servizi Energetici- alla data del 31 dicembre 2010 [3]).

In particolare (Figura 2), si evidenzia che la maggior parte degli impianti censiti utilizza prevalentemente la codigestione di effluenti zootecnici e colture dedicate (22,6%), la digestione dei soli effluenti zootecnici (18,9%) o la codigestione di effluenti zootecnici, scarti agroindustriali e sottoprodotti animali (7,4%).

Il fatto che la maggior concentrazione e il maggior sviluppo dei nuovi impianti si sia concentrata in alcune regioni italiane in particolare e che la matrice iniziale da sottoporre a trattamento di digestione siano residui o

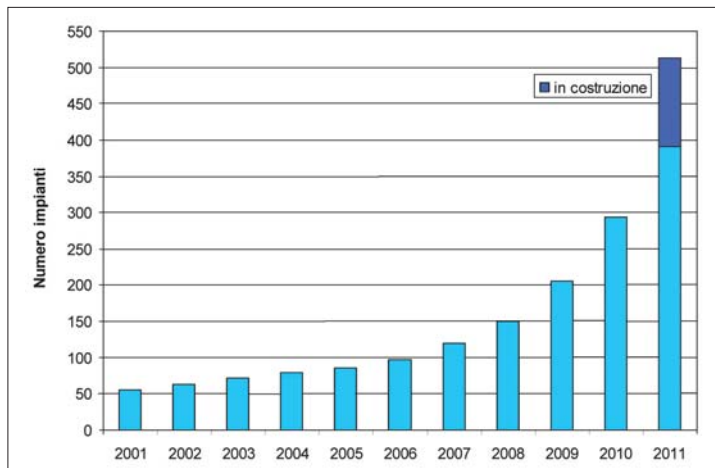


Figura 1 - Andamento della crescita del numero di impianti per la produzione di biogas in Italia [2], esclusi impianti da discarica e da fanghi di depurazione

Figura 2  
Tipologia di  
matrice sottoposta  
a digestione  
anaerobica per  
produzione di  
biogas, escluso  
gas da discarica e  
da fanghi di  
depurazione  
(Fonte:  
elaborazione SSC  
da dati CRPA  
(2011)[2])

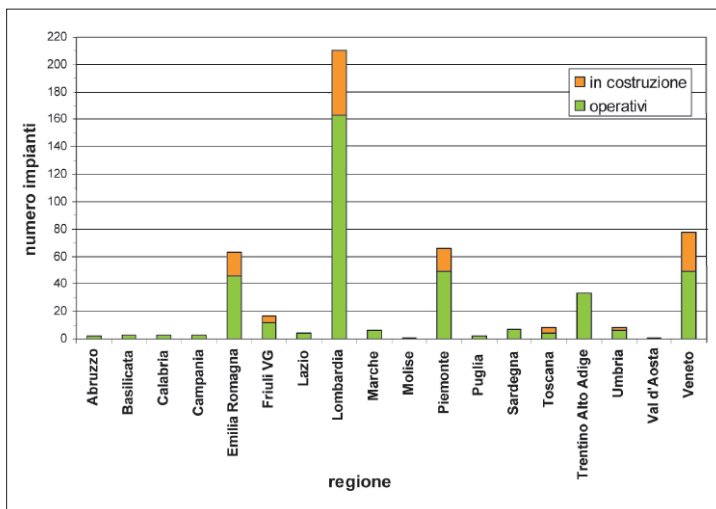
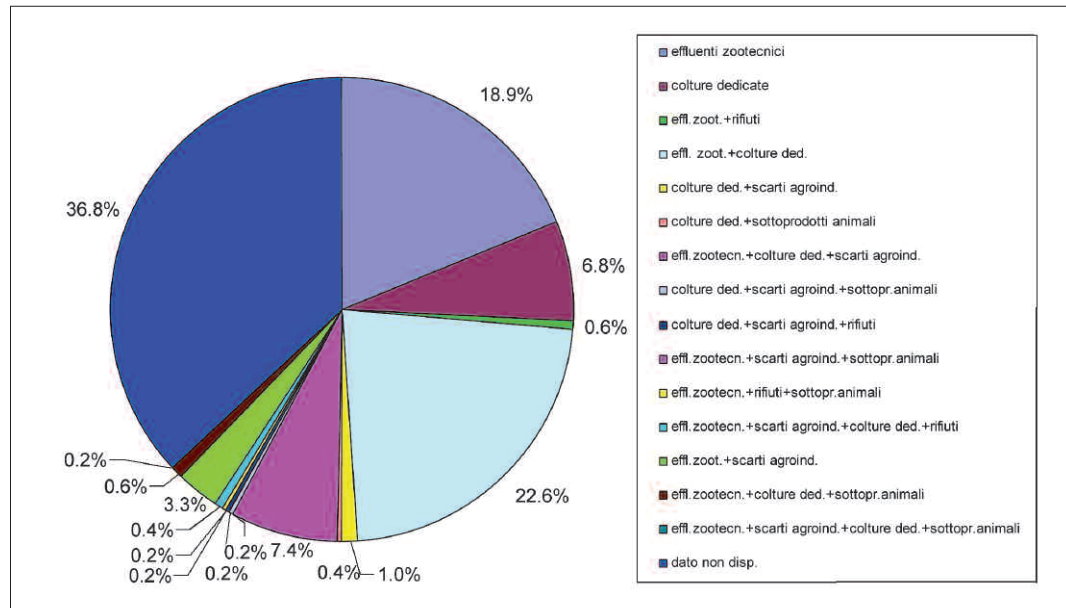


Figura 3 - Numeri di impianti esistenti (operativi e in costruzione) per Regione (elaborazione SSC da dati CRPA 2011 [2], esclusi impianti da discarica e da fanghi di depurazione)

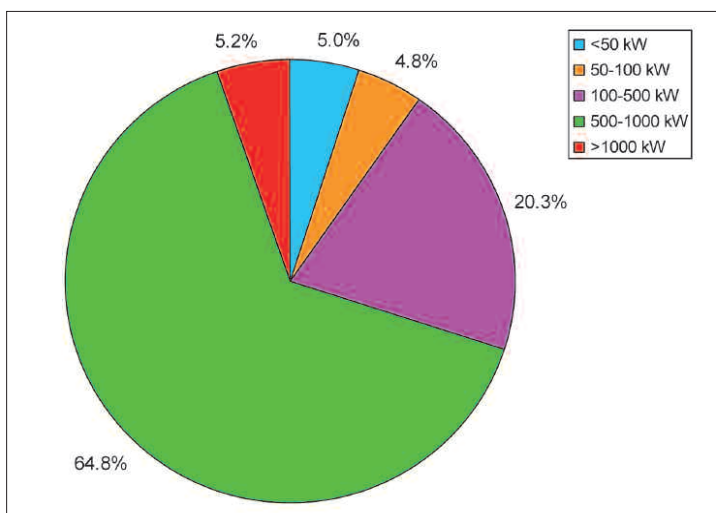


Figura 4 - Suddivisione degli impianti secondo classi di potenza installata

scarti del settore zootecnico e agricolo, sono evidentemente fattori strettamente correlati. Non è un caso pertanto che dei 122 impianti in costruzione nel corso del 2011, 47 siano localizzati in Lombardia, 29 nel Veneto e 17 rispettivamente in Emilia Romagna e Piemonte. La distribuzione dettagliata del numero di impianti per Regione è mostrata in Figura 3.

In generale, per quanto riguarda la potenza installata (la maggior parte della quale, come visto, è prodotta dalla codigestione di diverse matrici) la classe di potenza maggiormente rappresentata risulta compresa tra i 500 e i 1000 kWe (64,8% del totale degli impianti censiti), seguito dalla classe di impianti con potenza compresa tra 100 e 500 kWe (20,3%) (Figura 4).

Complessivamente la media della potenza installata in Italia è di circa 700 kWe. Analizzando i dati più nel dettaglio si evidenzia che la Lombardia si colloca al di sotto della media nazionale (potenza media 500 kWe), mentre esistono anche regioni con valori decisamente superiori: un esempio di queste è il Lazio, dove la media della potenza dei pochi impianti esistenti si attesta intorno ai 3 MWe. Questo fatto è probabilmente da imputare alla diversa tipologia di impianto ovvero al fatto che siano prevalentemente impianti da discarica, che per ragioni tecniche hanno solitamente una potenza nominale maggiore rispetto a quelli di natura zootecnica o agricola. Dalla Figura 5 ben si evidenzia la differenza di taglia media degli impianti nazionali, a seconda che si considerino



tutti gli impianti, compresi quelli da discarica (a), o soltanto quelli di natura agricola (b). Inoltre, dal rapporto sull'energia da biomassa del 2011 [4] emerge che nelle regioni con un minor numero di impianti, specie se di recente costruzione, si assiste ad una progressiva crescita della taglia media, probabilmente sia per la ricerca di una maggiore efficienza complessiva dell'impianto, sia, come si diceva, per la diversa natura delle materie prime utilizzate.

La quasi totalità della produzione di biogas in Italia è attualmente destinato all'utilizzo in motori elettrici per generazione di energia elettrica in quanto alla data di pubblicazione di questa nota vige un sistema di incentivazione che riconosce una tariffa onnicomprensiva di 0,28 € per ogni kWh di energia elettrica prodotta e ceduta alla rete per impianti con potenze installate inferiori a 1 MWe (per il biogas da discarica e da fanghi di depurazione la tariffa prevista è invece di 0,18 €/kWh [3]). Il trend di crescita è ancora notevole anche se, al momento, è in via di definizione un riordino del sistema di incentivazione con l'introduzione, a breve, di un nuovo meccanismo di incentivazione che da un lato rivede l'attuale tariffa onnicomprensiva e dall'altro potrebbe coinvolgere anche lo sfruttamento della produzione di energia termica ottenuta da questo tipo di fonte rinnovabile.

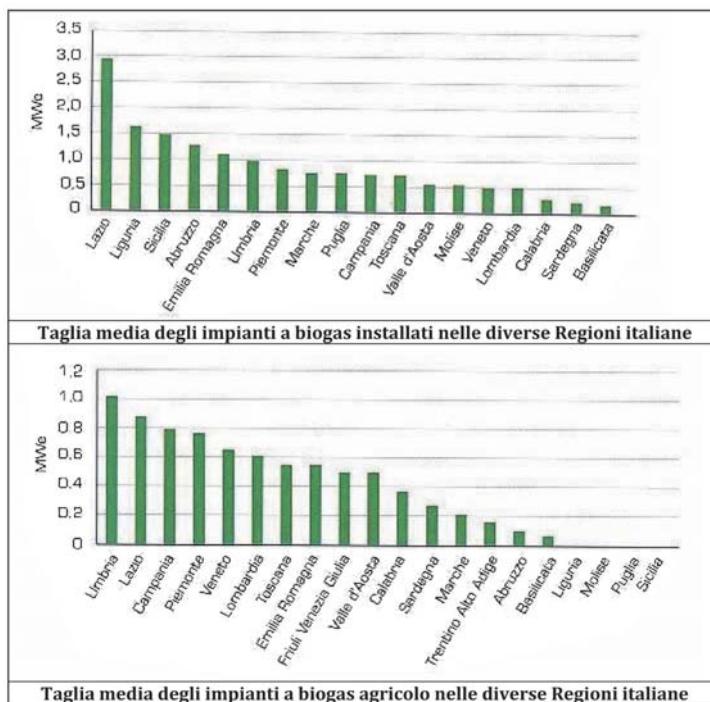


Figura 5 - Potenza media installata per Regione, nel complesso (a) e per il solo biogas agricolo (b) [4]

## GAS NATURALE E BIOGAS/BIOMETANO: DIRETTIVE EUROPEE E SITUAZIONE ITALIANA

Il rapido e tumultuoso insediamento di nuovi punti di produzione di biogas dislocati sul territorio italiano, in particolar modo, come si è evidenziato, nel nord Italia, ha provocato un bisogno di legislazione e normative tecniche univoche per una disciplina del settore che tenga conto di tutti gli aspetti e di tutti gli "attori" legati alla filiera provenienti da esperienze e sensibilità differenti.

Questo bisogno investe non solo i meccanismi di incentivazione e gli iter autorizzativi necessari per la costruzione dell'impianto, ma anche gli aspetti tecnico-regolatori correlati, senza la definizione dei quali non è concretizzabile la prospettiva di iniezione diretta in rete di gas naturale del biogas una volta purificato, mediante il cosiddetto processo di "upgrading", a *biometano* che il D.Lgs. 28/11 (noto anche come "Decreto Rinnovabili") definisce come il "gas ottenuto a partire da fonti rinnovabili avente caratteristiche e condizioni di utilizzo corrispondenti a quelle del gas metano e idoneo alla immissione nella rete del gas naturale".

Nel 2009 a livello europeo sono state emanate due Direttive importanti per questa nuova filiera: una riguardante le energie rinnovabili (2009/28/CE) che disciplina e favorisce l'utilizzo dei biocombustibili sia come combustibili tal quali sia ad uso autotrazione, l'altra riguardante il gas naturale (2009/73/CE) che introduce il concetto di immissione "in modo non discriminatorio" dei gas diversi dal gas naturale nell'attuale rete di gas naturale. Viene data la possibilità di accesso paritario in rete purché sia comunque garantito un grado di sicurezza non inferiore all'attuale e non vengano a crearsi problemi tecnici aggiuntivi che porterebbero inevitabilmente a maggiori complicazioni nella gestione con conseguente aumento di costi.

Attualmente in Italia il riferimento per le caratteristiche del gas naturale da immettere in rete e utilizzato per la stesura dei Codici di Rete (Tabella 1) è quanto contenuto nel D.M.19/2/97, comunemente conosciuto come “Regola tecnica del gas naturale”. A differenza del gas naturale il biometano, a seconda delle fonti di provenienza (biogas da rifiuti, biogas da discarica, biogas agricolo, biogas da gassificazione di biomasse solide), può essere accompagnato da ulteriori componenti, delle quali, però, il gas da immettere in rete deve risultare “tecnicamente libero” in quanto non espressamente citate nella Regola Tecnica e delle quali conseguentemente non è indicato il limite di accettabilità; nella “Nota” riportata nel corpo del DM si specifica che “tecnicamente libero significa che non ci devono essere tracce dei componenti ...omissis... alle condizioni di esercizio”.

Nei singoli Stati Europei le indicazioni per questo tipo di componenti (NH<sub>3</sub>, Cl, Silossani, CO, ....) o non sono state date o, se sono state date, sono differenti, anche in maniera sostanziale, da Paese a Paese. Quindi, di fronte alla possibilità di immissione diretta di biometano nella rete di gas naturale, per omogeneizzare i requisiti richiesti per l’immissione nelle reti di Paesi Europei, nel novembre del 2011 la Commissione Europea con l’emanazione del Mandato M 475 incarica il CEN (Comitato Europeo di Normazione) di definire la qualità del biometano da immettere in rete e da usare per autotrazione: a questo punto per

la “regola dello *standstill*” negli stati membri non è possibile dare corso ad iniziative normative analoghe sullo stesso argomento.

Per quanto riguarda invece il processo regolatorio nazionale italiano, alla data di pubblicazione di questa nota, AEEG (Autorità per l’Energia Elettrica e il Gas) ha concluso la consultazione pubblica del documento 160/2012/R/gas che contiene i primi orientamenti di AEEG per la regolazione dell’immissione di biometano in rete: si tratta di una prima tappa per la regolazione di queste nuove fonti di produzione di gas combustibile che possono rappresentare un’opportunità, ma per essere veramente tali, devono integrarsi salvaguardando l’infrastruttura tecnica esistente e storicizzata, mediante regole condivise che non abbassino gli attuali standard di sicurezza né apportino problemi di ordine tecnico lungo tutta la filiera compresi gli utilizzi e gli utilizzatori finali.

Tabella 1  
Parametri di qualità del gas naturale [5]

	Valori di accettabilità	Unità di misura
<b>Componenti</b>		
Metano	(*)	
Etano	(*)	
Propano	(*)	
Iso-butano	(*)	
Normal-butano	(*)	
Esani e superiori	(*)	
Azoto	(*)	
Ossigeno	≤ 0,6	% mol
Anidride carbonica	≤ 3	% mol
Solfuro di idrogeno	≤ 6,6	mg/ Sm <sup>3</sup>
Zolfo da mercaptani	≤ 15,5	mg/ Sm <sup>3</sup>
Zolfo totale	≤ 150	mg/ Sm <sup>3</sup>
<b>Proprietà fisiche</b>		
Potere calorifico superiore	34,95 + 45,28	MJ/Sm <sup>3</sup>
Indice di Wobbe	47,31 + 52,33	MJ/Sm <sup>3</sup>
Densità relativa	0,5548 + 0,8	
Punto di rugiada dell'acqua	≤ -5 (**)	°C
Punto di rugiada degli idrocarburi	≤ 0 (***)	°C

(\*) Per tali componenti i valori di accettabilità sono intrinsecamente limitati dal campo di accettabilità dell’indice di Wobbe.

(\*\*) alla pressione di 7000 kPa relativi

(\*\*\*) nel campo di pressione di 100 - 7000 kPa relativi

## BIOGAS E BIOMETANO: IL CONTRIBUTO DI ISSI-SSC

La situazione legislativa/regolatoria/normativa è, come evidenziato, in rapida evoluzione ed in questo contesto altamente dinamico si inserisce l’attività della Stazione Sperimentale per i Combustibili (SSC) Divisione di Innovhub-SSI in ambito “biogas/biometano”: tale attività è focalizzata essenzialmente sugli aspetti tecnico-analitici e sulla partecipazione attiva allo sviluppo della normativa tecnica.

In continuità con la pluridecennale esperienza di partecipazione diretta alla stesura e/o revisione di norme tecniche nel settore del gas combustibile (a partire dai primi anni ‘50 in concomitanza con la fondazione stessa di CIG - Comitato Italiano Gas), SSC prosegue il proprio impegno nel settore fornendo supporto anche per quanto riguarda lo sviluppo della normativa sul biometano sia sul piano nazionale che europeo. In particolare, sul piano europeo partecipa quale membro della delegazione nazionale su nomina di UNI



---

(Ente Italiano di Normazione) ai lavori del Project Committee CEN TC 408 “Biomethane for use in transport and injection into the natural gas grid” a cui è demandato il compito della stesura della specifica europea sulla qualità del biometano da immettere in rete e da usare per autotrazione. Partecipano ai lavori oltre ai rappresentanti dei vari stati membri (Austria, Belgio, Danimarca, Finlandia, Francia, Germania, Italia, Regno Unito, Repubblica Ceca, Paesi Bassi, Slovenia, Spagna, Svezia...) anche gli esponenti di associazioni rappresentative della filiera del gas (MARCOGAZ, ENTSOG, GIE, NGVA....) Parallelamente, in ambito nazionale, SSC è parte attiva del GdL *ad hoc* del CIG “Biometano”, gruppo Mirror del Project Committee CEN TC 408: il GdL fornisce supporto indicando lo stato dell’arte italiano sull’argomento in quanto nel proprio ambito sono presenti tutti i settori interessati della filiera del biogas/biometano, a partire dai produttori fino agli utilizzatori finali passando attraverso trasportatori e distributori di gas, compreso anche l’utilizzo per autotrazione.

Nel GdL nazionale infatti, oltre a SSC e ai rappresentanti della filiera di trasporto e distribuzione del gas naturale e dei Vigili del Fuoco, figurano anche CIB (Consorzio Italiano Biogas e Gassificazione), CTI (Comitato Termotecnico Italiano), CUNA (Commissione Tecnica di Unificazione nell’Autoveicolo), nonché rappresentanti di produttori di biogas da discarica operanti nel settore delle *multiutility* e rappresentanti di associazioni e costruttori di apparecchi utilizzatori.

Un panorama così vasto dei differenti approcci all’argomento rappresenta anche un punto di scambio di esperienze ed è particolarmente utile per far emergere in maniera equilibrata i punti critici oggettivi nella gestione della filiera, soprattutto per quanto riguarda l’interconnessione per l’immissione di biometano in rete di gas naturale nonché eventuali criticità connesse con gli utilizzi e gli utilizzatori finali.

Nel frattempo l’ulteriore impegno di SSC è lo sviluppo di un progetto sperimentale che prevede l’approfondimento delle tematiche analitiche di campionamento ed analisi di biogas e biometano con particolare attenzione ai componenti “minori” presenti nel biogas e nel biometano ottenuto dalla purificazione del biogas quali ad esempio ammoniaca, cloro, silossani, ...

Si tratta, quest’ultimo, di un aspetto di grande interesse in quanto per l’accettazione e/o il controllo di ciascun punto di immissione di biometano in rete di gas naturale andrà verificata, tra gli altri requisiti, la rispondenza della qualità del biometano da immettere con quanto definirà in sede europea il Project Committee CEN TC 408.

