



IV Sezione



Facoltà di Agraria

# ATTUALITÀ DELLA RICERCA NEL SETTORE DELLE ENERGIE RINNOVABILI DA BIOMASSA

ATTI DEL CONVEGNO

Ancona - Facoltà di Agraria

16 - 17 dicembre 2010

ISBN 978-88-906186-1-1

© 2011 CTI, Milano

finito di stampare nel mese di febbraio duemiladodici

presso Tipolitografia Trabella,  
Peschiera Borromeo (MI)

## Comitato scientifico ed editoriale

Gualtiero Baraldi  
Remigio Berruto  
Luigi Bodria  
Stefano Bona  
Enrico Cini  
Andrea Del Gatto  
Mario Di Candilo  
Ester Foppa Pedretti  
Andrea Galli  
Ilaria Mannazzu  
Antonio Pazzona  
Pietro Piccarolo  
Pier Riccardo Porceddu  
Giorgio Provolo  
Paolo Ranalli  
Giovanni Riva  
Oriana Silvestroni  
Franco Sotte  
Paolo Tarolli  
Marco Toderi  
Gianpietro Venturi

Atti a cura di:  
Ester Foppa Pedretti  
Chiara Mengarelli

*I contributi contenuti negli Atti sono stati oggetto di peer-review da parte del comitato scientifico sulla base dell'intero testo e rappresentano una selezione delle relazioni presentate al convegno.*

## Indice

Prefazione .....	1
Premesse .....	3
<i>Produzione di biomassa dedicata</i> .....	5
Valutazione di ibridi di girasole ( <i>Helianthus annuus</i> L.) alto oleico per uso energetico in Italia centro-orientale .....	7
Riduzione della lavorazione su girasole ( <i>Helianthus annuus</i> L.) alto oleico per uso energetico.....	17
Il sorgo coltivato a fini energetici e l'efficienza di utilizzazione dell'acqua in ambiente mediterraneo .....	25
Tecniche di propagazione della canna comune ( <i>Arundo donax</i> L.) a confronto .....	32
Potenzialità produttiva di sorgo e girasole a destinazione energetica in un ambiente a sussidio idrico limitato.....	40
Un biennio di prove di valutazione agronomica di varietà commerciali di <i>B. napus</i> e <i>B. carinata</i> .....	50
Valutazione delle caratteristiche produttive di varietà di sorgo da biomassa in Centro Italia.....	59
Concimazione azotata e densità di semina in colza ( <i>B. Napus</i> L.) .....	68
Individuazione di varietà di vite ibride ( <i>Vitis</i> Sp.) idonee alla produzione di bioetanolo e cellulosa da impiegare come fonti di bioenergie .....	75
<i>Utilizzo di biomassa residuale</i> .....	81
Caratterizzazione energetica del materiale ritratto da diradamenti in impianti di <i>Pinus</i> spp. in Italia centrale .....	83
Prove di combustione di pollina in un impianto termico sperimentale.....	91
Caratteristiche energetiche di sottoprodotti ottenuti dalla coltivazione di lino da fibra .....	99
Valorizzazione dei cascami della filiera vinicola.....	108
<i>Gestione e controllo dei residui delle filiere</i> .....	119
L'impiego della frazione separata solida del liquame digerito e non per l'alimentazione dei digestori anaerobici .....	121
Livelli di IPA nelle emissioni prodotte da stufe domestiche alimentate a pellet di legno.....	129
Prove di strippaggio dell'azoto da reflui ottenuti da impianti di D.A.....	138

---

Produzione di pannello e di olio a partire da girasole decorticato con una spremitrice a pressione graduale .....	146
Impiego di farine di disoleazione provenienti dalla filiera biodiesel e di compost da f.o.r.s.u. nell'ammendamento di melanzana e scarola .....	154
<i>Caratterizzazione e qualità delle biomasse</i> .....	161
Produzione di bio-etanolo da biomasse di patata dolce .....	163
Produzione e caratterizzazione energetica di biomasse erbacee irrigate con acque reflue .....	171
La barbabietola da zucchero come coltura dedicata per il biogas.....	181
Il controllo della qualità della biomassa nelle centrali di trasformazione energetica: caso applicativo .....	191
Tracciabilità del cippato in una logica di filiera corta.....	197
Valutazione della capacità di idrolisi e saccarificazione di biomasse lignocellulosiche da parte di isolati di <i>Trichoderma</i> spp. per la filiera del bioetanolo.....	205
La determinazione del contenuto di carbonio biogenico in combustibili ibridi.....	210
Il campionamento delle biomasse solide.....	216
Impiego di additivi inorganici per il miglioramento del comportamento termico delle ceneri nella combustione delle biomasse .....	224
<i>Meccanizzazione della raccolta della biomassa</i> .....	231
Valutazione di un prototipo per la raccolta di colture da biomassa a destinazione energetica .....	233
Sviluppo ed analisi operativa di un'attrezzatura per la raccolta di impianti di pioppo da biomassa lignocellulosica a breve turno di ceduazione.....	241
Raccolta dei sarmenti di vite in cippato: disponibilità potenziale e tecnica in provincia di Treviso .....	249
<i>Valutazioni tecniche, economiche e territoriali</i> .....	259
Diritti di proprietà ed organizzazione dell'afferta di biomassa: inquadramento teorico ed indagine empirica .....	261
Produzione di biomassa a fini energetici da un primo diradamento in impianto di pino nero ( <i>Pinus nigra</i> Arnold), tempi di lavoro, produttività e costi.....	271
Analisi del processo decisionale della filiera energetica dell'olio vegetale.....	279
Filieri agro-energetiche: modello per il calcolo dei costi economici, energetici e ambientali a bocca impianto.....	286
Opportunità e riflessi economico-fiscali della produzione di energie rinnovabili nell'impresa agricola.....	296
Utilizzazione di un ceduo di eucalipto per produzione di biomassa con impiego di meccanizzazione spinta: aspetti tecnici ed economici .....	304