## RIFERIMENTI

- [1] A. Andreani “Biometano: una nuova filiera per lo sviluppo del settore gas in Italia” Forum UNI-CIG 2012 Milano 13-14 giugno 2012
- [2] “Il biogas accelera la corsa verso gli obiettivi 2020”, Supplemento a L’informatore agrario, 26/2011
- [3] Gestore dei Servizi Energetici ([www.gse.it](http://www.gse.it))
- [4] Biomass Energy Report, il business delle biomasse e dei biocarburanti nel sistema industriale italiano, giugno 2011 ([www.energystrategy.it](http://www.energystrategy.it))
- [5] Decreto Ministeriale 19 febbraio 2007 “Approvazione della regola tecnica sulle caratteristiche chimico-fisiche e sulla presenza di altri componenti nel gas combustibile da convogliare” GU n° 65 19 marzo 2007
- [6] Documento di consultazione AEEG 160/2012/R/gas (26 aprile 2012) “Regolazione tecnica ed economica delle connessioni di impianti di produzione di biometano alle reti del gas naturale” ([www.autorita.energia.it](http://www.autorita.energia.it))
- [7] P. Comotti, “Biogas e Biometano: legislazione e normativa tecnica” Rivista dei Combustibili Vol. 65, 4 (2011)

## Vigilia di RIO+20: Sostenibilità o globalizzazione?

Tiziana Zerlia

INNOVHUB-SSI

Divisione Stazione Sperimentale per i Combustibili

Viale A. De Gasperi 3, 20097 San Donato Milanese (MI)

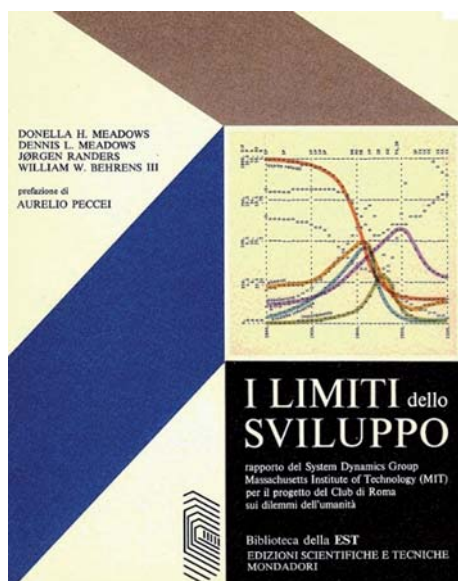
zerlia@ssc.it

«development which meets the needs of the present generation without compromising the ability of the future generation to meet theirs»

E' questa la prima definizione di Sviluppo Sostenibile in ordine cronologico. La definizione - oggi ampiamente condivisa a livello globale - è contenuta in un documento del 1987 (**rapporto Brundtland**) - curato dalla Commissione mondiale sull'ambiente e lo sviluppo presieduta dall'allora premier norvegese Gro Harlem Brundtland.

La definizione "Sviluppo Sostenibile (SS)" focalizza l'attenzione su un concetto rapidamente affermatosi attorno agli anni '70 nel mondo occidentale, catalizzato, per altro, dalla crisi petrolifera del 1973 che aveva bruscamente richiamato l'Occidente sulla limitatezza delle risorse del pianeta: questo concetto - e le sue interconnessioni ad altri fattori critici - era stato per altro elaborato - poco prima della crisi, in uno studio che ha avuto grande risonanza ("Limiti dello Sviluppo") del 1972, affidato al MIT dal Club di Roma [1].

Dopo il Rapporto Brundtland, il principio di SS, affermatosi progressivamente anche nel diritto ambientale, ha assunto un significato sempre più ampio e articolato fino ad indicare una condizione di *garanzia per la sopravvivenza del genere umano*.



Due recenti lavori [2,3], tra i numerosi che stanno affrontando il tema della *sostenibilità*, documentano l'evoluzione del concetto di sviluppo sostenibile (SS) attraverso un progressivo coinvolgimento in settori sempre più diversificati: lo SS abbraccia ora, oltre ai temi di carattere prettamente ambientale, concetti che possono essere sintetizzati in una *mission* che punta all'*assicurazione della sopravvivenza del genere umano*.

La complessità dell'argomento, ben raffigurata nei due articoli citati - con approccio, taglio e *target di pubblico* diversi - rende conto delle serie difficoltà che si incontrano nell'individuare indicatori *ad hoc* in grado di "misurare la sostenibilità", elemento critico ma indispensabile per monitorare il processo e programmare azioni conseguenti.

Le tappe dell'evoluzione del concetto di SS - sia sotto l'aspetto ambientale che giuridico - sono tratteggiate nel dettaglio nell'articolo di Allena e Fracchia [2]: dalla **Conferenza di RIO (1992)** - caso unico di presa di coscienza a livello mondiale; al **Trattato di Amsterdam (1997)** - che ha introdotto il concetto di SS nel Trattato

della Comunità Europea; alla **Carta fondamentale dei diritti delle comunità EU** (Nizza, dicembre 2000) - adottato nel 2007 (Strasburgo) - che ha definito esplicitamente che - nelle politiche dell'UNIONE - la qualità dell'ambiente deve essere perseguita in funzione del principio di SS (art. 37).

---

A livello nazionale, l'affermazione più recente dello SS è nel **CODICE dell'AMBIENTE** (d.lgs. 3 aprile 2006, N. 152) nel quale è stato esplicitamente ribadito il Principio dello sviluppo sostenibile. Secondo il CODICE, infatti, ogni attività umana "giuridicamente rilevante ai sensi del diritto ambientale" deve conformarsi al principio dello sviluppo sostenibile, al fine di garantire che il soddisfacimento dei bisogni delle generazioni attuali non possa compromettere la qualità della vita e le possibilità delle generazioni future. Il principio si estende evidentemente all'attività della pubblica amministrazione che deve operare in modo da consentire la migliore attuazione possibile del principio.

Dal punto di vista cronologico, l'articolo [2] sottolinea che l'implementazione del concetto di SS è andata in senso parallelo e in direzione opposta al processo di globalizzazione, altrettanto complesso e di difficile definizione, focalizzato *in primis* sulle ripercussioni economiche legate alla libera circolazione delle merci a livello mondiale.

Si possono coniugare i due processi?

Secondo gli Autori [2], poichè lo SS ha come missione *la garanzia della sopravvivenza dell'umanità*, tale concetto deve rappresentare il prerequisito essenziale anche per il processo di globalizzazione indirizzandolo verso un processo di "globalizzazione sostenibile". In altre parole, ci può essere spazio per la globalizzazione nella misura in cui il processo è in grado di conglobare/modulare il concetto complessivo di sostenibilità, puntando cioè alla *garanzia del futuro delle nuove generazioni*.



Di fatto l'evoluzione dello SS in contrapposizione alla globalizzazione ha comportato un passaggio da una sfera di valori prettamente ambientali ("sviluppo ecologicamente sostenibile") a concetti legati alla pace, all'equità, alla sicurezza, allo sviluppo economico e sociale, ai diritti umani, elementi percepiti come essenziali e in grado di impedire una crescita incontrollata della globalizzazione.

Tuttavia, il fatto che lo SS abbia implicazioni multidisciplinari rende ancor più difficile una sua definizione quantitativa universale. Per altro, già ora si rischia di assistere ad "eccessi applicativi" e/o distorsivi dal punto di vista giuridico, vuoi per un "eccesso di applicazione" di norme che impongono il rispetto del concetto di SS, vuoi per atteggiamenti che considerano gli aspetti normativi legati allo SS come indicazioni puramente etiche.

La via da seguire dovrebbe essere l'identificazione di un numero minimo di punti fermi che consenta ai politici di operare con trasparenza e di motivare - con il pieno coinvolgimento degli *stakeholder* - le scelte nei processi decisionali: tali criteri dovrebbero essere



basati su dati oggettivi, quali, ad esempio, dati scientifici, e su procedure da aggiornare alla luce del progresso tecnico e in relazione al rapporto costi/benefici.

Ma a causa della molteplicità di “condizioni al contorno” da definire (etiche, legali ecc., oltre che ambientali), è evidente che il punto più critico nella valutazione dell’intero processo è la MISURA della SOSTENIBILITA’, che tuttavia è la chiave di volta per capire se le decisioni politiche (e le azioni intraprese) vanno nella giusta direzione per garantire la sopravvivenza delle generazioni future.

Il tema è da tempo al centro del dibattito internazionale.

Già nel 2008 Nicolas Sarkozy aveva invitato due premi nobel per l’economia (Joseph Stiglitz e Amartya Sen) e l’economista francese Jean Paul Fitoussi ad istituire una commissione di esperti al fine di valutare quanto ancora il **Prodotto Interno Lordo** sia un indicatore affidabile del progresso economico e sociale.



fonte: <http://www.nature.com/news/wealth-gap-curbs-rio-goals-1.10887>

Amartya Sen ha ripreso nel maggio scorso l’argomento al convegno CreSV (Università BOCCONI) “**Oltre il Pil. Come l’Europa può uscire dalla crisi**” incentrato sulle prospettive di sviluppo delle aziende e sull’identificazione di indicatori capaci di descrivere le relazioni tra “ricchezza” e benessere.

Jean Paul Fitoussi - sentito in audizione alla CAMERA dei Deputati [4] - nella nota sopra citata sul Sole 24 ore (in vista del convegno LUISS “*Global Justice. Principles and applications*”, del 7-8 giugno scorso) ha affrontato l’“argomento sostenibilità” ponendo numerosi interrogativi che costituiscono importanti spunti di riflessione sul tema.

Qual è il metro di misura dello SS? Quali sono i criteri/gli indicatori che possono essere adottati? La ricchezza di un paese? La ricchezza pro capite?

La crescita di tali parametri - ammesso che la “ricchezza” (e quale “ricchezza”?) misuri il benessere di una popolazione e possa essere misurata adeguatamente - potrebbe fornirci un indice significativo per valutare se le azioni intraprese stanno indirizzando il *sistema* verso un futuro rispettoso delle nuove generazioni cioè verso un futuro che garantisca alle prossime generazioni di poter godere di ciò che oggi è concesso a noi.

Ma la valutazione del parametro “ricchezza” è estremamente complesso e dovrebbe essere onnicomprensivo per essere rappresentativo del *sistema globale* e della direzione che il *sistema* sta prendendo in funzione delle azioni messe in atto (dovrebbe ad esempio tener conto del capitale fisico, del capitale umano, delle risorse naturali e dell’ambiente in senso lato).

---

Inoltre - alla luce dei problemi emersi a seguito della *crisi finanziaria* - ci si dovrebbe giustamente chiedere quale sia il parametro da impiegare come indicatore di *sostenibilità finanziaria*, e se la *sostenibilità del debito pubblico* - sulla quale si stanno concentrando i paesi dell'EUROZONA - ha una valenza sufficiente per indirizzare le politiche economiche nell'ottica dello SS.

Alla vigilia di **RIO+ 20** [5], questi interrogativi evidenziano profonde carenze informative e pongono seri dubbi sulla effettiva possibilità di misurare efficacemente la sostenibilità e smorzano le speranze sull'efficacia della Convention di RIO+20 in termini di accordi significativi a livello politico.

Tuttavia...

Di fatto, al di là delle posizioni politiche dei singoli paesi, spesso contrapposte, assistiamo ad un moltiplicarsi di iniziative a livello di comunità, città, imprese, associazioni: c'è un mondo in crescita che si muove autonomamente e spontaneamente, svincolato dalla politica, che sta mettendo in moto un circolo virtuoso dove ogni *anello del sistema* - dal cittadino consumatore/utente, alle aziende produttrici, alla società civile - consapevole di essere fortemente interconnesso al *sistema*, comprende di avere una "quota parte" **personale di responsabilità sull'equilibrio del sistema** ed è convinto di dover dare un contributo altrettanto personale alla **sostenibilità** puntando su benefici collettivi a lungo termine e orientandosi spontaneamente verso nuove forme di economia e di modelli di sviluppo sostenibile su scala regionale/locale.

Di certo, viste le ripetute situazioni di stallo a cui si assiste regolarmente nel corso delle trattative internazionali, sembra che solo ricorrendo ad interventi locali - evidentemente condivisi - si possano esplorare soluzioni ai problemi globali.

Già nel dicembre 2011 (subito dopo la COP 17), il NY Times commentava - a proposito delle difficoltà a siglare accordi per interventi sul clima [6] - **"Key observation: This is issue too big to be negotiated by environment ministers, and perhaps can only be done at regional and city level"**.

Forse la spinta si sta davvero facendo strada dal basso.

## RIFERIMENTI

- [1] I limiti dello sviluppo - Donella H. Meadows, Dennis L. Meadows, Jorgen Randers e William W. Behrens III - Biblioteca EST - Edizioni Scientifiche e Tecniche MONDADORI (1972)
- [2] M. Allena, F. Fracchia "Globalization, Environment and Sustainable Development" in *Global, European and Italian Perspectives* (numeri 3-4, 2011) (v anche: <http://www.knowledge.unibocconi.it/notizia.php?idArt=9769>)
- [3] Jean-Paul Fitoussi - Misurare la sostenibilità - Il Sole 24 ore, 3 giugno 2012
- [4] INDAGINE CONOSCITIVA SULL'INDIVIDUAZIONE DI INDICATORI DI MISURAZIONE DEL BENESSERE ULTERIORI RISPETTO AL PIL - Audizione del professor Jean-Paul Fitoussi <http://www.google.it/url?sa=t&rct=j&q=fitoussi%20luiss%20dibattito%20misura%20sostenibilit%C3%A0&source=web&cd=2&ved=0CF4QFjAB&url=http%3A%2F%2Fwww.camera.it%2F461%3Fstenog%3D%2Fdati%2Fleg16%2Flavori%2Fstencomm%2F05%2Findag%2Findicatori%2F2012%2F0424%26pagina%3Ds010&ei=hRPjT4WxLsXNswbAwbjBBg&usg=AFQjCNFsAYQkyZGjMQPS6LclA5hC8ToD9Q>
- [5] RIO+20, 230 anni dopo RIO - UNITED NATIONS CONFERENCE on SUSTAINABLE ENVIRONMENT, 29-22 June 2012 <http://www.uncsd2012.org/>
- [6] <http://cop17insouthafrica.wordpress.com/2011/12/10/ny-times-climate-change-too-big-for-current-architecture/>

## Nanoparticle and non methane hydrocarbon emissions from a modern closed fireplace<sup>(\*)</sup>

Senem Ozgen<sup>1</sup>, Francesca Hugony<sup>2</sup>, Carmen Morreale<sup>2</sup>, Stefano Signorini<sup>3</sup>, Stefano Cernuschi<sup>1</sup>, Angela Maggioni<sup>2</sup>, Gabriele Migliavacca<sup>2</sup>, Sergio Marengo<sup>2</sup>, Michele Giugliano<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Politecnico di Milano, Piazza L. Da Vinci 32, 20133 Milano, Italy, senem.ozgen@polimi.it

<sup>2</sup> Innovhub-SSI Divisione Stazione Sperimentale per i Combustibili, Viale De Gasperi 3, 20097 S.Donato M.se (MI), Italy, hugony@ssc.it

<sup>3</sup> Laboratorio Energia Ambiente Piacenza (LEAP), Via N. Bixio 27C, 29121 Piacenza, Italy, stefano.signorini@polimi.it

### ABSTRACT

For wood combustion in small appliances where incomplete combustion occurs, it is very important to distinguish between flue gas methane and non methane hydrocarbons to give a good evaluation of nanoparticle emissions. While non methane hydrocarbons are gaseous at stack temperature they may contribute to the formation and growth of nanoparticles in the atmosphere. For this purpose, a study is carried out to investigate the influence of non methane hydrocarbons in the formation of nanoparticles in the quenched and diluted flue gas generated by a closed fireplace (11 kW) with natural air draft and fed with beech wood logs. The particle number concentration and size distribution measurements were conducted in parallel with an electrical low pressure impactor (ELPI) and a fast mobility particle sizer (FMPS). Two analyzers with flame ionization detection have been used for gaseous organic carbon measurements based respectively on chromatographic separation and on catalytic process. The different combustion phases of the closed fireplace (ignition, stable flame, extinction) are observed to significantly affect the formation of nanoparticles triggered by the presence of non methane hydrocarbons in the cooled flue gas.

### *Il caminetto chiuso: emissioni di nanoparticelle e di idrocarburi non metanici.*

*Il Laboratorio Combustione e Ambiente della divisione SSC e il Dipartimento di Ingegneria Sanitaria Ambientale del Politecnico di Milano hanno collaborato alla realizzazione di una campagna di campionamenti svolta presso la SSC. Lo scopo dello studio è quello di analizzare le emissioni di particelle di diametro inferiore ai 50 nm (le nanoparticelle, NP) analizzando eventuali relazioni con le concentrazioni di composti volatili non metanici (NMHC) presenti nei fumi di combustione di legna di faggio consumata all'interno di un caminetto chiuso di nuova tecnologia (apparecchio ventilato, con regolazione manuale di aria primaria e secondaria).*

*Per poter studiare la correlazione tra NP e NMHC le prove sono state suddivise per fasi, definite in modo tale che nei diversi cicli di carica, le emissioni caratteristiche di ogni fase risultino omogenee fra di loro. La fase iniziale, corrisponde alle emissioni misurate subito dopo la carica di combustibile nel caminetto, la fase intermedia si verifica quando la legna presenta una buona combustione e la fase finale, che corrisponde allo spegnimento della legna.*

(\*) Lavoro presentato alla 20th European Biomass Conference (Milano 18-22 giugno)



Wood combustion, being CO<sub>2</sub> neutral, is a key energy source to reach the scope of Kyoto protocol (20% of energy consumption coming from renewable sources). However, public authorities are not so convinced to boost wood combustion due to its high pollutant emissions (especially particulate matter which may contribute to the exceedance of the EU air quality limit values).

In general, batch working combustion devices are reported to have higher particulate matter emissions due to low combustion efficiency, poor fuel quality, and the lack of emission control devices [1,2],

The main contribution on the overall emissions concerns particulate matter and non methane organic carbon compounds. In fact, while methane compounds are still gaseous at ambient temperature, non methane hydrocarbons include the organic carbons which condensate at different temperature but higher than ambient temperature. This big variety of organic compounds (with different vapor pressures), along with the non homogeneous characteristics of the flue gas along the stack (where temperature and semivolatile species' vapor pressures undergo changes), lead to the formation of new particles inside the stack and then in the atmosphere when flue gas comes in contact with the atmosphere and UV rays.

The objective of the present study was to assess the particle number and non-methane hydrocarbon (NMHC) emissions from a commercially available closed fireplace, employing a dilution sampling scheme capable of providing near-real-world emission situation. Although it is not yet regulated for air quality control, nanoparticles (NP) (i.e., particles with diameters below 50 nm) are a very important parameter to determine in wood combustion system emissions. Such small particles give respiratory health problems [3] and public authorities are strongly motivated to introduce nanoparticle number concentration in the list of pollutants to be controlled in air quality regulation.

## MATERIAL AND METHODS

### Heating appliance

The sampling and measurement of particles were carried on a commercially available closed fireplace with the nominal heat output of 11 kW. Primary and secondary airs are by natural convection and were manually controlled during the experiments. The choice of the closed fireplace depended mainly on two reasons: this type of appliances locally have an important market penetration [4] and though they are expected to represent similar combustion conditions as stoves given the technological and constructional improvements, they are not as much studied in literature.

### Fuel

Beech wood with low moisture level (~10%<sub>w</sub>) and ash content (0.5 %<sub>w</sub>) was used as fuel (Table 1) during the experiments. Beech wood is commonly used in residential heating appliances and is considered to be the reference fuel for all the tests described in the European standards [5].

### Flue gas dilution set up

The flue gas exiting the fireplace was pre-diluted with local ambient air in a dilution tunnel set up (Figure 1) similar to that cited by the European Technical Specification CEN/TS 15883:2009 as the Norwegian particle test method from residential solid fuel bur-

*Table 1  
Composition (%  
per weight, wet  
basis) of the beech  
wood used as fuel*

Composition (% <sub>w</sub> , w.b.)	Beech wood
C	45.4
H	5.46
S	0.07
N	0.1
O	38.96
Moisture content	9.5
Ash content	0.51
Lower heating value (MJ kg <sup>-1</sup> )	16.8

ning appliances [6]. O<sub>2</sub> was measured in continuous with a paramagnetic detector and CO and CO<sub>2</sub> with IR technique. The tunnel dilution ratio (DR<sub>tunnel</sub>) was calculated based on simultaneous carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) concentration measurements in the flue gas before and after the preliminary dilution. The tunnel DR maintained during the tests resulted in an average ratio of 6 with respect to the flue gas flow rate.

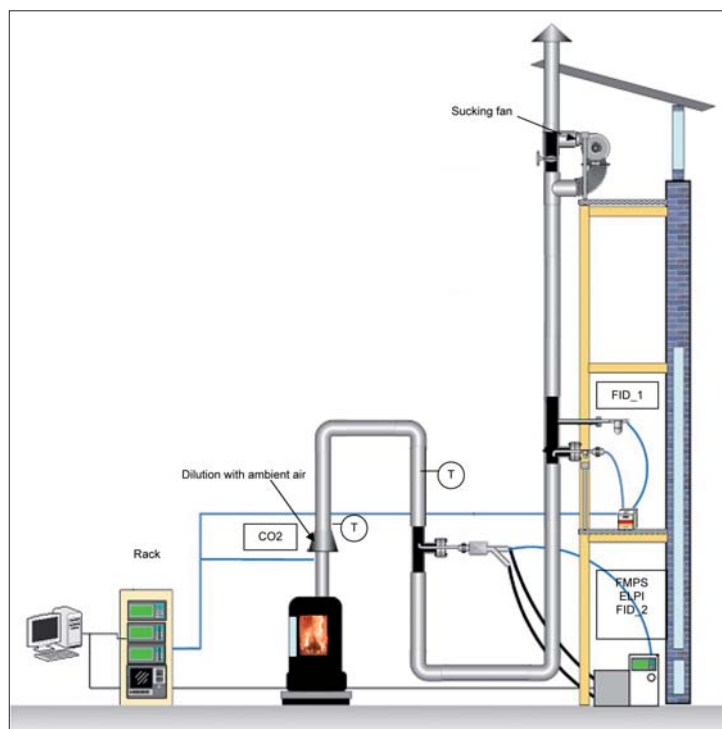


Figure 1  
Sampling and measurement system

was used to transport particles to the particle sizers in order to minimize the electrostatic losses to the tubing wall.

In order to bring the measured concentrations to the range measurable by the instruments, a sample flow is extracted from the preliminary dilution tunnel with a heated probe bearing a PM<sub>2.5</sub> cyclone and further diluted with a two-stage dilution apparatus (FPS-4000, Dekati Ltd., Finland), employing a first stage perforated tube and a second stage ejector dilution with particulates-, humidity-, and organics-free dilution air; operable with hot and cold dilution conditions.

A way to have insight of the condensable species' presence in the flue gas is to sample the gas at hot gas conditions and to compare the results with the measurements in the cooled emissions. Any influence of semivolatile precursors would show itself as a variation in the number concentration or size distribution of cold samples with respect to hot samples. In the "hot sampling" tests the first stage dilution air was heated to match raw sample temperature to reduce the concentrations without risk of condensation. The second dilution stage operated at ambient temperature to further dilute the sample and to reduce the sample temperature to ambient level. These "hot sampling" tests represented the flue gas at the actual conditions in the preliminary dilution tunnel. Cold samples on the other hand were obtained through "cold sampling" with dilution air supplied at ambient temperature, aimed to trigger the nucleation and condensation of semivolatile species. In both cases, the diluter was operated with an average dilution ratio of 15. The sampling probe was maintained at a temperature close to the stack gas temperature to minimize the thermophoretic losses and to prevent the condensation of semivolatile species in the flue gas during sampling.

#### Non methane hydrocarbon measurement

The gaseous hydrocarbon (i.e., methane and non methane compounds) measurements were

#### Nanoparticle measurement

Real-time number concentration and size distribution of particles were measured in parallel with an Electrical Low Pressure Impactor (ELPI - Dekati Ltd., Finland) and with a Fast Mobility Particle Sizer (FMPS – TSI 3091). ELPI with the filter stage configuration provides size classified (12 stages) number concentration of particles with aerodynamic diameters in the range of 0.007-10 μm. Greased aluminum foils were used as impactor substrates to reduce bouncing of the particles. Particles were assumed to be spherical with unit density. FMPS measures particles with electrical mobility diameters in the range from 5.6 to 560 nm in 32 channels of resolution. FMPS data up to 52.3 nm (included) was taken to calculate the nanoparticle fraction, whereas for ELPI, concentrations on stage 1 (geometric mean diameter 39 nm) and filter stage (7 nm) were taken together to account for nanoparticles. Conductive tubing

conducted with continuous flame ionization detectors (FID) in two points of the experimental set-up:

- In the dilution tunnel, to quantify the hydrocarbon concentration produced by the appliance and to make a correlation with nanoparticles measurements;
- After the secondary diluter (used for nanoparticle measurements), to have a more detailed information about the influence of non methane hydrocarbons in nanoparticle formation.

The measurements in the dilution tunnel were conducted with an analyzer based on catalytic separation of hydrocarbons. The instrument determines the total hydrocarbon (THC) and methane (M) presence in the flue gas, and then calculates the NMHC concentration. The sample is first introduced to the FID to obtain the THC value. A portion of flue gases is then directed through a catalytic converter (i.e., cutter) which oxidizes all organic compounds in the sample gas except methane which afterwards is detected by FID. To measure THC from the exhaust gases the 0:1000 ppm range was used with a response time of 5 seconds.

The measurements downstream the secondary diluter were conducted with an FID analyzer equipped with chromatographic columns to separate the hydrocarbons present in the sampled gas. The concentrations are determined as the integral of the chromatograms produced by the analyzer. The detection range of the analyzer was 0:5000 mg mn<sup>-3</sup> and the response time 180 seconds.

The two analyzers used in this study give different measurements of the hydrocarbon levels present in flue gas due to the different techniques applied in the separation of methane and non methane compounds. The comparability of the results for the two instruments was tested in a parallel sampling carried out on the closed fireplace prior to the scheduled measurement campaign. During this preliminary test the fireplace was refueled with an interval of 20 minutes. The frequent feeding was performed to obtain the operation conditions where the flue gas composition could be representative of all NMHC that could be produced during stable and transitory phases of the wood combustion cycle.

### Test cycles

A total of 15 tests were performed on the fireplace. Burn times ranged between 38 and 51 minutes with 2.2-2.5 kg/batch of wood burned. Average log dimensions were 8 cm (diameter) x 49 cm (length). The fuel consumption rate was measured during the tests by keeping the fireplace on a weigh scale. Each test comprised the burning time of one batch. Except three tests conducted when the fireplace was still relatively cold, all measurements started with the addition of the batch in the already hot fireplace and ended when there were no visible flames. Table 2 reports the average test conditions in terms of the temperature and oxygen content of the flue gas at the exit from the fireplace, and the dilution ratio and the temperature inside the dilution tunnel.

### Data analysis

The NMHC, and NP concentration and particle size distribution (PSD) were corrected for dilution and referred to 273 K, 101.325 Pa, 13%<sub>v</sub> of O<sub>2</sub> and dry flue gas.

The correspondence between the two NMHC analyzers was investigated. Simple linear regression analysis was applied to parallel NMHC measurements in the dilution tunnel in order to determine a means for conversion between the two analyzers. The data from the catalytic FID analyzer were selected as the

Table 2  
Average test conditions

Test ID	O <sub>2</sub>	T <sub>exhaust</sub>	T <sub>tunnel</sub>	DR <sub>tunnel</sub>
1	18.2	208	94	2.5
2	13.2	256	63	5.9
3	10.2	286	65	6.4
4	15.3	247	65	6.4
5	12.7	282	72	5.6
6	17.1	200	61	4.8
7	17.7	190	62	4.3
8	15.5	243	78	4.2
9	13.7	242	59	6.3
10	15.4	245	77	4.5
11	11.6	264	65	6.4
12	13.8	256	66	5.9
13	14.0	235	54	6.8
14	11.3	253	56	7.2
15	11.9	246	54	7.4



independent variable. The assumptions (i.e., normality, equality of variance, and independence of errors) were checked through the graphical analysis of residuals. The normality of the residuals was tested with non parametric Kolmogorov-Smirnov test [7]. All the statistical analyses were performed with SPSS Statistics v.17.

The influence of different sampling conditions on NP results was assessed with non parametric (i.e., no assumptions about the underlying population) Mann-Whitney U [7] test carried out to test the null hypothesis that average number concentrations measured with hot sampling and cold sampling belonged to the same population (i.e. have the same median).

The strength of association between NP and NMHC was investigated through scatter plots and the calculation of the linear correlation coefficients (i.e., Pearson correlation). Spearman correlation (i.e., linear correlation coefficient computed on the ranks of the data) coefficients were also calculated in order to determine any eventual nonlinear relationships.

In order to examine the effect of the combustion conditions, each batch was divided into three phases, namely initial (including drying of the wood and the initial part of pyrolysis),

intermediate (predominant flaming combustion and final (predominant smoldering combustion) phases. These phases were identified based on the flue gas concentration of CO, OGC, flue gas oxygen content and flue gas temperature [2]. Figure 2 shows some pictures for the three phases.

Figure 2  
Pictures with the main combustion phases



## RESULTS AND DISCUSSION

### FID comparison

The comparison between the methane data of the catalytic and the chromatographic FID analyzers during parallel sampling showed similar trends and average values for both instruments (Figure 3).

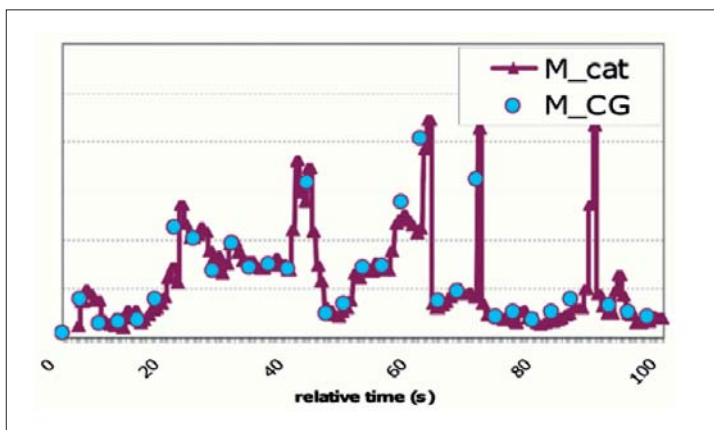


Figure 3  
Comparison of methane hydrocarbons between the two FID analyzers

lytic and chromatographic FID measurements pointed out a ratio between the catalytic and chromatographic FID of 1.8 (Figure 5).

The underestimation is probably due to the duration of analysis cycle which lasts 180 seconds. The instrument manufacturer sets the sampling and analysis time referred to a standard gas mixture of well known hydrocarbons, however, during the ignition of wood higher molecular weight organic species are reported to be emitted [8]. Such components should need more than 180 seconds to exit the chromatograph column with the consequence of not being detected by FID.

On the other hand despite similar trends (Figure 4) the NMHC concentration levels measured with the two analyzers were quite different. In particular, the chromatographic FID analyzer was observed to underestimate the NMHC mostly in correspondence with high concentrations. The FID with catalytic converter is expected to give representative results because it oxidizes all hydrocarbons saving just methane, and for THC measurements all the sample is withdrawn to the detector.

The simple regression analysis between cata-

Figure 4 points out also that during stable combustion, that is, when the hydrocarbon emissions decrease and no more complex molecules are present in the exhaust gases, the two signals become closer to each other.

### Non methane emissions

The NMHC levels measured inside the dilution tunnel resulted in an average value of  $361 \text{ mg mn}^{-3}$  (Figure 6) with momentary peaks reaching as high as  $5888 \text{ mg mn}^{-3}$  during the ignition process. Average concentration levels during the three combustion phases ( $618 \text{ mg mn}^{-3}$ ,  $403 \text{ mg mn}^{-3}$ ,  $597 \text{ mg mn}^{-3}$  for initial, intermediate and final phases, respectively) pointed out higher concentrations during the initial and final phases. The concentrations increased on average about three times during the three cold start tests.

The measurements after the secondary diluter, on the other hand, didn't give any significant results due to a decrease in the diluted NMHC concentrations under the detection limit value of the analyzer which is  $10 \text{ mg mn}^{-3}$  in the scale range considered (the detection limit is around 0.2% of full scale).

### Nanoparticle emissions

The 1-sec number concentrations measured with FMPS and ELPI compared well ( $n=37858$ , Pearson's  $r=0.95$ , Spearman's  $\rho=0.89$ ,  $p<0.01$ ). Figure 6 shows the main statistical parameters (i.e., average, median, maximum, minimum, interquartile range) of test averages. Average NP concentration was  $9.0 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$  and  $1.0 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$  for ELPI and FMPS, respectively.

Nanoparticles constituted on average the 56% of the total particles measured with ELPI (67% for FMPS). The presence of the NP during the initial, intermediate and final combustion phases was 62%, 59% and 80%, respectively. The correspondent figures for FMPS were 56%, 49%, and 65%. The average geometric mean diameter (GMD) was observed to be 57 nm for ELPI and 43 nm for FMPS.

No statistically significant differences were found comparing the hot and cold sampling NP results (hot sampling median =  $4.0 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ , cold sampling median =  $1.3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ , Mann-Whitney  $U=10$ ,  $n_1=6$ ,  $n_2=9$ ,  $p=.346$ ) and no precise increasing or decreasing pattern was observed for different dilution levels, indicating that the preliminary dilution in the dilution tunnel sufficiently cooled and diluted the flue gas and provided enough residence time to stabilize the number of particles in the flue gas stream, leaving, for further dilutions, a limited influence of the gas-particle conversion (i.e., nucleation, condensation) of resi-

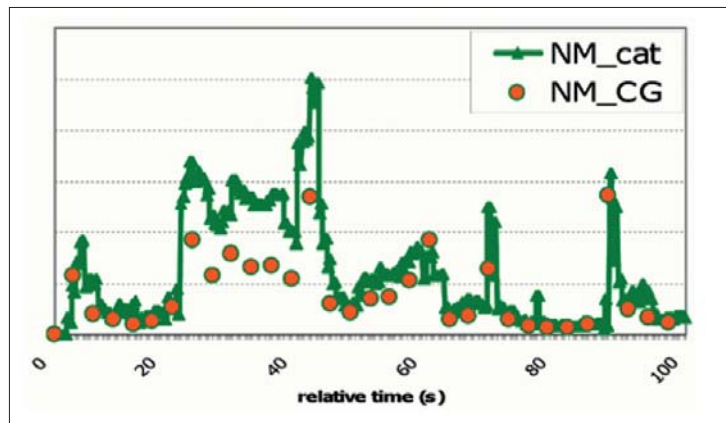


Figure 4  
Comparison of non methane hydrocarbons between the two FID analyzers

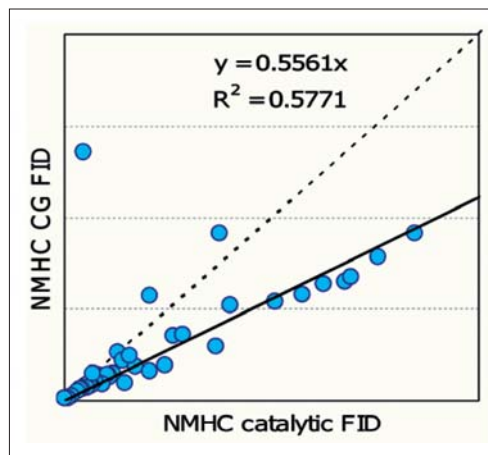


Figure 5  
Catalytic vs. chromatographic FID non methane hydrocarbon measurements

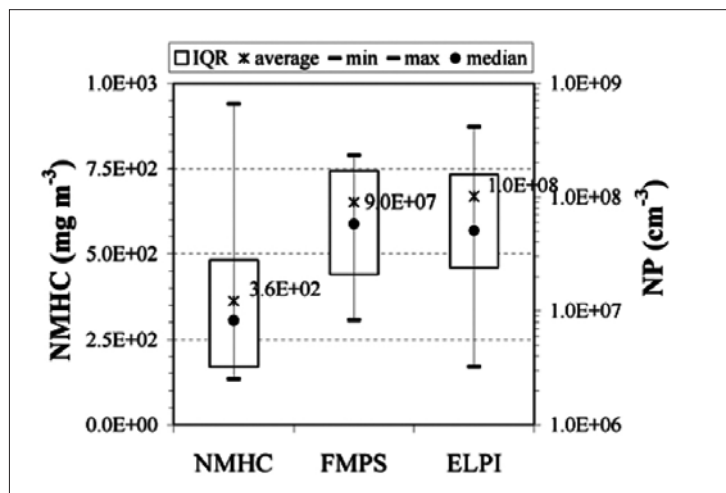


Figure 6  
Nanoparticle number concentrations measured with FMPS and ELPI

dual semivolatile species. Thus, emission sampling with this set up might yield a likely representation of the particles under atmospheric conditions in close proximity of the emission point.

**Relationship between NP and NMHC**

Figure 7 shows the selected time profiles for NMHC measured in the dilution tunnel and NP measured with ELPI and FMPS. NP concentration presents an increase during the initial and final phases concurrent to an increase in the NMHC concentration. Correlation coefficients were calculated between the observed NP number concentrations (FMPS) and NMHC.

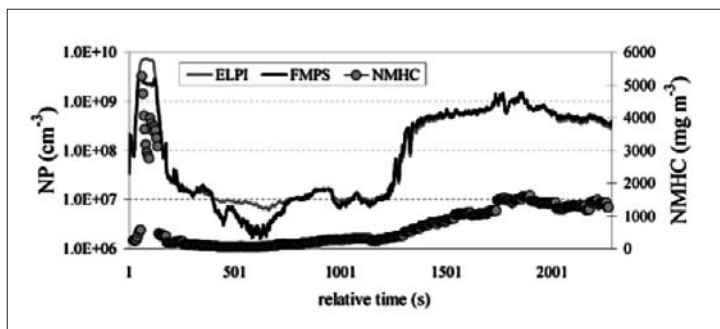


Figure 7  
Time profiles for NP measured with ELPI and FMPS and NMHC concentration

Significant positive correlations were found (n=7450, rho=0.75, r=0.67, p<.01). The highest correlation was observed for the final combustion phase. GMD was observed to be inversely related to both the NP number and the NMHC concentration, suggesting that the increase in the number of the NP is related to the nucleation of NMHC. Consistently, the average GMD in the intermediate combustion phase (GMD<sub>intermediate</sub> = 55 nm) is observed to

be higher than the initial (GMD<sub>initial</sub> = 45 nm) and final phases (GMD<sub>final</sub> = 35 nm). The NP in the flue gas is associated, thus, with the decrease in the saturation vapor pressure of NMHC with flue gas cooling which enhances new particle formation by nucleation processes as well as heterogeneous condensation on primary aerosols.

Figure 8 shows the Pearson's correlation coefficients between the size resolved number concentrations (FMPS) and NMHC for the main combustion phases.

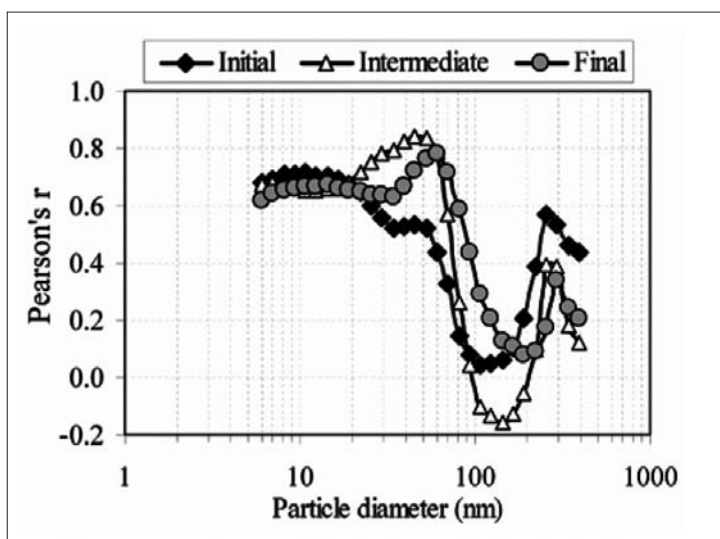


Figure 8  
Size resolved correlation coefficients between NP and NMHC

Acceptably good correlations (r>0.6) were observed for particles in the range of about 8 nm – 100 nm. No or less correlation was seen for larger particles (diameter > 100 nm). For particles in the range of 30-80 nm for which the correlation with the non methanes decrease with increasing particle diameter. The same range of particles shows the opposite behavior in the intermediate phase.

In fact, the particle number size distribution in the three phases (Figure 9), shows that the presence of these particles increases in the intermediate phase with respect to the initial phase.

This fact, together with the evidence of lower non methane concentration in the intermediate phase may indicate a shift in the gas-to-particle

conversion behavior of NMHC in this phase, which seems to tend to condensate on particles rather than forming new particles by nucleation with the net result of the growth of particle diameters.

**CONCLUSION**

NP presence in the flue gas was observed to be strictly connected with non methane hydrocarbon content of the flue gas. Both species depend on the combustion conditions. In particular, the evidence of concurrent high non methanes and NP number, together with



the reduced GMD suggest the new particle formation by nucleation as the origin of nanoparticles in the initial phase. Whereas during the intermediate phase, lower NP presence and lower non methane concentration and higher GMD suggest that the growth of particles may have taken place in the flue gas. The final phase is seen to be again dominated by the nucleation processes with the formation of nanoparticles.

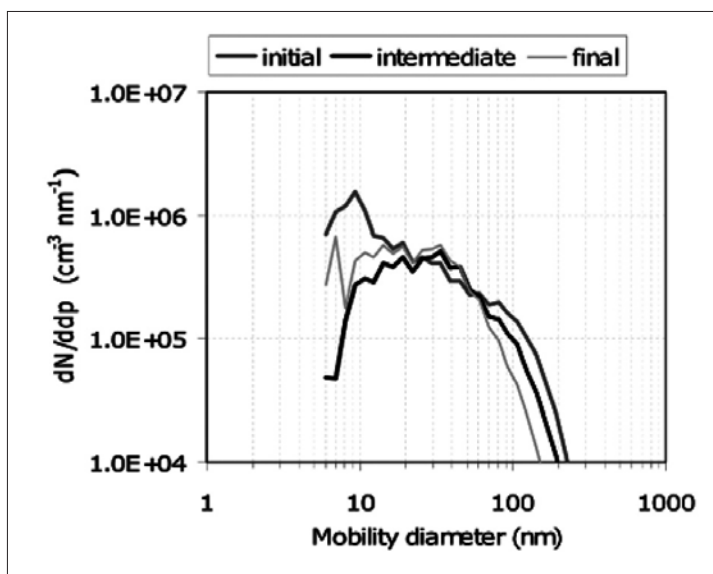


Figure 9 - Median particle number size distribution during the main combustion phases

## REFERENCES

- [1] L.S. Johansson, C. Tullin, B. Leckner, P. Sjoval. Particle emissions from biomass combustion in small combustors, *Biomass Bioenergy* (2003), 25, 435–446.
- [2] J. Tissari, K. Hytonen, O. Sippula, J. Jokiniemi. The effects of operating conditions on emissions from masonry heaters and sauna stoves. *Biomass Bioenergy* (2009), 33, 513–520.
- [3] C. Braun-Fahrländer, Health effects of aerosols: what is the epidemiologic evidence? International Seminar Zurich (2001) BioenergyTask 32: Biomass Combustion and Cofiring.
- [4] C. Pastorello, S. Caserini, S. Galante, P. Dilara, F. Galletti. Importance of activity data for improving the residential wood combustion emission inventory at regional level (2011) *Atmospheric Environment*, pag. 2869-2876.
- [5] EN 13240. Roomheaters fired by solid fuel - Requirements and test methods.
- [6] CEN/TS 15883:2009 Residential solid fuel burning appliances - Emission test methods.
- [7] D.R. Helsel, R.M. Hirsch. *Statistical Methods in Water Resources Techniques of Water Resources Investigations*, Book 4, chapter A3. U.S. Geological Survey (2002). <http://pubs.usgs.gov/twri/twri4a3/>
- [8] L. Johansson, B. Leckner, L. Gustavsson, D. Cooper, C. Tullin, A. Potter. Emission characteristics of modern and old-type residential boilers fired with wood logs and wood pellets, *Atmospheric Environment* (2004), 38, 4183–4195.