---

Esperienze in atto sulla conversione agricola verso le colture energetiche .....	311
Localizzazione e dimensionamento di un impianto di digestione anaerobica per la produzione di biogas nella Sicilia sud-orientale .....	318
Metodologia e applicazione territoriale per la valutazione di filiere bio- energetiche .....	326
Modelli previsionali della biomassa a fini energetici ritraibile da eucalitteti della .....	336
<i>Sostenibilità</i> .....	347
Applicazione di liquami bovini alle colture dedicate da energia: implicazioni energetiche e sul bilancio del carbonio .....	349
Coltivazione di sorgo per bioenergia e ciclo del C del suolo .....	355
Effetto della conversione da colture agricole a colture legnose per energia sull'emissione di gas climalteranti: primi due anni di sperimentazione .....	361
Sostenibilità delle filiere bioenergetiche in Italia .....	371
Un modello di impiego sostenibile delle biomasse forestali in provincia di Nuoro .....	381
Un software per la valutazione di sostenibilità delle filiere agro-energetiche .....	391

---

## **Prefazione**

*La necessità di trovare alternative alle risorse energetiche fossili per fare fronte a problemi di approvvigionamento e ai dissestati equilibri ambientali, ha portato anche allo studio ed allo sfruttamento delle fonti rinnovabili, con l'intento di valorizzare nei differenti ambiti ed ambienti le risorse di maggiore interesse.*

*Analisi delle potenzialità e affinamento delle tecniche per il loro sfruttamento sono attività che coinvolgono direttamente la ricerca, di base e applicata: da un approfondimento condotto nel 2008 (Kajikawa et Al., 2008), che ha analizzato la bibliografia citata dall'Institute for Scientific Information (ISI) dal 1970 al 2005, si rileva che i lavori pubblicati in ambito scientifico e relativi ad argomenti energetici sono stati oltre 150 mila, distribuiti in 68 riviste. Da questa selezione si evidenzia che la grande maggioranza di lavori relativi alla produzione energetica riguarda ancora i combustibili di natura fossile, petrolio e carbone, e le tecniche di combustione.*

*Un inizio di interesse per le energie rinnovabili, interesse crescente negli anni seguenti, è segnalato solo a partire dall'ultimo decennio del secolo scorso. Ad oggi, l'attenzione anche a livello scientifico internazionale è ancora "tiepida", essendo la numerosità delle pubblicazioni sulle energie rinnovabili circa il 3% delle complessive e, comunque, rivolta soprattutto allo sfruttamento diretto dell'energia solare (2/3 delle pubblicazioni sulle rinnovabili sono riconducibili a questo soggetto).*

*Nell'ambito descritto, le risorse rinnovabili da biomasse rappresentano un'ulteriore nicchia, trattata in circa il 10% degli scritti. Da queste riflessioni emerge che, pur essendoci una certa vivacità nella comunità scientifica internazionale, ci sia la necessità di potenziare le ricerche nel settore, sperimentando vie nuove per trarre energia, diretta o indiretta, dalle risorse energetiche rinnovabili e, nello specifico, dalla biomassa.*

*In questo spaccato internazionale si inserisce, un po' ambiziosamente, il contenuto di questo volume di Atti, in cui si raccolgono i lavori di ricercatori di istituzioni ed enti italiani, operanti soprattutto in ambito agricolo, e centrati sulla produzione di biomassa, coltivata o residuale, ad utilizzo energetico e sulla sua trasformazione. Le 46 memorie raccolte, sottoposte a peer review, rappresentano le principali attività di ricerca nel settore attualmente in atto nel Paese. L'augurio, per il futuro, è che questo contributo possa essere da stimolo per intraprendere altri studi e ricerche di approfondimento.*

*Prof. Gualtiero Baraldi  
Presidente IV Sezione AIIA*

*Ancona, dicembre 2011*

## Livelli di IPA nelle emissioni prodotte da stufe domestiche alimentate a pellet di legno

Pizzi Andrea <sup>(1)</sup>, Riva Giovanni <sup>(2)</sup>, Foppa Pedretti Ester <sup>(2)</sup>, Toscano Giuseppe <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Dipartimento SAIFET – Università Politecnica delle Marche, e-mail: a.pizzi@univpm.it

<sup>(2)</sup> Dipartimento SAIFET – Università Politecnica delle Marche

*Parole chiave: stufa, pellet, combustione, emissioni, IPA.*

### Abstract

A greater awareness of renewable energies, together with the traditional fuels price increasing, has led to a wider diffusion of biomass fuels for heat production, especially in domestic combustion devices below 35 kW. The complexity and the different characteristics of the various fuel feedstocks produce polluting compounds such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and particulate matter (PM). The aim of this paper is to investigate PAH and PM levels in the emissions of a pellet stove at two common output powers, which were in the region of 95-160  $\mu\text{g MJ}^{-1}$  (PAHs) and 160-165  $\text{mg MJ}^{-1}$  (PM). Output settings also concern PAH composition, both in terms of their distribution in the fractions and of the relative amount of the individual homologues.