## Quantification of dissolved residues in LPG by gas chromatography and direct on-column injection

Lenny Kouwenhoven, Anita Ruissen

Da Vinci Europe laboratory solutions B.V.  
Cairostraat 10, 3047 BC Rotterdam, the Netherlands  
solutions@davincieurope.com  
www.davincieurope.com

### ABSTRACT

Control over the residue content is essential in end-use applications of automotive LPG. These residues can lead to troublesome deposits that will accumulate and corrode or plug the LPG fuel filter, the low pressure regulators, the fuel mixer or the control solenoids.

The analysis of contaminants in liquefied gases is an analytical challenge. Contaminants are often high boiling or unstable components and their high molecular weight relative to the lighter matrix complicates the introduction of a representative sample into a gas chromatograph. The use of vaporizers, injection valves and transfer lines is not recommended due to the effects of discrimination, adsorption, and fractionation of these high boiling components during the sample introduction process. Current standardized test methods for contaminants are not direct injection GC based and determine dissolved high molecular weight residue by evaporating large volumes of the liquid sample (boiling off the light fraction) and thereby isolating the so called residue. This is then examined for volume or weight and visually inspected or dissolved in a solvent and injected into a gas chromatograph. These methods are time consuming, have poor precision, and present a health and safety risk.

An alternative gas chromatographic procedure which features representative liquid phase injection is now available with the development of a new type of GC injector, an injector referred to as the Liquefied Gas Injector or LGI. An ASTM standard method for dissolved residue in LPG (ASTM D7756-11) based on this sample introduction approach has been balloted and approved in October 2011. A CEN method development using the same technique is in progress under the work item number PrEN 16423.

### LPG FUEL SPECIFICATIONS

LPG can become contaminated by dissolved residues during its production or transport. Transport contamination can come from shared pipelines, valves and trucks used for the distribution of other products. Production sources such as the desulfurization process may contribute sulfur absorbent oil to the LPG stream.

Commercial LPG, especially automotive applications, should comply with current fuel specifications for dissolved residue as described in ASTM Method D2158 [1], ISO 13757 [2], EN15470 [3] or EN 15471 [4].

ASTM Method D2158 is commonly called the oil stain method. After evaporating 100 milliliters of the LPG stream, the residue is dissolved in a solvent and the resulting solution is slowly dripped on adsorption paper. The size and persistence of the stain which remains on the paper after the solvent evaporates is an empirical measure of the dissolved residue in the LPG sample.

The ISO 13757 & EN 15471 methods quantify the dissolved residue by weighing what remains after evaporation of the LPG. EN 15470 describes an extra step, the residue is

resolved and injected on a GC. Each of these procedures offer an high safety risk due to the required evaporation step into the immediate environment.

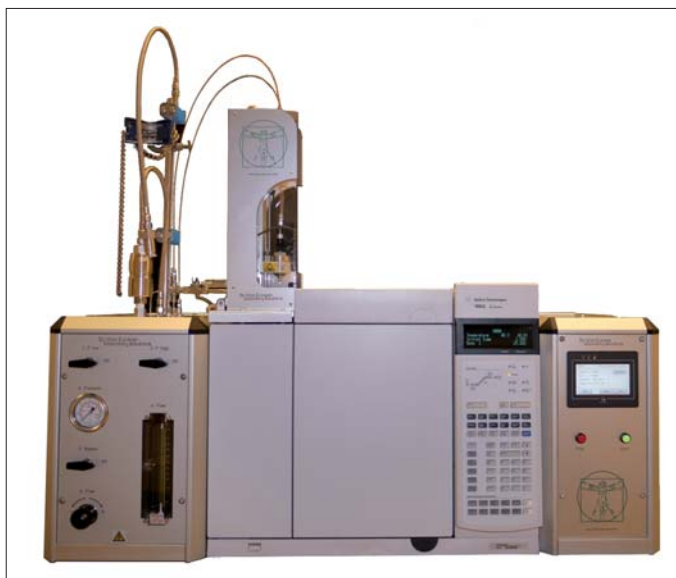
## LIQUEFIED GAS ANALYSIS FEATURING INJECTION OF THE SAMPLE IN THE LIQUID OR GAS PHASE

Compositional analyses of C3 and C4 streams are generally done by methods based on gas chromatography. Standardized methods offer the option to use either a heated vaporizer in series with a gas sample valve (GSV), or a standalone liquid sample valve (LSV), as the means to introduce the sample into the analytical system. Each option has advantages and disadvantages and both require continuous pressurization to maintain the pressure of the cylinder contents during sample purge and injection. Calibration in these methods generally involves the use of external standards and the GC detector calibrant/sample response is directly compared. Therefore both GSV and LSV usage require the same volume of sample and calibrant to be injected. The use of a LSV makes the injection volume independent of the atmospheric pressure, but attention must be paid to the flow path to ensure the sampling system internal volume is filled and purged with the pressurized sample in liquid phase, free of gas bubbles, solids, or water. The use of a rotometer with a sight glass placed in the flow path is a good option to visually check the condition of the flow contents prior to activating the valve. The sample injection volume of a heated vaporizer with GSV does depend on the atmospheric pressure. Calibration and sample analysis must be performed under the same atmospheric conditions to ensure that the volume injected is the same for both. The purge time and flow of sample through the system must be carefully regulated and duplicated from sample to sample and sample to calibrant. Standard Operating Procedure (SOP) specifications commonly call for several minutes of purge time before the GSV is activated in order to ensure prior sample components have been displaced from the internal volume of the sample system and equilibrium is achieved at the liquid/gas interface of the vaporizer.

However, in both approaches there is a tendency for components with a higher boiling point than the gas matrix to deposit in the tubing linking the vaporizer or sampling valve and the injection port/column of the GC. The current evaporative test methods define the target “residue” as the material that remains in place after the light ends have flashed, so it is not surprising that at least some of it adsorbs to the tubing between the sample flash point and the GC column. Heated sample lines and valves will reduce but not entirely solve this problem. Therefore, when the “residue” itself is the target analyte, the liquid sample should not be vaporized in an upstream injection system, but ideally should be placed and flashed directly in the column, where the residue can be deposited completely and representatively, and where the higher temperature capability of the GC oven can vaporize and move it through the analytical system to the detector. This ensures accurate quantification of the residue contained in the individual sample charge.

An on-column injection option for LPG residue analysis would bring the precision, speed and convenience provided by gas chromatography to the analysis of these target compounds. The development of the LGI sample introduction technology provides the means to accomplish this. The conventional evaporative test methodology can now be replaced by a more modern, instrument based approach which is not subject to the limitations of current GC injection systems.

*Figure 1 GC system dedicated to the Liquefied Gas Injector (LGI)*





## LIQUEFIED GAS INJECTOR

The Liquefied Gas injector is designed to inject liquefied gases at room temperature directly on column. The injector is based on the proven “gasoline direct injector” (GDI) used in the automotive industry to inject fuel into the automotive engine combustion chamber. The LGI GDI has been modified and connected to a standard GC injector needle, which can be inserted into existing GC large volume on-column injection systems.

Figure 2  
Schematic  
overview of the  
Gasoline Direct  
Injector

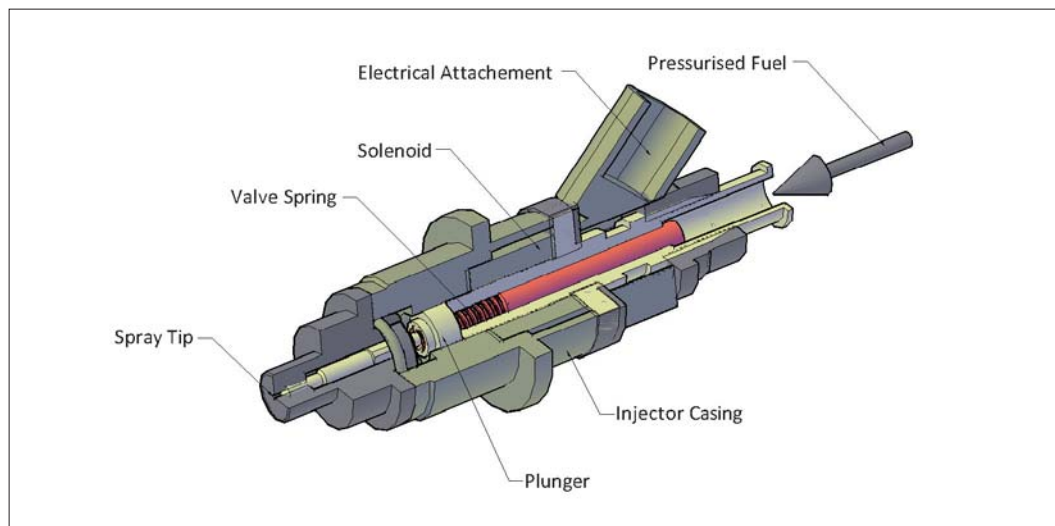
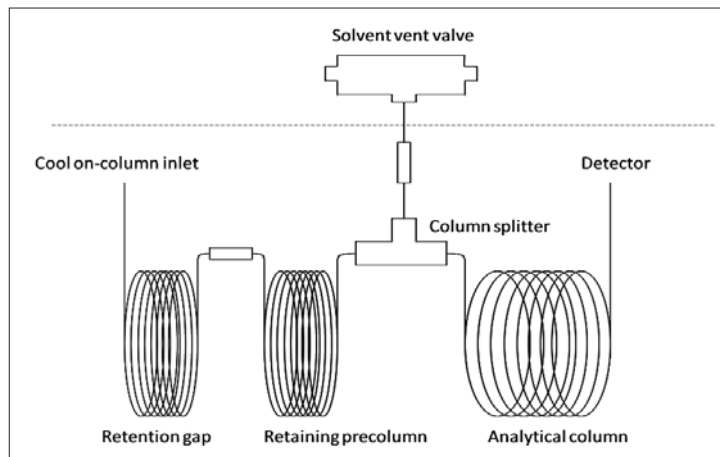


Figure 3  
GDI based GC  
injector tower



Figure 4  
GC column  
configuration for  
the analysis of  
high boiling  
components,  
injected via the  
Liquefied Gas  
Injector



Solenoid activation using millisecond timing transfers the pressurized sample through the needle directly on-column. Sample volume can be varied by changing the GDI activation time. For example a 30  $\mu\text{l}$  volume injection occurs when the activation time is 300 ms seconds at a sample pressure of 25 bar.

The GDI is mounted on a sliding device (Figure 3) which moves the GDI downwards for injection and upwards for waste. An on-column needle is attached to it allowing injection into the gas chromatograph.

## GAS CHROMATOGRAPH

The Gas Chromatograph is equipped with a large volume cool on-column injection port, a solvent vent option and an FID. The typical column configuration is shown in Figure 4.

Sample is injected into a 5 meter retention gap and this retention gap is connected to a 3 meter non polar retaining column, with an exit for flushing the matrix light ends.

Subsequently, the exit is closed and the flow is switched to the analytical column. The selected analytical column is chosen based on the expected characteristics of the residue.

For a representative analysis, the sample must

remain in the liquid phase.

To ensure this, a device (designated the Pressure Station) is used to add high pressure nitrogen to the sample cylinder and to control the outlet pressure (Figure 5).

The waste sample is vaporized and safely connected to a central waste system.

This combination of the GDI injector with the pressure and control station including the electronics will, hereafter, be referred to as the Liquefied Gas Injector (LGI).

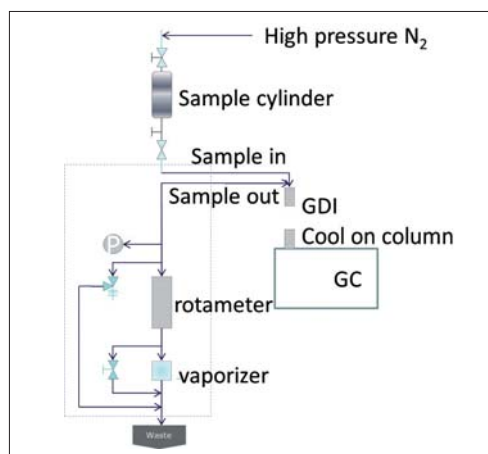


Figure 5  
Pressure Station to maintain the sample in liquid phase

### GC SYSTEM DEDICATED TO THE LIQUEFIED GAS INJECTOR (shown in Figure 1)

**GC top:** Gasoline Direct Injector (GDI) with an on-column needle attached to it and mounted on a sliding device.

**GC left side:** Pressure station. This ensures sample integrity and representative sample injection.

**Pressure Station top:** (schematic overview shown in Figure 3): Sample container. The sample container is connected to 25 bar nitrogen. When the cylinder is opened, the sample fills the injector. The rotometer in the pressure station allows easy inspection of the sample. Waste leaves the system via a vaporizer installed in the pressure station and connected to a central waste system or exits the building.

**GC right side:** Electronics to drive the injector and enter the number of purge cycles and GDI activation timing to control injection volume.

### SAMPLE INTRODUCTION PROCEDURE

The sample cylinder is installed on the pressure station using quick connects. High pressure inert gas (generally nitrogen due to price and availability) is applied to the cylinder. The pressurized sample flows in a stable liquid phase through the lines for approximately 3 minutes in discrete bursts controlled by the GDI electronics. After line flushing is completed, the GDI needle is routed to the GC inlet and the solenoid activated for the set time. A 30  $\mu$ l volume injection takes 300 ms seconds at a pressure of 25 bar. The injector then starts the GC and the analytical method.

### ANALYSIS OF DISSOLVED RESIDUE IN LPG

The typical GC operation parameters are described in Table 1. Calibration and or validation can be done by preparing standards in pentane.

This is advantageous with respect to safety and can be conveniently and cheaply prepared by the analyzing laboratory. For example,

Oven program	35 °C for 3 min 35-340 °C at 25 °C/min 340 °C for 10 min
Inlet program	Type: cool on-column Temp: 65 °C for 3 min 65- 340 °C at 25 °C/min 340 °C for 9 min
Detector settings	Air flow: 400 mL/min Hydrogen flow: 40 mL/min Make up gas flow: 45 mL/min Temperature: 350 °C Data rate: 20 Hz
Column	Retention gap: Sulfinert® stainless steel capillary with inner diameter 0.53mm and length of 5 m. Retaining pre-column: 3 m 100% Dimethylpolysiloxane, 0.53 mm 2.65 $\mu$ m. Analytical column: 100% Dimethylpolysiloxane 30 m, 0.32 mm, 0.25 $\mu$ m.
Pressure station	Sample flow: 2 mL/min Nitrogen pressure: 2500 kPa Nitrogen purge pressure: 500 kPa
Liquefied Gas Injector	Injection: 300 ms

Table 1  
Typical chromatographic conditions and columns for the analysis of petroleum based dissolved residue in LPG by means of LGI direct injection

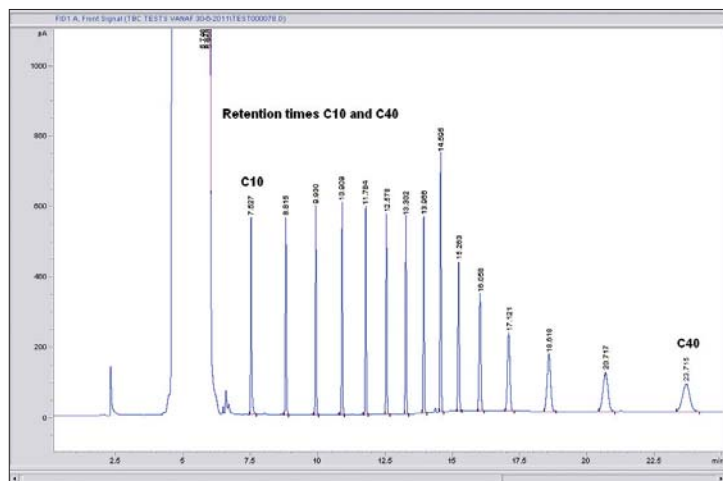


Figure 6 - Chromatogram of a known normal Alkane sample used for retention time comparison

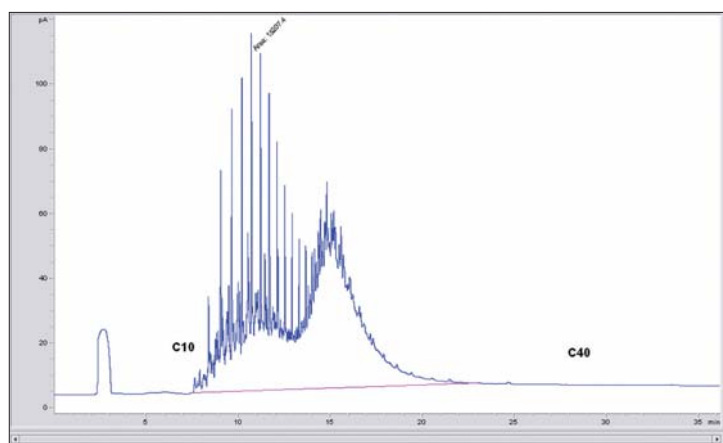


Figure 7 Chromatogram of sample with 51 ppm mineral oil in Pentane

13757 and the GC method. The correlation accounts for the partial loss of the C9 to C20 fraction in the ISO 13757 method which may be expected due to a method required drying period of 1 hour at 105 °C. As this loss does not occur with the direct on-column technique, the results of the GC/LGI method are generally higher. The factors used in the correlation are given in Table 3.

The results of both methods are repeatable and suitable for a correlation. Table 4 gives results for a 10 sample mineral oil comparison study using the Table 3 factors. After applying the correlation factor from Table 3, the difference between the GC method and the evaporation method is within the precision of the methods.

C10 to C40 mineral oil standards may be prepared by weighing certified mineral oil to the desired concentrations on a calibrated balance. Locally sourced oils may also be used. The carbon number distribution of both mineral oil calibrants and sample residues may be determined by injection of a known normal-Alkane distribution standard diluted similarly in pentane (Figure 6).

The results discussed below (Figure 7) were obtained by summing the area between C10 and C40 as determined by retention time comparison with a known normal alkane standard. A response factor of 1 was applied to this target area and compared with the total area of a known mineral oil standard.

### LGI – GC VERSUS CURRENT METHODS

The minimum detection level for heavy residue in LPG using LGI – GC is 1 mg/kg, the repeatability is shown in Table 2. This is far more accurate, convenient, faster and safer compared to the current methods which use evaporation, weighing and oil stain-on-filter-paper examination.

A correlation has been made between ISO 13757 and the GC method. The correlation accounts for the partial loss of the C9 to C20 fraction in the ISO 13757 method which may be expected due to a method required drying period of 1 hour at 105 °C. As this loss does not occur with the direct on-column technique, the results of the GC/LGI method are generally higher. The factors used in the correlation are given in Table 3.

Concentration (mg/kg)	Standard deviation(mg/kg)	Repeatability (%)
10.3	0.4	4.0
51.3	1.9	3.8
103	3.1	2.9
156	7.9	4.7
308	6.3	2.1
616	3.7	0.6

Table 2 Precision specifications of GC analysis of Mineral Oil in LPG using GC in combination with Liquefied Gas Injector

Hydrocarbons	factor
n-C <sub>10</sub> and n-C <sub>11</sub>	0.46
n-C <sub>12</sub> and n-C <sub>13</sub>	0.78
n-C <sub>14</sub> and n-C <sub>15</sub>	0.86
n-C <sub>16</sub> and n-C <sub>17</sub>	0.91
n-C <sub>18</sub> and n-C <sub>19</sub>	0.95
n-C <sub>20</sub> up to n-C <sub>40</sub>	1.00

Table 3 Correlation factors for heavy residue in LPG determined manually and by GC



## FUTURE DEVELOPMENTS

The Liquefied Gas Injector opens up the Gas Chromatography technique for complex analysis in C3 and C4 streams such as LPG and Butadiene. The LGI allows repeatable and representative sample introduction of ppm high boiling components without carryover. The analytical column and detector can be customized to the analyte. A proof of principle has been carried out successfully for the analysis of elemental Sulfur and DIPA, in LPG, and dimer, TBC and NMP in Butadiene.

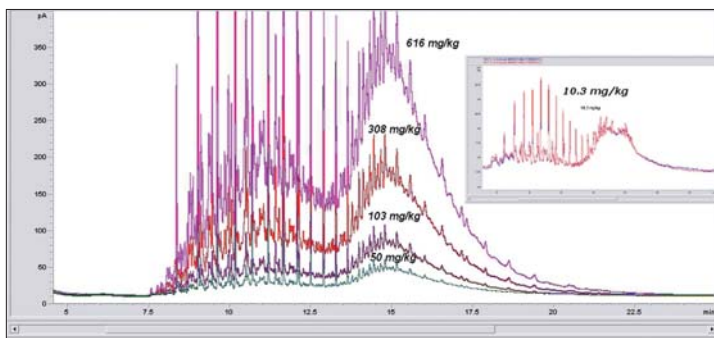


Figura 8 Chromatogram demonstrating the repeatability at several ppm levels

## CONCLUSION

The industry now has an alternative for the determination of dissolved residues in LPG. The alternative GC method is currently an approved ASTM method (D7756) and a CEN work item (PrEN 16423). The ASTM D2158 and ISO 13757 methods can be supplemented and eventually replaced by this GC method, which will provide the industry with a safer, more reliable and robust standard to determine LPG residue in less than half an hour. The GC method's enhanced precision and accuracy comes with the additional benefit of providing a visual fingerprint of the residue contamination which can provide evidence both to type and source.

The results are directly comparable to those given by the conventional methods, given suitable correction procedures, with far less risk of injury or fire due to sample handling and physically performing the test procedures.

Sample	ISO 13757 (mg/kg)	Residue GC (mg/kg)	GC AFTER correction (mg/kg)	Difference (mg/kg)
1	11	20.8	12.8	-1.8
2	2	4.2	2.7	-0.7
3	22	42.1	24.3	-2.3
4	3	5.6	3.8	-0.8
5	10	19.6	14.2	-4.2
6	3	4.0	2.5	0.5
7	3	1.6	1.3	1.7
8	10	15	9.5	-0.57
9	1	4.9	3.1	-2.1
10	14	20.3	14.7	-0.7

Table 4  
Correlation between determinations of mineral oil in LPG according to ISO 13757 and using GC in combination with Liquefied Gas Injector

## REFERENCES

- [1] ASTM D2158 - 11 Standard Test Method for Residues in Liquefied Petroleum (LP) Gases.
- [2] ISO 13757: 1996, Liquefied petroleum gases - Determination of dissolved residues — High-temperature method.
- [3] EN 15470: 2007, Liquefied petroleum gases - Determination of dissolved residues - High temperature Gas chromatographic method.
- [4] EN 15471\_ 2007, Liquefied petroleum gases - Determination of dissolved residues - High-temperature gravimetric method.
- [5] ASTM D2163 - 07, Standard Test Method for Determination of Hydrocarbons in Liquefied Petroleum (LP) Gases and Propane/Propene Mixtures by Gas Chromatography.
- [6] Lenny Kouwenhoven, Anita Ruissen, 2011, The Analysis of Contaminants in Liquefied Gases by Gas Chromatography, Petro Industry News, October/November 2011, pages 14-15.
- [7] Lenny Kouwenhoven, Anita Ruissen, 2010, A Safe and Fast Solution for Accurate Quantification of Heavy Residues in LPG by Gas Chromatography, Petro Industry News August/September 2010, pages 18-20.

## Sogni e brevetti

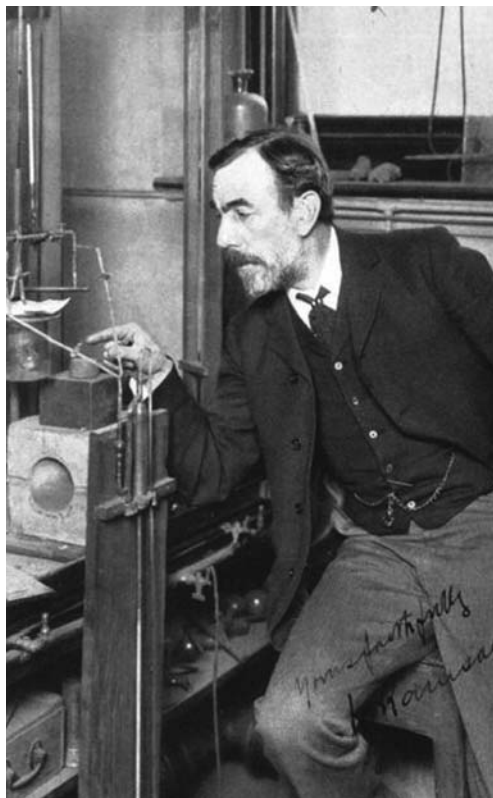
### La Fotochimica di Ciamician e gli americani

Marco Taddia

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

Da molto tempo, scienziati e tecnologi s'interrogano su come reperire e sfruttare nuove fonti di energia. Più di recente, l'attenzione si è spostata anche sulla sostenibilità di tali processi per il nostro pianeta. Le proposte sono varie, anche se in molti concordano sulla necessità di evitare gli sprechi, aumentare l'efficienza e dirigersi verso un mix energetico in cui le rinnovabili trovino spazi adeguati. Negli ultimi anni i chimici sono stati in prima linea [1-3] ma non bisogna dimenticare che illustri rappresentanti della categoria hanno partecipato alla discussione fin dagli inizi del secolo scorso. In due importanti convegni che si tennero nell'arco di un solo biennio (1911-12) la questione energetica emerse con grande rilievo proprio per bocca dei chimici. Si cominciò al meeting di Portsmouth della *British Association for the Advancement of Science* (agosto 1911) [4]. L'Associazione Britannica per il Progresso della Scienza era stata fondata nel 1831, un anno dopo la pubblicazione delle celebri *Reflections on the Decline of Science in England, and on Some of Its Causes* di Charles Babbage (1791-1871) [5]. Il discorso inaugurale dal titolo *Sources of Energy* [4] fu tenuto dal chimico scozzese William Ramsay (1852-1916) (Figura 1), che nel 1904 aveva ricevuto il premio Nobel per la Chimica in seguito alla scoperta dei gas nobili.

Figura 1  
 Sir William Ramsay (1852-1916)



Ramsay parlò soprattutto del carbone, attribuendo a questa fonte di energia le ragioni della prosperità dei suoi concittadini, e mettendoli in guardia, come massimi consumatori, contro la scarsità delle riserve britanniche e i pericoli di recessione connessi all'aumento dei prezzi. Dopo un'approfondita analisi dei dati e l'esplorazione di altre possibilità, Ramsay concluse che, oltre al carbone, nessun'altra fonte era altrettanto importante perciò bisognava semplicemente risparmiare sulle riserve. Sono, come si vede, considerazioni simili a quelle che oggi si fanno per il petrolio. Nel 1900, il carbone costituiva la fonte del 95% dell'energia commerciale. Ci sono dati abbastanza precisi, secondo i quali a 501 MTPE di carbone si affiancavano soltanto 18 MTEP di petrolio e 9 MTPE di gas naturale [6]. La produzione britannica stava per toccare il massimo storico che sarebbe stato raggiunto nel 1910. Il carbone aveva sostenuto uno sviluppo senza precedenti delle attività produttive, sinteticamente descritto come

rivoluzione industriale, ma i danni all'ambiente erano stati incalcolabili. Nel primo decennio del secolo XX l'inquinamento da carbone si faceva sentire un po' ovunque, come dimostrato anche da studi recenti [7-8] sui depositi nevosi della Groenlandia, laddove si è osservato un impennarsi della concentrazione di *black carbon* (BC) proprio in quel periodo. Gli scienziati si interrogavano sul futuro dell'umanità. Il professor Giacomo Ciamician (Trieste, 1857 – Bologna, 1922) (Figura 2), titolare della cattedra di chimica generale nell'Ateneo bolognese dal 1889 e scienziato di fama internazionale [9], in occasione dell'inaugurazione dell'anno accademico 1903-1904, avvertì che la civiltà moderna non poteva continuare a fare affidamento soltanto sul carbon fossile, cioè su un'infinitesima parte dell'energia solare immagazzinata dalla terra in epoche lontane [10].



Figura 2  
Giacomo Ciamician  
(1857-1922)

Occorreva, secondo lui, riflettere se non era meglio cercare di imitare le piante, piuttosto che far loro concorrenza con l'industria chimica. Così, imparando da loro, con l'aiuto di un catalizzatore e della luce solare, si sarebbero potuti utilizzare scarichi industriali, come l'anidride carbonica e il vapore acqueo, per produrre metano e ossigeno che, bruciando, avrebbero restituito in forma di calore l'energia acquistata dal sole. Alcuni anni dopo, all'VIII Congresso Internazionale di Chimica Applicata che si tenne a New York e Washington nel 1912, Ciamician denunciò la "crescente avidità e spensierata prodigalità" con cui si ricorreva al carbone e fece un intervento a favore dell'energia solare, seguito da discussione, entrambi fedelmente registrati negli Atti [11] (Figura 3).

Il primo Congresso Internazionale di Chimica Applicata era stato organizzato dall'Associazione dei Chimici Belgi nel 1894. Quello del 1912 fu l'ultimo della serie con tale denominazione, perché a causa della Prima Guerra Mondiale, il IX, programmato a San Pietroburgo per il 1915, fu annullato [12]. Le quattro lingue ufficiali del Congresso americano erano: francese, tedesco, italiano (*altri tempi...*) e inglese. Giacomo Ciamician faceva parte del ristretto gruppo di relatori invitati a rappresentare le nazioni delle quattro lingue ufficiali. La conferenza plenaria affidata agli italiani fu messa in programma per il pomeriggio di mercoledì 11 settembre. Parlò Ciamician, nella nostra lingua, affrontando il tema "La fotochimica dell'avvenire". Gli era particolarmente congeniale, perché proprio a lui si debbono le prime indagini sistematiche sull'azione chimica della luce [9] (Figura 4). Il suo *address* fu preceduto da un recital organistico

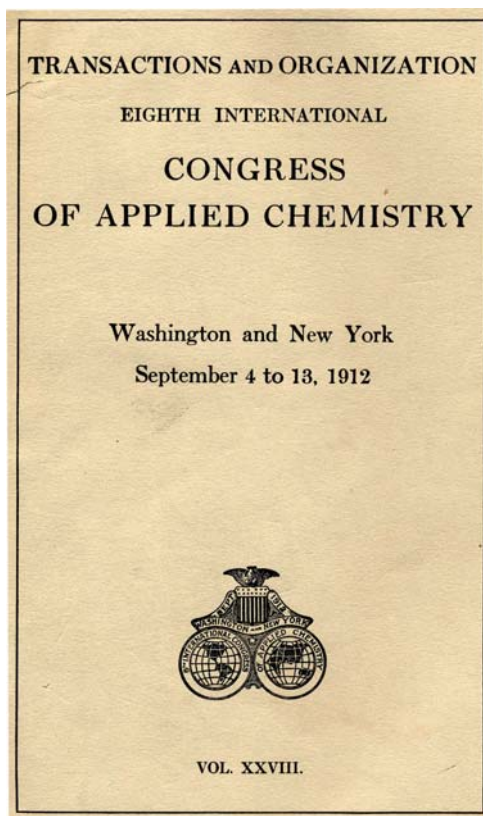


Figura 3  
Il volume degli  
Atti Congressuali  
in cui è riportato  
il discorso di  
Ciamician



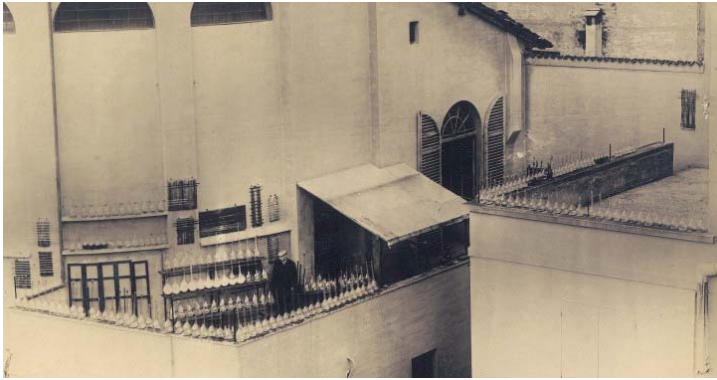


Figura 4  
Ciamician  
ispeziona i  
recipienti di  
reazione esposti al  
sole sul tetto del  
laboratorio

del Prof. Samuel A. Baldwin. Furono eseguiti brani di Marco Enrico Bossi, Luigi Boccherini, Ermanno Wolf-Ferrari e Gioacchino Rossini. Il Relatore formulò ipotesi ardite e proposte originali, enunciando profezie che sembrano sogni.

Dato che i giacimenti di carbone non erano inesauribili, Ciamician si domandò se l'energia solare fossile fosse la sola che potesse giovare alla civiltà moderna o se invece non si dovesse ricorrere ad altre fonti di energia (che

oggi diremmo rinnovabili). Secondo i calcoli di Ciamician, un chilometro quadrato di superficie tropicale riceveva, per sei ore di insolazione, una quantità di calore equivalente a quella prodotta dalla combustione di 1000 tonnellate di carbone. Per rimediare a questo enorme spreco, Ciamician propose di aumentare prima di tutto la produzione di materia organica vegetale, migliorare le rese delle industrie di trasformazione ed estendere l'impiego dei materiali di origine vegetale. In secondo luogo, suggerì di trasformare le piante in combustibile gassoso. Disse infatti: "La messe, seccata al sole, dovrebbe venire convertita integralmente nel modo più perfetto in combustibile gassoso, avendo cura di fissare durante questa operazione l'ammoniaca (ad es. col sistema Mond) per restituirla poi al terreno quale concime azotato, assieme a tutte le sostanze minerali delle ceneri". In terzo luogo, sempre secondo Ciamician, occorre valorizzare la capacità delle piante di produrre sostanze preziose per l'industria (alcaloidi, glucosidi, essenze, gomme e coloranti) che, altrimenti, dovevano essere ricavate per sintesi dai derivati del catrame. D'altronde, non mancò di osservare che: "Negli ultimi tempi alcune industrie organiche si sono sviluppate rigogliosamente all'infuori dell'anello benzolico del catrame". Poi, citando i risultati ottenuti nel suo laboratorio di Bologna, ricordò che "si può intervenire direttamente nella vita delle piante e modificare in un certo senso i processi chimici che in esse si compiono". L'ultima prospettiva che indicò riguardava la fotochimica industriale. Secondo Ciamician il problema principale dal punto di vista tecnico era quello di fissare con opportune reazioni fotochimiche l'energia solare. Occorre imitare il processo di assimilazione delle piante e immaginare pile a base di processi fotochimici. Riferendosi anche alle sue ricerche, immaginava applicazioni industriali degli effetti chimici della luce (polimerizzazioni, isomerizzazioni, idrolisi, ossido-riduzioni ecc...). Citava anche la fotochimica delle materie coloranti e le sue applicazioni in tintoria, suggerendo di trattare le stoffe con sostanze fototrope. Osservò infatti: "Il vestito di una signora che fosse similmente preparato, cambierebbe di colore a seconda dell'intensità della luce... *le dernier cri de la mode à venir*". Nella sua geografia fotochimica, Ciamician riservava alle zone temperate i processi basati sulle piante e ai deserti le applicazioni della fotochimica industriale, in apposite "colonie industriali" con serre e tubi trasparenti. Terminò il suo intervento con un messaggio di speranza, sostenendo che sulla terra, "v'è largamente posto per tutto e per tutti... quando le colture sieno debitamente perfezionate ed intensificate ed adattate razionalmente alla condizioni del clima e del suolo". Affidarsi alla fotochimica voleva dire, secondo lui, costruire una società più tranquilla, meno frettolosa e più felice.

Quando Ciamician terminò il discorso, chiesero la parola il Prof. W. D. Bancroft e il Dott. Leo H. Baekeland. Il chimico fisico americano Wilder Dwight Bancroft (1867 -1953) (Figura 5) è tuttora ricordato soprattutto per i suoi contributi alla chimica dei colloidali [13]. Bancroft presentò una mozione di ringraziamento per il "Commanditore" Professor Ciamician, facendo inizialmente notare che, proprio al Congresso, erano emerse ripetutamente le meraviglie della moderna chimica di sintesi, capace di ottenere risultati migliori di quelli della natura.

Osservò però che i chimici non potevano ancora rivaleggiare con le piante per quanto riguardava i metodi e, in particolare, la loro equanimità e tranquillità. Le piante erano esperte di fotochimica, mentre gli uomini l'avevano appena sfiorata. Disse che per il momento quello di Ciamician era un bel sogno, destinato però ad avverarsi in futuro e mise in evidenza il fatto che quella conferenza profetica fosse stata tenuta proprio da un italiano. Così come da Galileo si era imparato che la terra era in moto e da Alessandro Volta come si poteva trasformare chimicamente la materia per mezzo dell'elettricità, Ciamician aveva fatto intravedere le meraviglie che ci si potevano aspettare quando si fosse riusciti a convertire l'energia solare in energia chimica. Dopo Bancroft prese la parola il chimico belga Leo H. Baekeland (1863-1944) (Figura 6). Si trattava di colui che aveva dato il nome alla bakelite [14], la prima resina sintetica derivata dalla reazione del fenolo con la formaldeide, con cui era iniziata l'era della plastica. Baekeland aveva depositato la domanda di brevetto nel 1907. Gli fu concesso nel dicembre 1909, ma già nel febbraio, proprio durante un incontro alla sezione di New York dell'American Chemical Society aveva dato l'annuncio della sua invenzione. Il commento di Baekeland fu piuttosto originale.

Disse che per tutto il tempo aveva meditato sui goffi tentativi dei chimici di imitare il lavoro della natura ricorrendo al riscaldamento, all'ebollizione, alla distillazione e a forti correnti elettriche. Era come se si volessero riprodurre le belle melodie dei compositori italiani facendo esplodere un candelotto di dinamite all'interno di un organo. Il collega chimico aveva spiegato quali erano le nuove difficoltà da superare. Secondo Baekeland, il fotochimico di allora procedeva per immagini e teneva sotto controllo la situazione in misura, quasi trascurabile, ma un giorno sarebbe diventato importante, anzi più importante dell'elettrochimico. Terminò il discorso associandosi alla mozione di ringraziamento di Bancroft, che fu accolta all'unanimità, con un grande applauso. Il testo del discorso di Ciamician fu tradotto in più lingue e pubblicato pochi giorni dopo (27 settembre) da *Science* [15] e in Italia da *Scientia* [16] (Figura 7).



Figura 5  
Wilder Dwight  
Bancroft (1867-  
1953)



Figura 6  
Leo H. Baekeland  
(1863-1944)

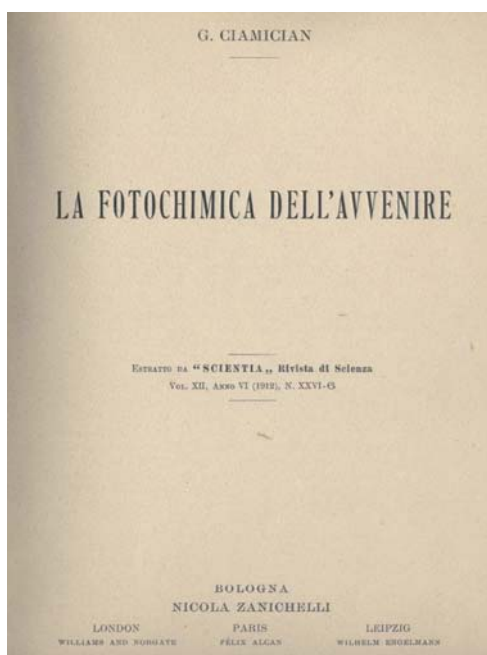


Figura 7  
Estratto dalla  
rivista *Scientia*  
che contiene  
"La Fotochimica"  
di Ciamician

Riferendo l'intervento di Ciamician, il *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [17] scrisse: "This lecture, delivered in Italian, was of great practical importance on account of the suggestions it contained in regard to the better utilization of radiant energy". Non fu una lode di circostanza, anche se appare un po' sbrigativa, e con una comprensibile sottolineatura alla lingua in cui fu tenuto il discorso. Certo, ben altro spazio fu assegnato al chimico tedesco Heinrich August Bernthsen (Krefeld, 1855 - Heidelberg, 1931) del quale il giornale pubblicò non solo una fotografia ma anche il testo completo dell'intervento. Bernthsen aveva parlato della sintesi industriale dell'ammoniaca e, dato il tipo di giornale, era logico che interessasse di più. Ma non fu soltanto la stampa tecnica ad occuparsi dell'evento. Anche i giornali d'opinione e, in particolare, il quotidiano *The New York Times* lo fecero [18]. Il 12 Settembre 1912, sotto il titolo (riferito a Bernthsen) "*Ha comunicato i segreti della preparazione dell'ammoniaca*", seguito dal sottotitolo "*Illustre chimico tedesco espone prima del congresso il suo processo di sintesi*", aggiungeva, un po' più in piccolo, i corrispondenti titoli per Ciamician. Scriveva infatti: "*Far fare al sole il lavoro del vapore*" e "*Scienziato italiano prevede che la civiltà nera e nervosa cederà il passo*". Seguiva un riassunto dei due interventi che metteva in rilievo come in sede congressuale, per bocca di Bernthsen e Ciamician, fossero emerse due strategie piuttosto differenti per far sì che la terra producesse una maggiore quantità di cibo, capace di sfamare un numero sempre crescente di abitanti. Il tedesco puntava sull'industria dei fertilizzanti che, grazie all'ammoniaca sintetica, si sarebbe sviluppata in maniera tale da soddisfare ogni esigenza, l'italiano invece puntava sull'energia solare. Il giornale non mancava di osservare, con un pizzico d'ironico scetticismo, che Ciamician, come il collega tedesco, sperava in un futuro "latte e miele" per l'umanità ma, diversamente da lui e da altri illustri colleghi, pensava che la felicità futura non potesse derivare dai processi di sintesi ma bensì dalla restituzione alla terra dell'energia che progressivamente andava perdendo. Si trattava, in qualche modo, di due linee strategiche che anche oggi tendono a contrapporsi. Ciamician, non vi è dubbio, aveva stimolato anche la fantasia degli uditori. A proposito di taluni passaggi del suo discorso, in particolare di quello dove evocava "colonie industriali senza fuliggine e senza camini; selve di tubi di vetro e serre di ogni dimensione" per compiere i processi fotochimici, il giornale accostava queste immagini ai regni immaginari dello scrittore Jules Verne. Alcuni anni dopo, un altro giornale specializzato nella divulgazione scientifica [19], si chiedeva, in termini molto più pratici: *Will the Sahara Furnish Power When Coal Gives Out?* Sul fatto che Ciamician avesse fatto abbondantemente ricorso ad immagini poetiche concordarono anche i suoi allievi. Nella commemorazione fatta da Giuseppe Plancher (1870-1929), la conferenza di Ciamician fu confrontata con un articolo di Svante Arrhenius (1859-1927) sulle sorgenti di energia, definendola "molto più immaginosa e poetica" [20]. Ma agli americani, notoriamente pragmatici, la poesia non poteva bastare. Un altro allievo, Mascarelli, che aveva accompagnato Ciamician a New York, scrisse che al Ciamician non erano mancate le interviste e le lettere di congratulazioni ma, insieme a queste, anche richieste di informazioni su quali brevetti avesse già presi per far funzionare "un'officina fotochimica". Mascarelli osserva in proposito [21]:

*Brevetti il povero Ciamician non ne aveva certo presi, ma rispondeva che era molto lieto di vedere come le sue idee avessero risvegliato tanto interesse e si augurava che l'intelligenza e l'attività americana sapessero presto risolvere tecnicamente il problema di fissare l'energia solare mediante reazioni fotochimiche opportunamente scelte.*

Qui si rivela, purtroppo il limite dell'intervento di Ciamician, profetico fin che si vuole ma carente di proposte tecnicamente realizzabili nel breve e medio periodo. Non aveva ottenuto brevetti fotochimici, anche se non gli erano mancate *nominations* autorevoli pure per il Nobel [9]. D'altronde, sembra tuttora discutibile che inventare molto significativi necessariamente avere un forte impatto sul contesto produttivo. Tornano a proposito alcune recentissime considerazioni di Vittorio Marchis [22], riferite ad Antonio



---

Meucci che, proprio negli U.S.A., aveva ottenuto una ventina di brevetti ma non si era preoccupato di perfezionare la pratica di quello del “tetrofono”. Ci pensò la Bell e sappiamo come è andata. Ai tempi di Ciamician non si conosceva granché in merito alle soluzioni tecniche per convertire opportunamente l’energia proveniente dal sole in altre forme, come ad esempio quella elettrica. Per limitarsi al fotovoltaico, dopo la scoperta del 1839 ad opera di Alexandre-Edmond Becquerel, furono William G. Adams (1836-1915) e Richard E. Day, nel 1876, i primi a capire che illuminando la giunzione selenio-platino si otteneva l’effetto fotovoltaico, ponendo in questo modo le basi delle moderne celle solari. Il loro articolo “L’azione della luce sul selenio” uscì l’anno dopo sui *Proceedings* [23]. Lo stesso Adams, *deputy registrar* della Corona Britannica in India, mise a punto una macchina a vapore che sfruttava il sole e pubblicò a Bombay quello che può essere considerato il primo libro dedicato allo sfruttamento dell’energia solare [24]. Per quanto riguarda le celle solari, invece, il cammino si annunciava lungo [25-26]. Nel 1883 la cella solare al selenio di Charles Fritts aveva un’efficienza intorno all’1% [27]. A fine secolo fu concesso un certo numero di brevetti e nel 1904 il fisico tedesco Wilhelm Hallwachs, costruì una delle prime celle solari a semiconduttore con ossido rameoso su rame [25]. I tempi per imboccare la via indicata da Ciamician erano quindi tutt’altro che maturi ma, giustamente, i chimici americani seppero vedere in lui soprattutto il ricercatore di valore e non soltanto il sognatore senza brevetti. Nove anni dopo, la sera del 17 marzo 1921 a New York, quando il Chemists’ Club celebrò il decimo anniversario dell’apertura della propria sede, vennero proclamati membri onorari dieci chimici stranieri e dieci americani. Tra loro, accanto ai nomi di H.L. Le Chatelier, Ernest Solvay, Edward Thorpe e Edward Weston, spiccava quello del Professor Giacomo Ciamician dell’Università di Bologna. Lui era assente, perché ammalato, così venne rappresentato dall’ambasciatore italiano Rolando Ricci. La motivazione dell’onorificenza venne illustrata dal chimico industriale Maximilian Toch (1864-1946), il quale riconobbe che le ricerche di chimica organica svolte da Ciamician sulla natura e l’origine dei costituenti di piante ed animali, nonché sull’influenza che la luce esercita su di essi, avevano chiarito molte idee in proposito e posto le basi per ulteriori importanti progressi “in this most intricate field”. Il Club lo eleggeva membro onorario riconoscendo “his eminence in science” e “in appreciation of an associated ally in a holy cause” [28]. Ma si trattava, appunto di “basi”, anche se importanti. Nel frattempo, si era toccato con mano, anche in Italia, cosa comportasse la carenza di energia. Terminata la Grande Guerra, si decise di affrontare il problema delle deficienze di combustibili e la SIPS (Società Italiana per il Progresso delle Scienze), ne discusse durante la riunione di Pisa del 1919. Ciamician intervenne dopo la relazione di Luigi Luiggi, Presidente del Comitato Tecnico per i Combustibili Nazionali. Richiamò le tesi di New York, ma apparve un po’ deluso dallo scarso successo dei tentativi condotti fino ad allora e si augurò che il Governo si decidesse a fare qualcosa nel senso indicato [29].

Per concludere, ci si può chiedere se la via del solare indicata da Ciamician, ecologicamente attraente nel 1912 e divenuta scelta obbligata ai giorni nostri, avrebbe portato, in pochi decenni, allo sviluppo che il mondo ha conosciuto grazie al petrolio, il combustibile fossile che di lì a poco sostituì il vituperato carbone. La sacrosanta denuncia degli effetti sull’ambiente, delle disuguaglianze e anche dei conflitti che, direttamente o indirettamente, l’oro nero e l’industria chimica hanno provocato, anche per mancanza di un’adeguata cultura ambientale, non può far dimenticare i benefici che l’umanità ha ottenuto. Il passaggio dal carbone al petrolio, prima graduale poi, intorno alla metà del secolo, molto più brusco, ha favorito l’aumento della popolazione mondiale avvenuto con un *trend* simile, seppure con velocità diverse [30]. Anche l’ammoniaca sintetica, preziosa materia prima per i fertilizzanti, ha agito nello stesso senso [31]. Senza petrolio, senza ammoniaca sintetica e senza fertilizzanti, saremmo arrivati ai giorni nostri in tanti e davvero più felici?

## BIBLIOGRAFIA

- [1] AA.VV., *Chem. World*, **4**(10), 6 e segg. (2007)
- [2] AA.VV., *La Chimica e l'Industria*, **94**(4), 37 e segg. (2011)
- [3] N. Armaroli, V. Balzani, *Energy for a sustainable world*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2010
- [4] *Scottish Geogr. Mag.*, **27**(10), 516 (1911)
- [5] M. Taddia, *La Chimica e l'Industria*, **92**(5), 92 (2010)
- [6] Lester R. Brown (ed.) *State of the World 1999*, Worldwatch Institute State of the World (1999), A Worldwatch Institute Report on Progress Toward a Sustainable Society
- [7] J. R. McConnell, R. Edwards, G. L. Kok, M. G. Flanner, C. S. Zender, E. S. Saltzman, J. R. Banta, D. R. Pasteris, M. M. Carter and J. D. W. Kahl, *Science*, **317**(5843), 1381 (2007)
- [8] S. R. Bieltvedt, T. Berntsen, G. Myhre, C.A. Pedersen, J. Ström, S. Gerland and J. A. Ogren, *Atmos. Chem. Phys.* **11**, 6809 (2011)
- [9] M. Taddia, *Sapere*, **73**(4), 44 (2007)
- [10] G. Ciamician, *I problemi chimici del nuovo secolo*, Zanichelli, Bologna, 1904
- [11] Transactions and Organization Eighth International Congress of Applied Chemistry, Washington and New York September 4 to 13, 1912. Vol. **28**, p. 135 e segg.
- [12] D. Thorburn Burns and H. Deelstra, *Microchim. Acta*, **173**(3-4), 277 (2011)
- [13] J.W. Servos, *Wilder Dwight Bancroft (1867-1953)*, National Academy of Sciences, Washington D.C., 1994
- [14] C. B. Kaufmann, *Leo H. Baekeland* in E. Strom et al. (ed.) *100+ Years of Plastics. Leo Baekeland and Beyond*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC, 2011, p. 1
- [15] G. Ciamician, *Science*, **38**, 36 (1912)
- [16] G. Ciamician, *Scientia*, **12**, (26-6), 3-348 (1912)
- [17] *Ind. Eng. Chem.*, **4** (10), 712 (1912)
- [18] *The New York Times*, September 12, (1912)
- [19] *Popular Sci. Monthly*, **93**(2), 275 (1918)
- [20] G. Plancher: *Gazz. Chim. It.*, 1924, 3
- [21] L. Mascarelli, *Giacomo Ciamician*, Tip. Schioppo, Torino, 1922, p.19
- [22] V. Marchis: *La Lettura, Corriere della Sera*, 3 giugno 2012, p. 4
- [23] W.G. Adams and R.E. Day, *Proceedings of the Royal Society*, **A25**, 113 (1877)
- [24] W.G. Adams *Solar Heat: A Substitute Fuel for Tropical Countries*, Bombay, 1878
- [25] G. Nebbia, *Energie & Ambiente*, **1**, (2), 90-92 (2011)
- [26] D. Coiante, [http://www.aspoitalia.it/attachments/310\\_PVnotestoricheCoiante2.pdf](http://www.aspoitalia.it/attachments/310_PVnotestoricheCoiante2.pdf) (2011)
- [27] C.E. Fritts, *Am. J. of Science* **26**, 465 (1883)
- [28] *Ind. Eng. Chem.*, **13** (4), 355(1921)
- [29] V. Reina, G. Abetti, L. Silla (a cura di), *Atti della Società Italiana per il Progresso delle Scienze, X riunione (Pisa Aprile, 1919)*, SIPS, Roma, 1920, p. 235
- [30] <http://ourfiniteworld.com/2012/03/12/world-energy-consumption-since-1820-in-charts/>
- [31] J. W. Erisman, M. A. Sutton, J. Galloway, Z. Klimont and W. Winiwarter W. *Nature Geosci.* **1** (10), 636 (2008)

### **ACCORDO DI COLLABORAZIONE TRA INNOVHUB-SSI DIVISIONE SSC E ISPRA**

L'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA), ha avviato un rapporto di collaborazione con la Divisione SSC inerente la caratterizzazione chimico-fisica dei combustibili utilizzati in Italia al fine di verificare e aggiornare le metodologie di calcolo impiegate per la definizione delle emissioni in atmosfera. I prodotti presi in esame sono carbone, benzina, gasolio, olio combustibile e gas naturale. E' stato individuato il numero di campioni (in totale più di un centinaio) necessario per definire con adeguato livello di confidenza le caratteristiche chimico-fisiche richieste da ISPRA, tra cui contenuto di carbonio, idrogeno, azoto, ossigeno, zolfo, potere calorifico inferiore e superiore e alcuni metalli pesanti. I campioni analizzati saranno rappresentativi della qualità dei combustibili a livello nazionale: questo studio si propone di aggiornare i dati di un'analoga sperimentazione, eseguita anche in quell'occasione dalla SSC per conto di ISPRA, nel 2000/2001.

*Davide Faedo*

### **ACCORDO DI COLLABORAZIONE TRA INNOVHUB-SSI DIVISIONE SSC E ARPA VALLE D'AOSTA**

La divisione SSC ha recentemente avviato un Accordo di Collaborazione con l'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente della Valle d'Aosta. Quest'ultima sta conducendo con la Regione Autonoma Valle D'Aosta il progetto strategico "AERA" nell'ambito del Programma Cooperazione Territoriale transfrontaliero Italia-Francia ALCOTRA sull'impiego delle biomasse come fonte per il riscaldamento e sulle relative emissioni inquinanti in atmosfera. Nell'ambito di tale Progetto la collaborazione con SSC riguarderà la conduzione di prove di combustione su differenti apparecchi a biomassa alimentati con legna o pellet di differente tipologia e qualità. Durante queste prove saranno misurate le emissioni di macro e micro inquinanti. Fra questi anche specie abitualmente non misurate su queste taglie di sistemi di combustione, come gli idrocarburi policiclici aromatici e le diossine. Sarà anche misurata l'efficienza di un sistema elettrostatico di abbattimento polveri attualmente in commercio ed utilizzabile per stufe e caminetti.

Lo studio servirà a fornire utili elementi valutativi alle autorità locali per quantificare l'impatto dell'utilizzo delle biomasse legnose sulla qualità dell'aria e per indirizzare le politiche di controllo e incentivazione.

*Gabriele Migliavacca*

### **L'ASSICURAZIONE DI QUALITÀ ALLA DIVISIONE SSC.**

#### **UNI CEI EN ISO/IEC 17025 E BPL: ACCREDITAMENTI MANTENUTI**

Il 16 e 17 aprile ha avuto luogo la visita ispettiva da parte di ACCREDIA riguardante l'accreditamento di conformità alla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025:05 relativa ai requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova. L'esito è stato positivo.

Le prove condotte alla Divisione SSC ed accreditate da parte di Accredia sono circa 60 (avendone accreditate alcune sia per la modalità interna in laboratorio che presso una stazione mobile o in esterno) ed il "parco" strumentazione *in qualità* ovvero sottoposto a tarature esterne presso centri accreditati SIT (ora ACCREDIA), interne attraverso materiali di riferimento a tracciabilità certificata si attesta attorno alle 150 unità.

Numeri di tutto rispetto che fanno del Laboratorio di San Donato Milanese, dotato di un sistema qualità dal 1998, uno dei più grossi e specializzati nel settore analisi combustibili.

La competenza nel settore, la strumentazione idonea e l'adeguatezza dei laboratori costituiscono i punti di forza segnalati dagli ispettori al termine della visita di aprile.

Il 28-29 maggio è stata la volta delle BPL. In questo ambito la Divisione vanta una tradizione ormai ventennale di idoneità ad effettuare prove chimico-fisiche secondo le Buone Pratiche di Laboratorio (dal recepimento della direttiva europea riguardante la Classificazione, imballaggio, etichettatura delle sostanze pericolose). Tale idoneità viene riconosciuta dal Ministero della Sanità. Con cadenza biennale vengono poi effettuate visite ispettive da parte di ispettori ministeriali.

Il Gruppo Ispettivo ha ritenuto il Centro di Saggio (così viene chiamato il Laboratorio secondo le BPL) dotato di strutture, strumentazione e personale idonei per lo svolgimento dell'attività relativa alle prove per le quali ha richiesto e di fatto mantenuto il rinnovo della certificazione.

Giova ricordare che la certificazione BPL riguarda, tra l'altro, tutti i saggi chimico-fisici richiesti dal Regolamento Reach.

*a cura di QSA ([gsa@ssc.it](mailto:gsa@ssc.it))*

## PM2012 5° Convegno Nazionale sul Particolato Atmosferico

Tra il 18 e il 20 maggio si è tenuto presso il Centro Congressi Hotel Giò il 5° Convegno Nazionale sul Particolato Atmosferico, PM2012 (<http://www.pm2012.it>). Il Convegno, organizzato con cadenza biennale dal 2004, è diventato occasione di incontro e confronto per buona parte della comunità scientifica italiana attiva nella ricerca e nello studio del particolato atmosferico.

Nel corso del convegno si sono succedute oltre 80 presentazioni e sono stati esposti quasi 80 posters con una partecipazione complessiva di oltre 200 tra ricercatori di enti pubblici e privati nazionali e internazionali, docenti e ricercatori universitari, funzionari delle ARPA, rappresentanti delle Agenzie locali, rappresentanti dell'industria e di aziende produttrici della strumentazione di misura, provenienti da tutta Italia. Come riportato negli atti, il convegno ha visto prevalente il confronto tra le diverse comunità scientifiche e il mondo delle Agenzie di Protezione Ambientale sui temi legati al particolato atmosferico, alla sua composizione chimico-fisica, al suo monitoraggio, ai modelli di diffusione, ai fenomeni che lo producono e alle strategie di intervento e di gestione delle problematiche in materia. L'edizione di quest'anno è stata particolarmente orientata a favorire l'incontro del mondo scientifico e della ricerca – nonché quello studentesco, grazie anche alla politica organizzativa adottata – con quello della conoscenza ambientale rappresentato dal Sistema delle Agenzie, nell'ottica di fornire alle istituzioni utili elementi conoscitivi e proposte concrete per migliorare la qualità dell'aria.

Gli interventi orali sono stati organizzati in due sessioni parallele suddivise in funzione delle seguenti tematiche:

- Le componenti carboniose nel PM
- Formazione di aerosol e caratterizzazione con tecniche ad alta risoluzione temporale
- Nuove esperienze realizzate dalle Agenzie nell'ambito del campionamento, dell'analisi e della modellistica
- Fattori di emissione, markers di sorgenti e modellistica
- Monitoraggio del PM in siti industriali
- Metodi statistici di *source apportionment*
- Caratterizzazione fisico-chimica del particolato
- Aerosol nelle regioni Polari
- Aerosol, salute e ambienti confinati
- Modelli statistici per la qualità dell'aria
- Caratterizzazione di particelle ultrafini
- Trasformazione e trasporto dell'aerosol in atmosfera.

La ricezione di numerosi importanti contributi di ricerca ha reso il programma del Convegno estremamente fitto rispetto a quello delle edizioni precedenti, costringendo gli organizzatori e i chairmen a limitare il tempo a disposizione al termine di ogni presentazione per domande e confronti tra i relatori e la platea. Anche in questa edizione il Convegno ha comunque confermato la sua importanza, in quanto occasione per riunire in poche giornate ricercatori e tecnici del settore provenienti da tutto il territorio nazionale e consentire loro con cadenza biennale di fare il punto sulle loro attività, avviare fruttuosi confronti e scambi di know-how, implementare e condividere nuove idee progettuali e collaborazioni nell'ambito del particolato atmosferico e dei settori ad esso correlati.

Nel corso del Convegno si sono tenute anche tre conferenze plenarie. Nel corso della prima conferenza, intitolata “*Flying through the clouds: Understanding aerosol impacts on climate*” Kimberly A. Prather dell'Università di San Diego (California), ha presentato i più



recenti studi svolti dal suo gruppo di ricerca in relazione alle reazioni chimiche che coinvolgono gli aerosol in atmosfera, le sorgenti e i processi reattivi che possono essere incorporati nei modelli climatici. Uno degli elementi di maggior incertezza nelle attuali simulazioni modellistiche previsionali relative ai cambiamenti climatici è infatti la determinazione del ruolo degli aerosol che possono contribuire con un raffreddamento o un riscaldamento dell'atmosfera in funzione della loro composizione chimica. L'autrice si è soffermata sugli studi sperimentali svolti dal suo gruppo di ricerca consistenti in voli ad-hoc negli ammassi nuvolosi con contemporanei campionamenti mirati degli aerosol per determinare il loro impatto sulle nuvole e sulle precipitazioni.

Durante la seconda conferenza plenaria intitolata "Verso una Caratterizzazione 4-D del Particolato Atmosferico: dalla Ricerca al Monitoraggio" Gian Paolo Gobbi, dell'ISAC-CNR, ha descritto le moderne tecniche di telerilevamento dell'aerosol atmosferico riportando le differenze tra il telerilevamento dallo spazio e tramite l'utilizzo di sistemi lidar (sistemi di telerilevamento tramite radar laser che fungono da profilatori verticali sia del particolato atmosferico che dell'altezza dello strato rimescolato). Tali sistemi costituiranno l'anello di congiunzione tra il campionamento in situ e l'attribuzione dell'origine del particolato, parametro fondamentale nella "giustificazione" dei superamenti dei limiti di legge per il PM dovuti ad eventi naturali (direttiva 2008/50/EC).

Nell'ultima conferenza plenaria, dal titolo "Gli effetti del PM10 e l'impatto sulla salute della popolazione" Pier Alberto Bertazzi, dell'Università degli Studi di Milano – Fondazione IRCCS Ca' Granda Ospedale Maggiore Policlinico Milano, ha illustrato gli effetti sulla salute determinati dagli inquinanti atmosferici con particolare attenzione rivolta alle concentrazioni di PM10, PM2.5 e NO<sub>2</sub>.


L'entità di questi effetti è in sé modesta poiché la variazione percentuale in rapporto a incrementi unitari di 10µg/m<sup>3</sup> di inquinante è dell'ordine dell'1% o minore. Il problema nasce dalla numerosità della popolazione esposta che in molte aree metropolitane e in ampie conurbazioni può raggiungere i diversi milioni di abitanti. L'impatto sulla salute della popolazione può essere pertanto considerevole: stime d'impatto, oltre che stime di effetto, sono state condotte anche nel nostro paese e l'autore ne ha illustrato considerazioni e risultati.