### 1. Introduzione

L'utilizzo di biomasse come combustibili per produrre energia termica, soprattutto con piccoli dispositivi di combustione, sta aumentando in misura importante come risposta all'aumento dei prezzi dei combustibili di origine fossile e conseguenza di una maggiore sensibilità degli utenti verso le energie rinnovabili. Tuttavia le biomasse, data la loro maggiore complessità chimica ed il fatto che vengono normalmente utilizzate solide, quindi più difficili da bruciare con modalità ottimali, possono produrre sostanze chimiche potenzialmente pericolose, in quantità superiori rispetto a combustibili di origine fossile. Tra le principali sostanze presenti nei fumi di combustione e ritenute pericolose vi sono il materiale particolato (PM) e alcuni composti organici non completamente ossidati, come gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), che sono ritenuti tossici, mutageni ed ubiquitari nell'ambiente [1-3].

La combustione imperfetta, di fatto, è sempre associata ad elevate produzioni di idrocarburi policiclici aromatici e particolato. Ragione per cui sono state formulate teorie che mettono in relazione queste due classi di inquinanti: gli idrocarburi policiclici aromatici, che si formano dalla degradazione termica del combustibile assieme ad altre specie organiche intermedie altamente reattive, se non efficacemente ossidate, vanno incontro a reazioni di crescita che portano alla formazione di materiale particellare di dimensioni macroscopiche [4]. Una volta formatosi, il particolato funge da substrato di condensazione per gli IPA più pesanti, veicolandoli nell'ambiente circostante ed aumentandone il tempo di vita. Gli IPA adsorbiti sul particolato, assieme ad altre sostanze e/o loro derivati (es. nitro-IPA), contribuiscono per la maggior parte alla proprietà tossica del PM ambientale.

L'importanza quantitativa delle emissioni di IPA dipende dall'abilità del dispositivo di ossidare completamente i sottoprodotti che si formano dalla combustione (es. schemi costruttivi, tecnologie adottate, capacità di regolazione del processo) e ovviamente dalla qualità del combustibile. Difatti, sistemi per il riscaldamento domestico alimentati a pellet di legno producono meno inquinanti rispetto alle tradizionali stufe a legna [5].

L'attuale normativa italiana [6] non riporta limiti di emissione per dispositivi con potenza inferiore ai 35 kW, intervallo comprensivo delle stufe a pellet ad uso domestico, e non pone per questi nessun obbligo sulla riduzione o sul trattamento delle emissioni prodotte.

L'obiettivo del presente lavoro è stato quello di investigare circa le quantità di PM ed IPA emessi da piccoli dispositivi di combustione alimentati a pellet, che sempre più rappresentano l'utenza media nell'ambito del riscaldamento domestico a biomassa. Per gli scopi di questo



lavoro è stata esaminata una moderna stufa a pellet di piccola potenza, che consente di ottenere condizioni di combustione altamente riproducibili ed alimentata con pellet di classe A [7]. L'utilizzo di un combustibile di elevata qualità, la migliore disponibile sul mercato italiano, ha contribuito nell'ottenere delle condizioni di combustione stabili e riproducibili.

## 2. Materiali e metodi

L'analisi degli IPA si compone di tre fasi operative differenti: campionamento, estrazione degli analiti dalle frazioni ed identificazione e quantificazione degli stessi. Per l'estrazione e la quantificazione degli IPA ci si è ispirati a metodologie di laboratorio comunemente utilizzate per questa classe di microinquinanti, opportunamente ottimizzate per la tipologia di campioni in esame. I campioni analizzati sono stati prelevati da una stufa a pellet di piccola potenza (<35 kW) ed i risultati ottenuti confrontati con la letteratura.

### 2.1 Stufa a pellet

Tutti i test di combustione previsti nel piano di lavoro sono stati condotti utilizzando una stufa a pellet commerciale di fabbricazione italiana della potenza nominale di 11,7 kW. Il modello è stato scelto poiché rappresentativo dei piccoli dispositivi di combustione, tecnologicamente avanzati, destinati al riscaldamento domestico con potenza ricadente nella fascia non disciplinata dalla normativa italiana [6]. I prelievi di gas e polveri sono stati eseguiti attraverso una porta di campionamento praticata lungo un tratto rettilineo del camino di emissione della stufa, rispettando i cinque diametri idraulici a monte e i due diametri idraulici a valle dalle perturbazioni presenti, così come richiesto dalla normativa [8-9] (Figura 1). Per le prove è stato utilizzato pellet di faggio facilmente reperibile in commercio e catalogato classe A, secondo quanto previsto dalla norma UNI/TS 11263:2007 [7].

### 2.2 Campionamento di IPA e PM

Le misure delle polveri e degli IPA sono state ottenute mediante un campionatore isocinetico automatico (Isostack Basic, TECORA) da  $3\text{m}^3\text{h}^{-1}$ , provvisto di tubo di Pitot e termocoppia per la misura della velocità e della temperatura dei fumi, come stabilito dalla normativa [8]. Al campionatore sono state collegate due diverse linee di prelievo in base al tipo di parametro da misurare: una sonda integrata in acciaio inox AISI 316 con porta filtro interno al camino di diametro 25 mm (Ministack, TECORA) per il PM; una sonda scomponibile riscaldata con filtro esterno (47 mm) (TECORA) per il campionamento degli IPA. Entrambe sono state equipaggiate con filtri in microfibra di quarzo senza leganti (MK-360, MUNKTELL).

Nella caratterizzazione delle emissioni si è monitorato anche il quantitativo di polveri prodotte per meglio definire le potenzialità inquinanti di questi piccoli dispositivi. Il campionamento e la determinazione dei fattori di emissione per il PM sono stati ottenuti secondo normativa [8]. I campionamenti di polveri sono stati eseguiti in triplicato per ogni potenza. Poiché la sonda non è dotata di riscaldamento autonomo, prima di eseguire il prelievo si sono sempre rispettati dei tempi minimi, necessari al filtro per equilibrarsi termicamente con i fumi. In questa fase la sonda è stata orientata con l'ugello rivolto verso valle al fine di impedire la formazione di depositi di polveri e riposizionata correttamente, con la sezione dell'ugello rivolta contro il flusso di gas, poco prima dell'inizio del campionamento. Il PM campionato è stato successivamente sottoposto ad un'analisi morfologica al SEM.

PM ed IPA sono stati determinati separatamente, questo per evitare di sottostimare gli idrocarburi policiclici aromatici associati al particolato nella fase di stabilizzazione termica a  $160^\circ\text{C}$ , richiesta per la determinazione del PM [8].

La linea di campionamento utilizzata per gli IPA è in accordo con la normativa UNI EN 1948 [10]. Simili configurazioni sono state ampiamente utilizzate anche in lavori precedenti [11-12]. In breve: la linea è costituita, oltre che dalla sonda comprensiva di un box porta filtro (configurazione *out-stack*), da un condensatore in controcorrente alimentato da un bagno refrigerante (Igloo, TECORA) per la raccolta della frazione condensabile e da una fiala di

XAD-2 (Sorbent Tube XAD-2, SKC) per la raccolta della frazione incondensabile (Figura 1). Sonda e portafiltro sono riscaldati a 120°C per prevenire la condensazione di alcuni composti organici e del vapore d'acqua. Tutte le superfici della linea di prelievo a contatto con i gas campionati sono in titanio o in vetro per minimizzare l'adsorbimento degli analiti ed evitare contaminazioni. I fumi di combustione, prelevati isocineticamente dal camino, sono inviati, attraverso la sonda riscaldata ad un filtro in fibra di quarzo, in grado di trattenere efficacemente il particolato presente (efficienza 99.998% per particolato con diametro > 0.3 µm) e gli IPA a questo associati. I gas caldi filtrati sono poi raffreddati e deumidificati all'interno del condensatore, dove lo scambio termico è massimizzato grazie al lungo cammino ed al flusso del liquido (acqua e glicole alla temperatura di circa 5°C) in controcorrente proveniente dal bagno refrigerante. L'acqua di condensa viene raccolta in un serbatoio posto al di sotto del condensatore, mentre i gas anidri e freddi proseguono verso la fiala adsorbente per la captazione della frazione incondensabile. Alla fine di ogni campionamento, il filtro è stato rimosso dal porta filtro ancora caldo e lasciato raffreddare al buio in essiccatore. Dopo ogni prelievo, la linea è stata lavata con metanolo per il recupero completo degli analiti [12]; i lavaggi sono stati aggiunti alla fase acquosa e processati come frazione condensabile. Filtro, fiala e frazione condensabile sono stati conservati a bassa temperatura (<4°C) ed avvolti in carta d'alluminio, per protezione dalla luce diretta, fino al momento dell'estrazione e dell'analisi, avvenuta comunque entro le 48 ore successive al campionamento, questo per minimizzare la perdita degli analiti a seguito di processi di volatilizzazione e/o fotodegradazione [13]. Dato l'elevato contenuto di polveri, il tempo di prelievo è stato limitato a 30 minuti. La scelta dei punti di prelievo, la determinazione di velocità, temperatura ed umidità dei fumi ed il contenuto in polveri sono stati eseguiti secondo normativa [8, 14].

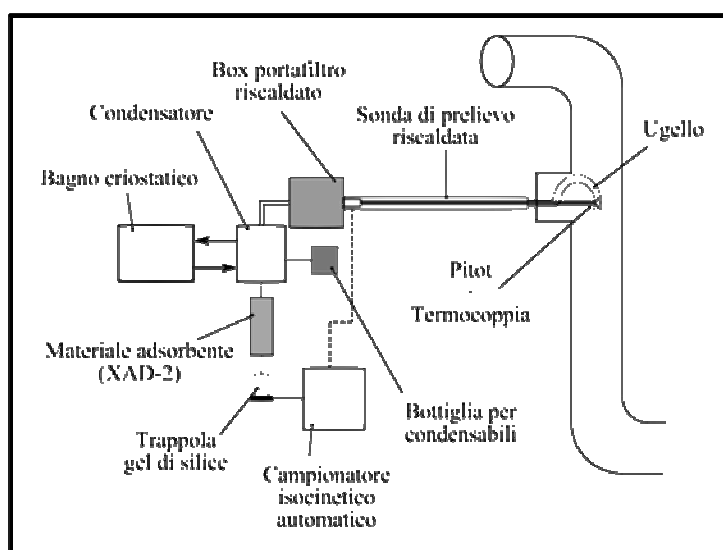


Figura 1- Linea di campionamento

Tutti i campionamenti sono stati eseguiti solo in condizioni di equilibrio termico del sistema, associato ad una costanza nella temperatura dei fumi.

Sono stati esaminati due livelli di potenza della stufa che più rappresentano il funzionamento medio di questo piccolo apparecchio: una potenza bassa ( $P_{low}$ ), corrispondente ad una condizione di mantenimento della stufa, (analisi degli IPA campioni A e B) ed una potenza più elevata ( $P_{high}$ ), riconducibile ad una situazione di normale riscaldamento domestico (analisi degli IPA campioni C e D). I parametri della stufa per ognuna delle condizioni indagate sono riportate in tabella 1.