Innovhub-SSI, Divisione Stazione Sperimentale per i Combustibili, ha partecipato alla conferenza con una presentazione orale dal titolo *Emissione di nanoparticolato da autoveicoli diesel in fase di rigenerazione del DPF* ed ha contribuito ad un lavoro svolto da AMAT (Agenzia Mobilità, Ambiente e Territorio del Comune di Milano) esposto da AMAT stessa sotto forma di poster dal titolo *Le statistiche del particolato atmosferico a Milano e il ruolo delle variabili meteo-climatiche*.

La presentazione ha riguardato il confronto di risultati di diversi test sperimentali svolti presso il Laboratorio Emissioni Autoveicoli della Divisione SSC. Sono state confrontate le emissioni modali del numero di particelle – *Particle Number* PN (determinate tramite lo strumento ELPI – *Electrical Low Pressure Impactor* della Dekati) e della frazione carboniosa del particolato (anche detta *soot*, determinata tramite lo strumento MSS – *MicroSoot Sensor* della AVL) di 5 autoveicoli diesel di livello tecnologico differente: un EURO 3 e un EURO 4 senza DPF (*Diesel Particulate Filter*), due EURO 4 con DPF, un EURO 5 con DPF (Figura 1).

**Campione di autovetture private**

Autoveicolo	Ford Mondeo	FIAT 500	Alfa Romeo	Volkswagen	Jeep Cherokee
modello	2.0 TD CI	1.3 JTD	159 JTD DPF	GOLF 1.9 TDI	2.8 CRD DPF
livello di omologazione	Euro 3	Euro 4	Euro 4	Euro 4	Euro 5
km accumulati	127.000	9.155	7.000	8.000	37.000
cilindrata (cc)	1998	1248	1910	1898	2768
N. cilindri / N. valvole	4/16v	4/16v	4/16v	4/16v	4/16v
potenza massima	96 kW @ 3800 giri/min	55 kW @ 4000 giri/min	110 kW @ 4000 giri/min	77 kW @ 4000 giri/min	147 kW @ 3800 giri/min
sistema di alimentazione	common rail	common rail	common rail	iniettore pompa	common rail
dispositivi antinquinamento	DOC	DOC	DOC + DPF	DOC + DPF	DOC + DPF



PM2012 - 5° Convegno Nazionale sul Particolato Atmosferico  
16-18 maggio, Perugia

Figura 1 - Caratteristiche delle autovetture di prova

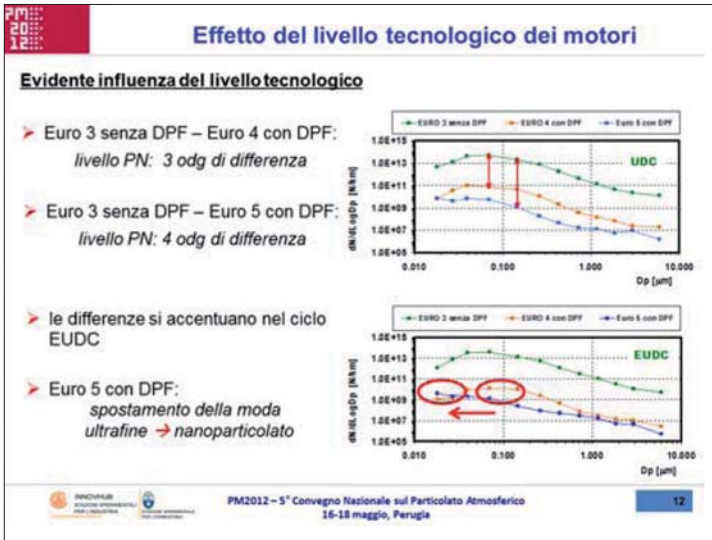


Figura 2 - Distribuzione dimensionale del PN emesso da autovetture di diverse categorie EURO

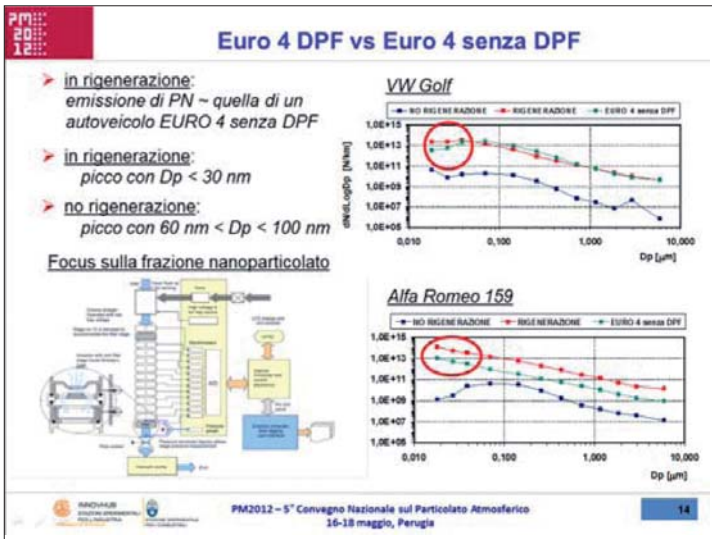


Figura 3 Emissioni di PN durante la rigenerazione del DPF

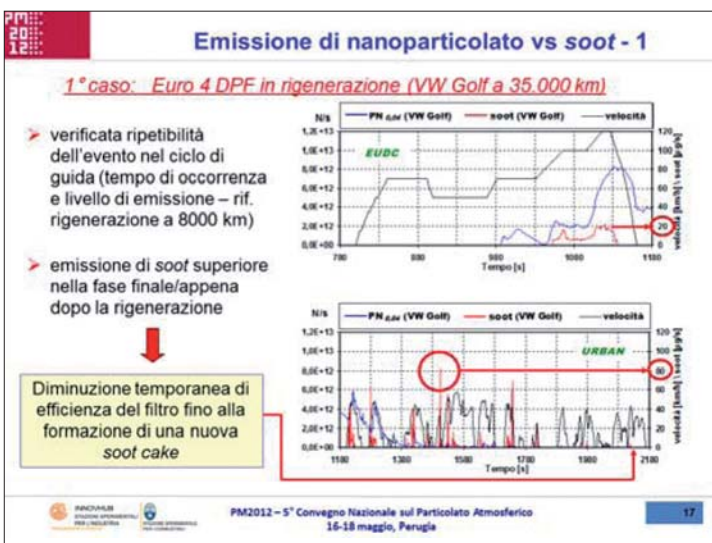


Figura 4 - Confronto tra le emissioni di PN e di soot in rigenerazione del DPF

Tramite lo strumento ELPI è stata determinata la distribuzione delle particelle emesse dalle autovetture in un range dimensionale dei diametri aerodinamici particellari compreso tra 7 nm e 10  $\mu\text{m}$ . Lo studio è stato finalizzato al confronto delle emissioni tra le diverse autovetture in condizioni di guida simulata seguendo in laboratorio il ciclo di guida di omologazione NEDC (composto dal ciclo UDC *Urban Driving Cycle* e dal ciclo EUDC *Extra Urban Driving Cycle*) e il ciclo di guida ARTEMIS Urban, maggiormente rappresentativo di una guida reale in ambito urbano europeo.

E' stata confermata la capacità del DPF di abbattere con elevata efficienza anche la frazione ultrafine e la frazione nanoparticolato emesse dagli autoveicoli diesel rispetto a quelli non dotati di DPF (Figura 2).

Solo durante la fase di rigenerazione del filtro antiparticolato, infatti, il livello di emissione anche della frazione ultrafine e del nanoparticolato si approssima a quello rilevato con autoveicoli diesel di pari livello tecnologico non dotati di DPF (Figura 3).

In ogni caso l'impatto sull'emissione di particolato fine e ultrafine determinato da un parco circolante costituito da autoveicoli diesel dotati di DPF deve ritenersi trascurabile, data la breve durata del processo di rigenerazione del DPF (pochi minuti) e la bassa frequenza di occorrenza (superiore a 500 km percorsi).

Scarse informazioni sono presenti in letteratura in merito alla composizione chimica delle particelle in moda nucleazione emesse durante la rigenerazione: il trattamento termico del campione di emissione raccolta e diluita in laboratorio ha indicato una significativa riduzione della loro concentrazione numerica, denotandone la natura di particelle volatili o semi-volatili.

Sia la presentazione della SSC che il poster di AMAT sono scaricabili sul sito della Divisione SSC ([www.ssc.it](http://www.ssc.it)) alla sezione *Documentazione online*.

Sul sito della Società Italiana di Aerosol – IAS, all'indirizzo <http://www.pm2012.it/sito-web/programma.asp>, sono disponibili le slides delle presentazioni del Convegno PM2012 in formato pdf.

Simone Casadei, Francesco Avella

La Rivista dei Combustibili





quella di un metodo normato o con un limite fissato dal laboratorio secondo propri criteri.

Il programma verifica innanzitutto la normalità della distribuzione dei risultati e l'assenza di valori anomali, per poi procedere all'interpolazione dei valori con una curva la cui equazione permette, dato il valore di concentrazione, di calcolare la ripetibilità a quel livello.

La stima della ripetibilità intermedia serve a valutare l'effetto di un parametro (tempo, operatori diversi, strumenti diversi, ecc.) sulla ripetibilità stretta.

Inseriti i due set di dati, il programma, sulla base del confronto fra la varianza delle medie e della ripetibilità stretta, verifica l'influenza del parametro sulla ripetibilità. In caso positivo, procede al calcolo della ripetibilità intermedia, altrimenti calcola la semplice ripetibilità stretta, impiegando tutti i dati disponibili come set di partenza.

Altre applicazioni presenti nel pacchetto di fogli di calcolo sono quelle relative alla verifica della giustezza dei risultati e al calcolo dell'incertezza delle misure effettuate. La giustezza può essere verificata analizzando ripetutamente dei materiali di riferimento, impiegando formule di valutazione differenti a seconda dei dati sulla certificazione disponibili, oppure confrontando i risultati forniti dalla propria procedura analitica con quelli forniti da un metodo normato, mentre, per il calcolo dell'incertezza, si seguono differenti procedure, in dipendenza dai dati disponibili.

Così, è possibile stimare l'incertezza impiegando i dati di precisione del metodo normato seguito o, nel caso di impiego di un metodo interno, i dati di precisione di un metodo normato simile ad esso.

In alternativa si possono impiegare i dati derivati dal trattamento statistico dei risultati di un circuito di correlazione interlaboratorio oppure quelli di un adeguato materiale di riferimento certificato.

Come ultima possibilità è stato anche citato l'impiego dell'equazione empirica di Horwitz che, dal solo valore della concentrazione, può fornire una stima accettabile della sua incertezza.

La giornata si è conclusa con la presentazione dell'algoritmo di massima verosimiglianza: esso permette di confrontare dati che presentano un'incertezza nota su entrambi i valori che li identificano (nel caso di una taratura, per esempio, sia sulla concentrazione che sulla risposta strumentale).

In tale caso non è infatti possibile impiegare un algoritmo ai minimi quadrati, ma è necessario usare una regressione ortogonale.

Questa applicazione può essere impiegata per valutare la giustezza reciproca di due metodi o per calcolare l'equazione di una retta di taratura (e l'incertezza ad essa associata) nel caso in cui l'incertezza dei valori sull'asse delle concentrazioni non sia trascurabile rispetto a quella sull'asse della risposta strumentale.

*Sara Bianchi, Marco Priola*



### Dall'Europa

#### AMBIENTE

##### *Emissioni industriali*

###### ✓ G.U.C.E.

L123 del 9-5-12

###### **Titolo**

Decisione di esecuzione 2012/249/UE della Commissione del 7 maggio 2012 relativa alla determinazione dei periodi di avvio e di arresto ai fini della direttiva 2010/75/UE del Parlamento europeo e del Consiglio relativa alle emissioni industriali

###### **Contenuti**

La presente Decisione disciplina la determinazione dei periodi di avvio e di arresto di cui all'articolo 3, punto 27), e alla parte 4, punto 1, dell'allegato V della direttiva 2010/75/UE. Quest'ultima integra la [HYPERLINK "http://europa.eu/legislation\\_summaries/environment/soil\\_protection/l28045\\_it.htm"](http://europa.eu/legislation_summaries/environment/soil_protection/l28045_it.htm) direttiva 2008/1/CE (la «direttiva IPPC») e sei altre direttive in una sola direttiva sulle emissioni industriali e riguarda in particolare quelle giudicate ad elevato potenziale inquinante (definite nell'allegato I), quali attività energetiche, produzione e trasformazione dei metalli, industria dei prodotti minerali, industria chimica, gestione dei rifiuti, allevamento di animali, ecc.. Vengono citate, tra le altre, gli impianti di combustione (> 50 MW), impianti di incenerimento o di coincenerimento dei rifiuti, taluni impianti e talune attività che utilizzano solventi organici.

Per gli impianti di combustione di cui al capo III della direttiva 2010/75/UE, la determinazione di periodi di avvio e di arresto è necessaria per valutare la conformità ai valori limite di emissione stabiliti nell'allegato V della medesima direttiva e per stabilire il numero di ore operative degli impianti di combustione, laddove rilevante ai fini dell'applicazione della direttiva in questione. All'art. 14 si stabilisce inoltre che l'autorizzazione debba includere misure relative a condizioni di esercizio diverse dalle condizioni di esercizio normali, tra cui le operazioni di avvio e di arresto.

Vengono date come indicazioni le seguenti regole (art.3): 1) i criteri o i parametri utilizzati per stabilire i periodi di avvio e di arresto devono essere trasparenti e verificabili da terzi; 2) la determinazione dei periodi di avvio e di arresto deve essere basata su condizioni che consentono un processo di produzione a regime nel rispetto della salute e della sicurezza; 3) i periodi in cui un impianto di combustione, una volta avviato, produce a regime e in maniera sicura fornendo combustibile senza però esportare calore o elettricità o energia meccanica, non devono rientrare nei periodi di avvio o di arresto.

#### ENERGIA

##### *Risparmio energetico*

###### ✓ G.U.C.E.

L123 del 9-5-2012

###### **Titolo**

Regolamento delegato (UE) n. 392/2012 della Commissione del 1° marzo 2012 che integra la direttiva 2010/30/UE del Parlamento europeo e del Consiglio per quanto riguarda l'etichettatura indicante il consumo d'energia delle asciugabiancheria per uso domestico

###### **Contenuti**

Il consumo di energia elettrica delle asciugabiancheria per uso domestico rappresenta una parte

considerevole della domanda domestica globale di energia elettrica nell'Unione.

Il presente regolamento deve specificare per gli apparecchi alimentati dalla rete elettrica e quelli a gas, per le asciugabiancheria da incasso, comprese quelle vendute per un uso non domestico, una struttura e un contenuto uniformi per l'etichetta delle asciugabiancheria; deve inoltre indicare le specifiche relative al fascicolo tecnico e alla scheda prodotto per le asciugabiancheria per uso domestico, nonché indicare i requisiti in materia di informazioni da fornire in sede di vendita a distanza, promozione e diffusione di materiali tecnici promozionali di tali apparecchi.

Il presente regolamento entra in vigore il ventesimo giorno successivo alla pubblicazione nella Gazzetta ufficiale dell'Unione europea.

## Dall'Italia

### AMBIENTE

#### Fonti rinnovabili

##### ✓ G.U.

n.78 del 2-4-2012

##### Estremi

Decreto 15 marzo 2012 - MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO

##### Titolo

Definizione e qualificazione degli obiettivi regionali in materia di fonti rinnovabili e definizione della modalità di gestione dei casi di mancato raggiungimento degli obiettivi da parte delle regioni e delle province autonome (c.d. Burden Sharing)

##### Contenuti

Con il termine di **Burden Sharing** si intende la ripartizione regionale della quota minima di incremento dell'energia prodotta con fonti rinnovabili, in vista degli obiettivi europei prefissati per il 2020.

Il DM 15/03/2012 definisce come va inteso il consumo finale lordo di energia di una Regione o Provincia Autonoma (art. 2 comma 2) e il consumo di energia rinnovabile (art. 2 comma 3):

- il consumo finale lordo di energia di una regione o provincia autonoma e' dato dalla somma dei seguenti tre termini:

- a) **consumi elettrici**, compresi i consumi degli ausiliari di centrale, le perdite di rete e i consumi elettrici per trasporto;
- b) **consumi di energia per riscaldamento e raffreddamento** in tutti i settori, con esclusione del contributo dell'energia elettrica per usi termici;
- c) **consumi per tutte le forme di trasporto**, ad eccezione del trasporto elettrico e della navigazione internazionale.

- il consumo di energia rinnovabile in una regione o provincia autonoma e' dato dalla somma dei seguenti quattro termini:

- a) **energia elettrica lorda da fonte rinnovabile** prodotta da impianti ubicati nella regione;
- b) **energia termica da fonte rinnovabile** per riscaldamento/raffreddamento, prodotta e distribuita, anche mediante teleriscaldamento, da impianti di conversione ubicati nella regione o provincia autonoma, ad esclusione di quelli alimentati con biometano o biogas prelevato da reti di cui al punto d) del presente comma;
- c) **biometano** prodotto tramite impianti di produzione ubicati nella regione o provincia autonoma e immesso nella rete di distribuzione del gas naturale, o biometano e biogas immesso in reti di distribuzione private e

---

impiegato per usi termici o di trasporto.

Il Decreto si basa sugli obiettivi contenuti nel Piano di Azione Nazionale (PAN) per le energie rinnovabili; gli obiettivi, intermedi e finali, per ciascuna regione e provincia autonoma sono riportati nella **Tabella A** allegata al decreto stesso. Il termine per l'aggiornamento degli obiettivi del PAN e' stato fissato per il 31 dicembre 2016.

All'art. 4 vengono indicati gli orientamenti per iniziative prioritarie di intervento per l'efficienza energetica e la programmazione in materia di fonti rinnovabili, attraverso interventi nel sistema dei trasporti pubblici locali, nell'illuminazione pubblica, nel settore idrico, negli edifici e nelle utenze delle pubbliche amministrazioni, nella riduzione del traffico urbano, nella incentivazione di produzione di energia da fonti rinnovabili e nella realizzazione di reti di teleriscaldamento.

Tutte le misure adottate dovranno essere rese note al Ministero dello sviluppo economico, al Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare e alle altre regioni. Il Ministero dello sviluppo economico si impegna entro il 31 dicembre di ciascun anno a verificare per ciascuna Regione e Provincia Autonoma la quota del consumo finale lordo di energia coperta da fonti rinnovabili, riferita all'anno precedente (art. 5 comma 1).

## Gas serra, emissioni

### ✓ G.U.

n. 93 del 20-4-2012

#### Estremi

DECRETO DEL PRESIDENTE DELLA REPUBBLICA 27 gennaio 2012, n. 43

#### Titolo

Regolamento recante attuazione del regolamento (CE) n. 842/2006 su taluni gas fluorurati ad effetto serra.

#### Contenuti

Obiettivo del regolamento è quello di contenere, prevenire e quindi ridurre le emissioni di gas fluorurati ad effetto serra contemplati dal protocollo di Kyoto. Il decreto disciplina le modalità di attuazione del regolamento (CE) n. 842/2006 e dei regolamenti della Commissione europea di esecuzione dello stesso. In particolare individua le autorità competenti (Ministero dell'Ambiente che si avvale dell'Istituto dell'Istituto superiore per la protezione e la ricerca ambientale) per ricevere il **registro** contenente la **quantità e il tipo di gas fluorurati** ad effetto serra installati, le quantità eventualmente aggiunte e quelle recuperate durante le operazioni di manutenzione, di riparazione e di smaltimento definitivo, da parte di alcuni operatori di applicazioni fisse di cui l'art.1; le comunicazioni da parte dei produttori, importatori ed esportatori di gas fluorurati le informazioni richieste all'art. 6.

Le procedure per la designazione degli **organismi di certificazione/attestazione**, per la valutazione e per il rilascio dei certificati provvisori delle persone e delle imprese interessate dal regolamento. Gli organismi di certificazione per la valutazione di conformità di un servizio o di una persona sono accreditati dall'organismo nazionale di accreditamento "ACCREDIA".

I prodotti contenenti gas fluorurati ad effetto serra sono immessi in commercio solo se le denominazioni chimiche dei gas fluorurati ad effetto serra sono identificate mediante un'**etichetta** che deve essere anche in lingua italiana.

### ✓ G.U.

GU n. 143 del 21-06-2012

#### Estremi

MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO – COMUNICATO

### **Titolo**

Approvazione della guida al risparmio di carburante ed alle emissioni di CO<sub>2</sub>, ai sensi dell'art.4, D.P.R. 17 febbraio 2003, n. 84, riguardante il regolamento di attuazione della direttiva 1999/94/CE concernente la disponibilità di informazioni sul risparmio di carburante e sulle emissioni di CO<sub>2</sub> da fornire ai consumatori per quanto riguarda la commercializzazione di autovetture nuove.

### **Contenuti**

In data 11 maggio 2012, con decreto del Ministero dello sviluppo economico, di concerto con i Ministeri dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare e delle infrastrutture e trasporti, è stata approvata la guida al risparmio di carburante ed alle emissioni di CO<sub>2</sub>, ai sensi dell'art. 4, decreto del Presidente della Repubblica 17 febbraio 2003, n. 84, riguardante il regolamento di attuazione della direttiva 1999/94/CE concernente la disponibilità di informazioni sul risparmio di carburante e sulle emissioni di CO<sub>2</sub> da fornire ai consumatori per quanto riguarda la commercializzazione di autovetture nuove.

Di seguito vengono citati i **contenuti della guida** (tratto dal sito web del Ministero dello sviluppo economico, nel quale sono stati pubblicati il decreto e la guida).