Tabella 1-Parametri stufa a pellet

Parametri stufa pellet	P <sub>low</sub>	P <sub>high</sub>
Estrattore dei fumi (giri min <sup>-1</sup> )	1291	1540
Tempo di funzionamento della coclea (s)	1,52	2,40
Portata di alimentazione (kg h <sup>-1</sup> )	1,27	2,17
Potenza (kW)*	6,2	10,5

\* Calcolati con un PCN del pellet pari a 17.2 MJ kg<sup>-1</sup>

## 2.3 Estrazione ed analisi degli IPA

### 2.3.1 Analisi strumentale

Gli IPA sono stati identificati e quantificati tramite gascromatografia-spettrometria di massa (GC-MS). Lo strumento utilizzato (Clarus 600 S, PERKIN ELMER) è configurato con un sistema di iniezione on-column, precolonna da 0.53 mm ID e una colonna capillare per la separazione degli analiti (Rxi 5 Sil-MS 30 m x 0.32 mm ID x 0.25 µm di spessore della fase stazionaria, RESTEK). La separazione è stata ottenuta nelle seguenti condizioni operative: *programmata forno*: 55°C per 2 min, 15°C min<sup>-1</sup> fino a 220°C, 2°C min<sup>-1</sup> fino a 240°C, 15°C min<sup>-1</sup> fino a 300°C e mantenuta per 15 min; *programmata iniettore*: 60°C per 2 min, 15°C min<sup>-1</sup> fino a 235°C e mantenuto per 10 min, 15°C min<sup>-1</sup> fino a 305°C e mantenuta fino a fine analisi. La fase mobile utilizzata è elio con grado di purezza 5,6, mantenuta ad un flusso costante di 1,5 mL min<sup>-1</sup>. La temperatura della transfer line e della sorgente impostate a 290°C e 230°C rispettivamente.

L'acquisizione nello spettrometro è stata ottenuta in modalità SIFI (Selected Ion - Full Ion): un'acquisizione in corrente ionica totale (Total Ion Current, TIC) nell'intervallo 50-350 m/z è stata affiancata ad un'acquisizione in modalità ioni multipli selezionati (Selected Ion Monitoring, SIM). L'identificazione degli analiti è stata ottenuta confrontando gli spettri di massa con la banca dati NIST, con gli spettri degli standard puri e valutando l'intensità di frammenti qualificatori. La quantificazione è stata invece ottenuta solo in modalità SIM monitorando le intensità dei frammenti primari.

Sono stati analizzati i 16 IPA prioritari: naftalene, acenaftilene, acenaftene, fluorene, fenantrene, antracene, fluorantene, pirene, benzo(a)antracene, crisene, benzo(b)fluorantene, benzo(k)fluorantene, benzo(a)pirene, indeno(123-cd)pirene, dibenzo(a,h)antracene, benzo(g,h,i)perilene (Dr. Ehrenstorfer). Per gli standard di siringa e di recupero sono stati usati i seguenti composti deuterati: naftalene-d<sub>8</sub>, acenaftene-d<sub>10</sub>, fenantrene-d<sub>10</sub>, pirene-d<sub>10</sub>, crisene-d<sub>12</sub>, perilene-d<sub>12</sub> (Dr. Ehrenstorfer).

### 2.3.2 Estrazione degli IPA

Le emissioni all'interno del camino sono costituite da una frazione solida (o liquida) ed una gassosa, una parte di questa condensabile a basse temperature. Tra le varie frazioni si ripartiscono le sostanze semivolatili prodotte dalla combustione, tra cui gli IPA, in funzione delle loro proprietà fisico-chimiche (peso molecolare, tensione di vapore, solubilità, etc.) [15]. Di conseguenza, le frazioni che si ottengono in seguito ad un campionamento sono: una frazione solida, costituita dal particolato solido (o liquido) veicolato dai fumi e trattenuto dal filtro in microfibra di quarzo; una frazione condensabile, cioè acqua e sostanze organiche che ricondensano alle basse temperature del condensatore, a cui si aggiungono i lavaggi della linea di prelievo; una frazione incondensabile, rappresentata dai composti organici ad elevata volatilità che vengono adsorbiti su un materiale adsorbente, nello specifico XAD-2. Gli estratti ottenuti da ogni frazione sono stati analizzati al GC-MS per l'identificazione e la quantificazione dei 16 IPA in esame. Standard surrogati e standard interni sono stati utilizzati per monitorare le fasi di estrazione ed aumentare la riproducibilità dell'analisi in GC-MS.

La frazione solida è stata estratta con un solvente organico sotto l'applicazione di ultrasuoni (US), in modo da velocizzare e massimizzare l'estrazione degli analiti, in maniera simile ad altri lavori in bibliografia [16-19]. Per identificare le migliori condizioni di estrazione (tipologia di solvente e tempo di sonicazione), data l'impossibilità di riprodurre la matrice dei campioni e l'assenza di materiale certificato di eguale composizione, si è ritenuto corretto ricorrere alla tecnica di porzionatura del filtro: sono stati eseguiti dei campionamenti dalla stufa per ottenere dei filtri con del PM e da questi sono state asportate delle porzioni circolari di 1 cm di diametro, ognuna delle quali sottoposta a modalità di estrazione differenti. Le migliori condizioni di estrazione sono state identificate confrontando le quantità di IPA estratte da ogni porzione per lo stesso filtro. Nel procedimento si è ipotizzato che lo strato di polveri fosse distribuito uniformemente su tutta la superficie del filtro e, con esso, le quantità degli IPA adsorbiti al particolato. L'applicazione di US e l'utilizzo di diclorometano come solvente estraente si sono dimostrate essere le migliori condizioni di estrazione per i campioni in esame. La frazione incondensabile è stata ottenuta estraendo dal materiale adsorbente (XAD-2), entrato in contatto con i gas filtrati anidri e freddi nella linea di prelievo, la componente volatile degli IPA prodotti, solitamente associata ad omologhi con basso peso molecolare. Anche in questo caso l'estrazione è stata ottenuta con diclorometano ed US.

Gli IPA associati alla frazione condensabile, costituita dall'acqua di condensa e dai lavaggi della linea di prelievo, sono stati ottenuti tramite estrazione in fase solida (SPE) a fase inversa (Strata-X 33 $\mu$ m, 200 mg di materiale adsorbente, 3 mL serbatoio, PHENOMENEX). La metodica di estrazione è stata sviluppata a partire dalla nota tecnica della casa costruttrice [20] e successivamente modificata per tenere conto delle diverse dimensioni delle cartucce e della diversa composizione della matrice in esame. In aggiunta alla metodica è stato addizionato del metanolo alla frazione condensabile come modificatore di matrice.

Gli estratti provenienti dalle varie frazioni sono stati opportunamente concentrati e riportati in solvente idoneo prima dell'analisi in GC-MS e comunque analizzati separatamente. Tutte le fasi di estrazione sono state monitorate mediante l'aggiunta di standard deuterati.

### 3. Risultati e discussioni

#### 3.1 Polveri

I fattori di emissione medi ottenuti dai campionamenti delle polveri alle diverse potenze sono: 132,1 mg Nm<sup>-3</sup> e 137,2 mg Nm<sup>-3</sup> per la P<sub>low</sub> e per la P<sub>high</sub> rispettivamente. I valori ottenuti sono coerenti con i 34-240 mg Nm<sup>-3</sup> riportati nel lavoro di Johansson et al. [21] relativamente a piccoli sistemi a combustione alimentati a pellet. Se i fattori di emissione vengono espressi come quantità di polveri prodotte su energia in entrata si ottengono i seguenti valori: 208,3 mg MJ<sup>-1</sup> per la P<sub>low</sub> e 122,0 mg MJ<sup>-1</sup> per la P<sub>high</sub>. Come si può facilmente osservare in tabella 2, le concentrazioni in massa delle polveri tendono ad aumentare dalla P<sub>high</sub> alla P<sub>low</sub>.

Tabella 2 - Fattori di emissione polveri (11%O<sub>2</sub>)

Livelli di Potenza	Emissioni Polveri	
	mg Nm <sup>-3</sup>	mg MJ <sup>-1</sup>
P <sub>low</sub>	132,1	208,3
P <sub>high</sub>	137,2	122,0

L'analisi morfologica delle polveri al SEM (Figura 2) coincide con quanto definito da Johansson: la quasi totalità del particolato prodotto ha dimensioni submicroniche.

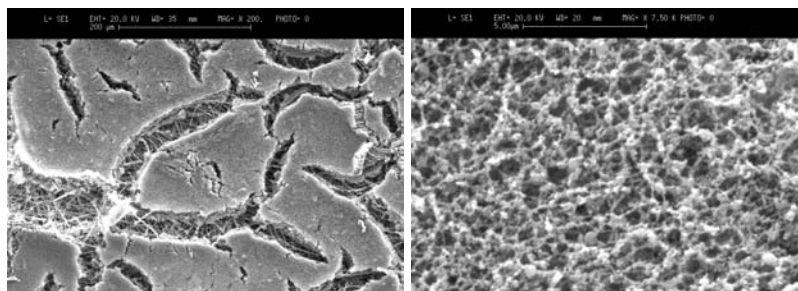


Figura 2 – Analisi morfologica delle polveri con microscopio elettronico a scansione (SEM): porzione a 200 ingrandimenti (sinistra) e 7500 ingrandimenti (destra).

### 3.2 IPA

In tabella 3 vengono riassunti i principali parametri misurati durante i campionamenti degli IPA. In tabella 4 invece sono riportati i fattori di emissione dei singoli IPA per le due potenze monitorate.

Tabella 3-Parametri campionamento IPA

Parametri	P <sub>low</sub>	P <sub>high</sub>
Portata (m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> )	34,6	33,3
Temperatura gas (°C)	143	187
Velocità dei fumi (m s <sup>-1</sup> )	0,93	1,01

Si può facilmente notare che per entrambe le potenze esaminate, in tutti i campioni, l'IPA più abbondante è il naftalene, il cui valore si attesta tra il 50% e il 70% del totale, seguito dall'acenaftilene, 8-12% e fenantrene con un massimo del 15%. Anche Olsson et al. [22] identificano il naftalene come l'IPA prioritario presente nelle emissioni prodotte da una caldaia residenziale certificata eco-labelled. Esprimendo i valori come quantità di IPA prodotti su energia in entrata, è possibile notare un andamento che varia con la potenza della stufa. Con un semplice calcolo si ottiene per la P<sub>low</sub> un valore di 199,44 µg MJ<sup>-1</sup> per la prova A e 167,91 µg MJ<sup>-1</sup> per la prova B, contro gli 71,76 µg MJ<sup>-1</sup> e gli 64,89 µg MJ<sup>-1</sup> rispettivamente della prova C e D per la P<sub>high</sub>. La produzione di IPA sembrerebbe quindi essere maggiore a potenze più basse, con un andamento simile a quello ottenuto per le polveri.