Oltre all'indicazione dei consumi nei vari cicli - urbano, extraurbano e misto - e delle emissioni di tutti i modelli di automobile in vendita al 29 febbraio 2012, la guida contiene una graduatoria dei modelli che emettono meno anidride carbonica, divisi per alimentazione a benzina (anche ibrida) o a gasolio.

Una menzione speciale è riservata ad alcuni modelli che ottengono gli stessi risultati mediante alimentazione "bifuel" (con utilizzo di GPL o metano).

Sono anche presenti alcuni modelli di auto a trazione completamente elettrica (o con motore ausiliario a benzina), che vengono evidenziati in un elenco a parte. Si passa poi a un vademecum per gli automobilisti su come attuare una guida ecocompatibile, con suggerimenti validi anche dal punto di vista della sicurezza stradale e del risparmio.

I consigli sono utili anche per limitare l'inquinamento da gas di scarico, problema collegato a quello delle emissioni di anidride carbonica (un'automobile più efficiente produce minori emissioni di entrambi i tipi, come del resto previsto dalle normative europee delle serie "Euro 5" ed "Euro 6"). Minori consumi, inoltre, permettono anche di ridurre le importazioni di petrolio, con effetti benefici sulla bilancia commerciale.

## **Modifiche al D.Lgs 152/06**

### **✓ G.U.**

n. 82 del 6-4-2012 – suppl. ordinario n.69

### **Estremi**

LEGGE 4 aprile 2012, n. 35

### **Titolo**

Conversione in legge, con modificazioni, del decreto-legge 9 febbraio 2012, n. 5, recante disposizioni urgenti in materia di semplificazione e di sviluppo

### **Contenuti**

Di seguito si riportano le novità che modificano alcuni articoli del DLgs 152/06 integrate con quanto disposto dal decreto-legge 9 febbraio 2012.

Per gli **impianti localizzati in mare** (art.29-decies) il rispetto delle condizioni dell'autorizzazione integrata ambientale, la regolarità dei controlli e l'ottemperanza ai propri obblighi di comunicazione a carico del gestore devono essere controllati dall'Istituto superiore per la protezione e la ricerca ambientale coordinandosi con gli uffici di vigilanza del Ministero dello sviluppo economico.



L'autorizzazione all'**immersione in mare** dei materiali di escavo di fondali marini o salmastri o di terreni litoranei emersi (art.109) e' rilasciata dalla regione, fatta eccezione per gli interventi ricadenti in aree protette nazionali per i quali è rilasciata dal Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare. Non è dunque più necessario dimostrarne l'impossibilità tecnica di recupero o smaltimento alternativo.

Novità per le **spedizioni transfrontaliere di rifiuti** (art.109): le imprese che svolgono tale attività devono dimostrare che la legislazione ambientale del Paese di destinazione non sia meno rigorosa di quella prevista dal diritto dell'Unione europea e che includa un sistema di controllo sulle emissioni di gas serra.

I regolamenti (216-bis co. 7) che dovranno uscire per stabilire le modalità di **gestione degli oli usati** potranno autorizzare anche attività di rigenerazione in deroga alla tabella 3 dell'allegato A del Decreto 192/96, fermi restando i limiti su PCB/PCT.

I produttori e importatori di pneumatici (art.228) devono specificare al Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare gli oneri e le componenti di costo che giustificano l'ammontare del contributo relativo alle attività di ricerca, sviluppo e formazione finalizzate al **recupero dei pneumatici fuori uso**.

Alla lettera p dell'art.268 non si specifica più che il Ministero dell'ambiente debba essere l'autorità competente per l'autorizzazione delle **piattaforme off-shore** e per i terminali di **rigassificazione** di gas naturale liquefatto off-shore.

Obbligo di autorizzazione integrata ambientale anche per terminali di **rigassificazione** e altri impianti localizzati in mare su piattaforme off-shore.

## **REACH, sostanze chimiche pericolose**

### ✓ G.U.

n. 111 del 14-5-2012

#### **Estremi**

MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO – Decreto 26 aprile 2012

#### **Titolo**

Modifica dell'articolo 3, comma 3, del decreto 13 marzo 2009, recante programmi di sviluppo sperimentale riguardanti innovazioni di prodotto e/o di processo volte a sostituire e/o eliminare le sostanze chimiche "estremamente preoccupanti", di cui all'articolo 57 del regolamento Ce 1907/2006 (Reach)

#### **Contenuti**

Il Decreto del Ministero dello Sviluppo Economico del 26 aprile 2012 modifica l'art. 3, comma 3, del D.M. 13 marzo 2009 recante "Programmi volti alla sostituzione e/o eliminazione di sostanze chimiche estremamente preoccupanti rispondenti ai criteri di cui all'art. 57 del regolamento CE 1907/2006 (REACH)" che erano finalizzati a supportare le azioni che sostituissero o eliminassero le sostanze ritenute "estremamente preoccupanti" rispetto a quelle che prevedevano la sola parziale eliminazione delle predette sostanze.

## **Rifiuti**

### ✓ G.U.

n. 107 del 9-5-2012

#### **Estremi**

MINISTERO DELL'AMBIENTE E DELLA TUTELA DEL TERRITORIO E DEL MARE - Deliberazione 18 aprile 2012.

### Titolo

Modifiche alla deliberazione n.2 del 15 dicembre 2010, relativa ai criteri e requisiti per l'iscrizione all'Albo nella categoria 8.

### Contenuti

All'articolo 2 della deliberazione n. 2 del 15 dicembre 2010 sono apportate le seguenti modificazioni:  
a) al comma 1 la lettera d) è sostituita dalla seguente: "d) un soggetto esterno all'organizzazione dell'impresa che ricopra lo stesso incarico contemporaneamente per non più di quaranta imprese iscritte all'Albo, delle quali non più di cinque iscritte nella classe a), non più di dieci iscritte nella classe b), non più di venti iscritte nella classe c) e non più di trenta iscritte nella classe d)".

## Dall'Italia

### ENERGIA

#### Energie rinnovabili

##### ✓ G.U.

n. 102 del 3-5-2012

### Estremi

LEGGE 5 aprile 2012, n. 48.

### Titolo

Ratifica ed esecuzione dello Statuto dell'Agenzia internazionale per le energie rinnovabili (IRENA), fatto a Bonn il 26 gennaio 2009

### Contenuti

Con la legge n.48/2012 si dà piena ed intera esecuzione allo Statuto emanato dall'Agenzia; tale organo ha come obiettivo quello di **promuovere la diffusione e un uso più ampio dell'energia rinnovabile** in una prospettiva di sviluppo sostenibile, allo scopo di mitigare i problemi relativi alla sicurezza energetica e alla volatilità dei prezzi dell'energia, nella convinzione che l'energia rinnovabile, associata a una migliorata efficienza energetica, possa provvedere in misura crescente al previsto notevole aumento dei bisogni energetici globali nei prossimi decenni, impegnandosi tuttavia a considerare le priorità nazionali e interne.

L'**obiettivo** statutario dell'Agenzia è quello di (art.IV dello Statuto):

- a) analizzare, monitorare e, senza obblighi in relazione alle politiche dei Membri, sistematizzare le pratiche correnti in relazione all'energia rinnovabile, inclusi strumenti politici, incentivi, meccanismi di investimento, migliori pratiche, tecnologie disponibili, sistemi ed equipaggiamenti integrati e fattori di successo-fallimento;
- b) avviare la discussione e assicurare l'interazione con altre organizzazioni e reti governative e non governative in questo e in altri ambiti pertinenti;
- c) fornire ai propri Membri, su richiesta, consulenza e assistenza strategiche adeguate, considerando le rispettive esigenze, e stimolare il dibattito internazionale sulla politica in materia di energia rinnovabile e sulle sue condizioni di riferimento;
- d) migliorare le conoscenze e il trasferimento di tecnologia relativi all'energia rinnovabile e promuovere lo sviluppo di capacità e competenze locali negli Stati membri, incluse le necessarie interconnessioni;
- e) mettere a disposizione dei propri Membri interventi di rafforzamento delle capacità, incluse la formazione e l'istruzione;
- f) fornire ai propri Membri, su richiesta, una consulenza sui finanziamenti per l'energia rinnovabile e supportare l'applicazione dei meccanismi correlati;

g) stimolare e incoraggiare la ricerca, anche relativa a problemi socio-economici, e promuovere reti di ricerca, ricerche congiunte, sviluppo e implementazione di tecnologie.

Fanno parte dell'Agenzia membri delle Nazioni Unite e alle organizzazioni intergovernative regionali di integrazione economica che intendano e siano in grado di agire in conformità con gli obiettivi e le attività indicate dallo statuto.

### *Prodotti petroliferi, riserve*

#### ✓ G.U.

n. 146 del 25-6-2012

#### **Estremi**

MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO - DECRETO 5 giugno 2012

#### **Titolo**

Determinazione delle scorte obbligatorie di prodotti petroliferi per l'anno 2012

#### **Contenuti**

Le **scorte di riserva in prodotti petroliferi finiti** appartenenti alle categorie I, II e III di cui all'allegato A del decreto legislativo 31 gennaio 2001, n. 22 (che attuava la direttiva 98/93/CE che imponeva obbligo agli Stati membri dell'Unione Europea di mantenere un livello minimo di scorte di petrolio greggio e/o di prodotti petroliferi) da costituire e mantenere stoccate per l'Italia sino all'imposizione degli obblighi di scorta per l'anno 2013 ammontano a 11.396.083 tonnellate complessive, di cui 9.749.014 tonnellate derivanti dalle immissioni al consumo e/o dalle esportazioni effettuate nel corso dell'anno 2011 e 1.647.069 tonnellate da detenere come quota aggiuntiva necessaria a conseguire i livelli di scorta fissati a carico dell'Italia dall'Agenzia internazionale dell'energia.

La quota da attribuire alle sole raffinerie detraibile (art. 3 D.Lgs. 31 gennaio 2001, n. 22) dall'ammontare della scorta e' pari a 781.680 tonnellate e la suddivisione tra le varie categorie è indicata al comma 2.

Le scorte di cui all'art. 1 devono essere costituite a decorrere dalle ore 0.00 del giorno 1° luglio 2012. Entro tale data i singoli operatori devono confermare la costituzione delle scorte e rendere nota la loro dislocazione (art.4).

## COMBUSTIBILI

### *Biocarburanti*

#### ✓ G.U.

n. 141 del 19-06-2012

#### **Estremi**

MINISTERO DELL'AMBIENTE E DELLA TUTELA DEL TERRITORIO E DEL MARE - DECRETO 11 giugno 2012

#### **Titolo**

Modifiche al decreto 23 gennaio 2012, recante il Sistema nazionale di certificazione per i biocarburanti e i bioliquidi.

#### **Contenuti**

Le modifiche più significative riguardano l'art. 2, per quanto concerne la **definizione di operatore economico**, e l'art. 13, i cui commi 1 e 7 vengono integralmente sostituiti.



Viene ampliata la definizione di operatore economico previsto dal d.lgs n.66 del 21 marzo 2005, includendo:

- a) Ogni persona fisica o giuridica stabilita nel territorio comunitario o in un paese terzo che mette a disposizione di terzi biocarburanti e bioliquidi destinati al mercato UE;
- b) Ogni persona fisica o giuridica stabilita nel territorio comunitario che mette a disposizione di terzi materie prime, prodotti intermedi, rifiuti, sottoprodotti o loro miscele per la produzione di biocarburanti e bioliquidi destinati al mercato comunitario;
- c) Non è operatore economico il produttore rifiuti che conferisce gli stessi nei consorzi obbligatori di raccolta di oli e grassi animali e vegetali

Gli operatori economici di cui sopra devono ottenere da un organismo di certificazione accreditato per il sistema nazionale di certificazione un attestato di verifica delle dichiarazioni di cui ai commi 3, 4, 5 e 6 rilasciato in esito a controllo retrospettivo che coinvolga anche gli operatori precedenti della filiera. L'organismo di certificazione deve rilasciare tale attestato e darne comunicazione al Ministero delle politiche agricole alimentari e forestali entro i termini già previsti dal DL 23/1/12.

### ✓ G.U.

n. 141 del 19-06-2012

#### **Estremi**

DECRETO LEGGE n.83 del 22 giugno 2012

#### **Titolo**

Misure urgenti per la crescita del Paese

#### **Contenuti**

Il seguito si riportano i contenuti del decreto più interessanti in ambito di regolamentazione di biocarburanti e combustibili in generale.

**Art.34:** modifiche al DL 3 marzo 2011 di recepimento della direttiva 2009/28/CE sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili. In particolare sul tema dei trasporti sono state eseguite modifiche sulle disposizioni in materia di biocarburanti. L'orientamento è di sostenere con maggior forza i biocarburanti comunitari privilegiandoli rispetto a quelli prodotti al di fuori dell'UE sia dal punto di vista degli incentivi che da quello autorizzativi.

**Art.35:** disposizioni in materia di ricerca ed estrazione di idrocarburi. Le attività di ricerca, sviluppo e coltivazione di idrocarburi liquidi e gassosi in mare sono obbligate alla procedura di valutazione di impatto ambientale per poter ottenere autorizzazione.

**Art.36:** semplificazioni di adempimenti per il settore petrolifero. A decorrere dal 1° gennaio 2013 l'importazione di prodotti petroliferi finiti liquidi da Paesi non UE sarà soggetta ad autorizzazione. I criteri per ottenere l'autorizzazione saranno oggetto di un decreto che dovrà uscire entro 3 mesi e che emanerà il Ministero dello Sviluppo Economico di concerto con il Ministero dell'Ambiente.

**Art.37:** disciplina delle gare per la distribuzione di gas naturale e nel settore idroelettrico.

**Art.38:** semplificazioni delle attività di realizzazione di infrastrutture energetiche e liberalizzazioni nel mercato del gas naturale. Tra gli altri il comma 3 prevede l'uscita di un decreto del Ministero dello Sviluppo Economico, sentita l'Autorità per l'Energia Elettrica e il Gas, che determini i limiti per l'attribuzione della capacità di stoccaggio non destinata ad uso civile per garantire il funzionamento del sistema del gas naturale in completa sicurezza rispetto all'articolo 1 del decreto legislativo 93/2012.

### *Gas, contatori, verifiche metrologiche*

### ✓ G.U.

n. 132 del 8-6-2012

#### **Estremi**

MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO - DECRETO 16 aprile 2012, n. 75

---

## Titolo

Regolamento concernente i criteri per l'esecuzione dei controlli metrologici successivi sui contatori del Gas e i dispositivi di conversione del volume, ai sensi del decreto legislativo 2 febbraio 2007, n. 22, attuativo della direttiva 2004/22/CE (MID)

## Contenuti

Il regolamento si applica ai controlli successivi alla messa in servizio relativi ai contatori del gas e dispositivi di conversione del volume definiti all'allegato MI-002 del decreto legislativo 2 febbraio 2007, n. 22.

In particolare vengono definiti:

- **Criteri per la verifica periodica** (art.4); le periodicità sono quelle previste all'allegato I, che decorrono dall'anno in cui sono state apposte la marcatura CE e la marcatura metrologica supplementare.

- **Criteri per i controlli metrologici casuali** (art.5), eseguiti ad intervalli casuali, senza determinata periodicità e senza preavviso.

All'art. 9 vengono descritte le procedure da seguire nella verifica periodica dei contatori del gas di portata superiore a 10 m<sup>3</sup>/h e dei dispositivi di conversione: esse sono rivolte ad accertare il rispetto di specifici requisiti.

In questo articolo si precisa l'errore massimo e l'incertezza massima dai quali possono essere affetti gli strumenti utilizzati per il controllo metrologico dei contatori sottoposti a verifica. In particolare:

- gli strumenti utilizzati nella verifica periodica non devono essere affetti da un errore superiore ad un terzo dell'errore massimo tollerato previsto per la tipologia di controllo che si esegue.
- l'incertezza estesa di taratura degli strumenti non deve essere superiore ad un terzo dell'errore massimo tollerato sullo strumento sottoposto a verifica.
- gli strumenti campione utilizzati dall'organismo per eseguire la verifica periodica sono muniti di certificato di taratura rilasciato da laboratori accreditati da enti designati ai sensi del regolamento (CE) 9 luglio 2008, n. 765/2008 per la grandezza ed il campo di misura che gli strumenti sono destinati a misurare.
- gli strumenti utilizzati per la misurazione delle grandezze pressione e temperatura sono sottoposti alla certificazione annualmente mentre quelli per la misurazione della grandezza umidità ogni 2 anni.

Nel caso in cui la verifica del contatore del gas in servizio è effettuata con un contatore di controllo (master meter) questo non deve essere affetto da un errore superiore ad un terzo dell'errore massimo tollerato e in particolare l'incertezza estesa di taratura del contatore di controllo non deve essere superiore ad un terzo dell'errore massimo tollerato sullo strumento in servizio.

Anche il contatore di controllo deve essere munito di un certificato di taratura rilasciato da laboratori accreditati ai sensi del regolamento (CE) n. 765/2008 per la grandezza ed il campo di misura che il contatore è destinato a misurare.

L'organismo che ha presentato una segnalazione certificata di inizio attività (Scia) a Unioncamere sottopone i propri contatori di controllo alla suddetta certificazione con cadenza annuale.

In alternativa al contatore di controllo (master meter) possono essere utilizzati anche sistemi di misura equivalenti se rispettano i requisiti richiesti.

In caso di esito negativo della verifica l'operatore appone sullo strumento il contrassegno di cui all'allegato III, punto 1, ove è riportato il logo recante gli elementi identificativi dell'organismo che lo appone e la data. Il contrassegno è rimosso all'atto della nuova richiesta di verifica periodica o della verifica stessa.

All'art. 14 vengono invece indicati i presupposti e i requisiti necessari per gli organismi accreditati per le verifiche; questi devono presentare apposita Scia a Unioncamere, la quale poi provvede a redigere un elenco di tali organismi che è reso pubblico e consultabile anche per via informatica e telematica (art.10).

Entrata in vigore del provvedimento: 23/06/2012



**INNOVHUB**  
STAZIONI SPERIMENTALI  
PER L'INDUSTRIA



STAZIONE SPERIMENTALE  
PER I COMBUSTIBILI

La Rivista dei Combustibili – anno 2012, volume 66, fascicolo 2.  
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 Silvia Bertagna

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

*Tutela dei dati personali*

La rivista viene inviata in abbonamento.

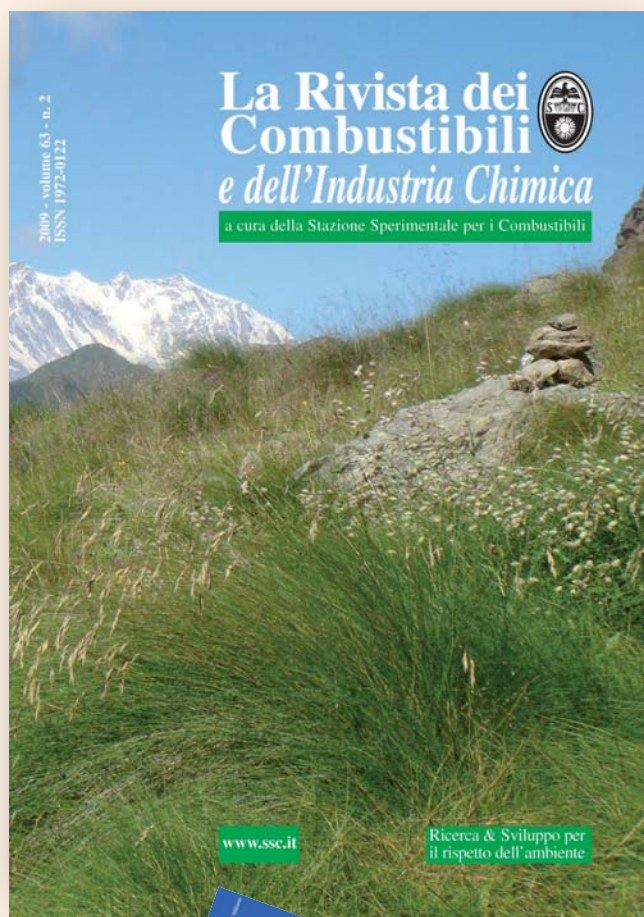
Viene garantito il diritto dell'interessato di conoscere, aggiornare, cancellare, rettificare i suoi dati o opporsi all'utilizzo degli stessi, se trattati in violazione della legge (D.Lgs 196/2003).

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)

## La Rivista dei Combustibili e dell'Industria Chimica

Dal 1947 la SSC pubblica **La Rivista dei Combustibili**, organo di stampa ufficiale dell'Istituto, un periodico dedicato a studi, rassegne e notiziari nel campo dei combustibili solidi, liquidi e gassosi, convenzionali e non. I temi affrontati riguardano la caratterizzazione, l'utilizzo, l'impatto ambientale, l'aspetto normativo e la sicurezza. Nel 2002, a seguito del nuovo statuto della Stazione Sperimentale per i Combustibili, che ha consentito alla SSC di intensificare alcune attività nei confronti dell'industria chimica, la Rivista dei Combustibili ha cambiato denominazione in **La Rivista dei Combustibili e dell'Industria Chimica**.

La Rivista, attualmente pubblicata con periodicità trimestrale, è aperta al contributo di tutti gli studiosi, i tecnici e gli operatori dei settori di competenza. Viene distribuita in abbonamento gratuito ad aziende, enti ed istituzioni legate ai settori dei combustibili e dell'industria chimica ed è disponibile anche in formato pdf.



info: [redazionerivista@ssc.it](mailto:redazionerivista@ssc.it)