Tabella 4 – Fattori di emissione degli IPA dalla stufa a pellet a P<sub>low</sub> e P<sub>high</sub> (11%O<sub>2</sub>)

IPA (µg Nm <sup>-3</sup> )	P <sub>low</sub>		P <sub>high</sub>	
	A	B	C	D
Naftalene	59,66	62,93	61,84	52,48
Acenaftilene	15,72	9,27	7,60	9,31
Acenaftene	-	-	-	-
Fluorene	0,31	-	-	-
Fenantrene	19,22	9,42	0,84	0,98
Antracene	1,57	0,53	-	-
Fluorantene	15,69	12,84	3,44	3,92
Pirene	13,41	10,87	2,62	3,51
Benzo(a)antracene	-	-	0,51	0,28
Crisene	0,91	0,64	1,46	1,01
Benzo(b)fluorantene	-	-	1,03	0,64
Benzo(k)fluorantene	-	-	-	-
Benzo(a)pirene	-	-	0,53	0,30
Indeno(123-cd)pirene	-	-	0,31	0,18
Dibenzo(a,h)antracene	-	-	-	-
Benzo(ghi)perilene	-	-	0,48	0,34
Emissione totale µg Nm <sup>-3</sup>	126,49	106,49	80,67	72,95
µg MJ <sup>-1</sup>	199,44	167,91	71,76	64,89

Ulteriori differenze tra le due potenze di funzionamento si evidenziano esaminando le quantità relative degli idrocarburi policiclici aromatici nelle diverse frazioni analizzate. Come si evince dalle tabelle 5 e 6 gli IPA più pesanti sono associati prevalentemente al particolato solido. Sebbene presenti in percentuale ridotta, tra il 15-30% del totale, l'attenzione è maggiormente rivolta a questi poiché caratterizzati da elevata tossicità [23].

La  $P_{high}$  produce una quantità minore di IPA pesanti, d'altra parte però si nota per questa uno spostamento nella distribuzione dei composti verso la formazione di omologhi a più alto peso molecolare, a cui in genere è associata una maggiore tossicità. Si ritrovano infatti benzo(b)fluorantene, benzo(a)pirene, indeno(123-cd)pirene e benzo(ghi)perilene non rilevabili alla potenza minore. Gli IPA più leggeri, che si ritrovano principalmente in fase gassosa, costituiscono il 65-85% del totale. Il risultato è concorde con quanto riportato in bibliografia: il 78÷95% degli IPA prodotti sono presenti in fase gassosa e il 58÷92% è costituito da IPA a 2 anelli [12]. Il confronto delle repliche mostra una certa stabilità delle quantità di IPA emesse nelle diverse frazioni: 30-32% e 66-68% per gli IPA nella fase solida e gassosa, rispettivamente, per la  $P_{low}$  e 12-13% e 84-85% per la  $P_{high}$ . L'aumento della potenza, invece, è associato ad una maggiore produzione della frazione volatile a scapito di quella associata alla fase solida.

Tabella 5 - Quantità relative di IPA nelle diverse frazioni a  $P_{low}$

IPA (%)	$P_{low}$							
	A				B			
	Par	Inc	Con	Totale	Par	Inc	Con	Totale
Naftalene	0,12	46,95	0,09	47,16	0,30	58,64	0,16	59,09
Acenaftilene	0,33	12,10	n.q.	12,43	0,40	8,31	n.q.	8,71
Acenaftene	n.r.	n.r.	n.r.	-	n.r.	n.r.	n.r.	-
Fluorene	n.r.	0,25	n.r.	0,25	n.r.	n.r.	n.r.	-
Fenantrene	8,32	6,75	0,12	15,19	7,26	1,41	0,17	8,84
Antracene	0,73	0,51	n.r.	1,24	0,50	n.r.	n.r.	0,50
Fluorantene	11,76	0,20	0,45	12,41	11,30	n.r.	0,75	12,05
Pirene	10,22	0,16	0,22	10,60	9,84	n.r.	0,37	10,21
Benzo(a)antracene	n.q.	n.r.	n.q.	-	n.r.	n.r.	n.q.	-
Crisene	0,63	n.r.	0,09	0,72	0,46	n.r.	0,14	0,60
Benzo(b)fluorantene	n.q.	n.r.	n.q.	-	n.r.	n.r.	n.q.	-
Benzo(k)fluorantene	n.r.	n.r.	n.r.	-	n.r.	n.r.	n.r.	-
Benzo(a)pirene	n.r.	n.r.	n.r.	-	n.r.	n.r.	n.r.	-
Indeno(123-cd)pirene	n.r.	n.r.	n.r.	-	n.r.	n.r.	n.r.	-
Dibenzo(a,h)antracene	n.r.	n.r.	n.r.	-	n.r.	n.r.	n.r.	-
Benzo(ghi)perilene	n.r.	n.r.	n.r.	-	n.r.	n.r.	n.r.	-
<b>Totale</b>	<b>32,10</b>	<b>66,93</b>	<b>0,97</b>	<b>100,00</b>	<b>30,06</b>	<b>68,35</b>	<b>1,59</b>	<b>100,00</b>

Par: particolato, frazione solida; Inc: frazione incondensabile; Con: frazione condensabile  
n.r.: non rivelabile (<3 S/N); n.q.: non quantificabile (<10 S/N)

Tabella 6 - Quantità relative di IPA nelle diverse frazioni a  $P_{high}$ 

IPA (%)	$P_{high}$							
	C				D			
	Par	Inc	Con	Totale	Par	Inc	Con	Totale
Naftalene	0,13	76,25	0,28	76,67	n.q.	71,60	0,33	71,94
Acenaftilene	n.r.	8,81	0,61	9,43	n.r.	12,11	0,65	12,76
Acenaftene	n.r.	n.r.	n.r.	-	n.r.	n.r.	n.r.	-
Fluorene	n.r.	n.r.	n.q.	-	n.r.	n.r.	n.q.	-
Fenantrene	0,12	0,23	0,69	1,04	0,21	0,35	0,79	1,35
Antracene	n.r.	n.r.	n.q.	-	n.r.	n.r.	n.q.	-
Fluorantene	3,90	n.r.	0,36	4,26	4,99	n.r.	0,38	5,38
Pirene	2,90	n.r.	0,34	3,24	4,44	n.r.	0,37	4,81
Benzo(a)antracene	0,63	n.r.	n.r.	0,63	0,39	n.r.	n.r.	0,39
Crisene	1,81	n.r.	n.q.	1,81	1,38	n.r.	n.q.	1,38
Benzo(b)fluorantene	1,28	n.r.	n.r.	1,28	0,87	n.r.	n.r.	0,87
Benzo(k)fluorantene	n.q.	n.r.	n.r.	-	n.q.	n.r.	n.r.	-
Benzo(a)pirene	0,66	n.r.	n.r.	0,66	0,41	n.r.	n.r.	0,41
Indeno(123-cd)pirene	0,38	n.r.	n.r.	0,38	0,25	n.r.	n.r.	0,25
Dibenzo(a,h)antracene	n.r.	n.r.	n.r.	-	n.r.	n.r.	n.r.	-
Benzo(ghi)perilene	0,60	n.r.	n.q.	0,60	0,46	n.r.	n.q.	0,46
Totale	12,41	85,30	2,29	100,00	13,41	84,06	2,53	100,00

Par: particolato, frazione solida; Inc: frazione incondensabile; Con: frazione condensabile  
n.r.: non rivelabile (<3 S/N); n.q.: non quantificabile (<10 S/N)

#### 4. Conclusioni

I dati ottenuti sono concordi con quanto riportato in bibliografia: Johansson [24] riporta per un bruciatore a pellet di circa 6 kW di potenza un valore di 0,12 mg MJ<sup>-1</sup> di IPA, mentre ottiene valori di emissione più bassi a potenze più elevate, 0,06 mg MJ<sup>-1</sup> per un bruciatore da circa 20 kW.

Alcune considerazioni possono essere fatte sui valori riportati in tabella 5 e in tabella 6:

- Differenti potenze di funzionamento influiscono sulla distribuzione degli IPA nelle tre frazioni: la  $P_{low}$  è caratterizzata da un 30% circa di IPA nella fase particolata e un 65% circa nella fase incondensabile, contro un 13% ed un 85% circa, rispettivamente, per il particolato e l'incondensabile alla  $P_{high}$ ;
- Le condizioni di combustione influiscono anche sulla composizione degli IPA prodotti: nella  $P_{high}$ , rispetto alla  $P_{low}$ , si nota una maggiore quantità degli IPA più leggeri, in particolar modo naftalene, ma al contempo si osserva anche una distribuzione più estesa verso congeneri a più alto peso molecolare;
- La frazione degli incondensabili è costituita solo da IPA leggeri a 2 o 3 anelli, non contraddistinti da una tossicità elevata per l'uomo;
- La frazione condensabile costituisce solo una piccolissima parte di tutti gli IPA prodotti (sempre inferiore al 3%) ed è rappresentata da IPA mediamente leggeri.

Aspetti interessanti, da considerare in futuri lavori, riguardano lo studio della variazione delle quantità di IPA prodotti, della loro composizione relativa e della distribuzione tra le diverse fasi, in funzione del tipo di pellet, della potenza e dell'apparecchio utilizzato per la combustione. La forte diffusione negli ultimi anni di piccoli apparecchi per la combustione di biomassa in Italia, non regolati dalla legislazione, deve portare a considerare la necessità di un maggior controllo e il perfezionamento della norma tecnica di rilevazione dei parametri di inquinamento, includendo anche gli IPA.

**Bibliografia**

- [1] Nikolaou K, Masclet, P., Mouvier G. *Sci Total Environ* **1984**, 32, 103-132.
- [2] Swartz RC, Schults, D. W., Ozretich, R. J., Lamberson, J. O., Cole, F. A., Dewitt, T. H., Redmond, M. S., Ferraro, S. *Environ Toxicol Chem* **1995**, 14, 1977-1987.
- [3] Mccrillis RC, Watts, R. R., Warren, S. H. J. *Air Wastes* **1992**, 42, 691-694.
- [4] Richter H, Howard, J.B. *Progress in Energy and Combustion Science* **2000**, 26, 565–608.
- [5] Loo Sv, Koppejan J. The handbook of biomass combustion and co-firing, **2008**, 1st ed, Earthscan, London, UK.
- [6] D.Lgs.152. Norme in materia ambientale. 2006.
- [7] UNI/TS 11263. Solid biofuels - Characterization of pellet for energy purposes, <http://www.uni.com/>; **2007**.
- [8] UNI EN 13284-1. Stationary source emissions - Determination of low range mass concentration of dust - Manual gravimetric method, <http://www.uni.com/>; **2003**.
- [9] UNI 10169. Emission measurement - Determination of velocity and flow rate in conveyed gas flow by Pitot tube, <http://www.uni.com/>; **2001**.
- [10] UNI EN 1948-1. Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs - Part 1: Sampling of PCDDs/PCDFs, <http://www.uni.com/>; **2006**.
- [11] Bignal KL, Langridge, S., Zhou, J.L. *Atmospheric Environment* **2008**, 42, 8863-8871.
- [12] Yang H, Lee, W., Chen, S., Lai, S. *Journal of Hazardous Materials* **1998**, 60, 159-174.
- [13] Kirton PJ, Crisp, P.T. *Fuel* **1990**, 69, 633-638.
- [14] UNI 10169:2001. Emission measurement. Determination of velocity and flow rate in conveyed gas flow by Pitot tube.
- [15] Schnelle-Kreis J, Gebefügi, I., Welzl, G., Jaensch, T., Kettrup, A. *Atmospheric Environment* **2001**, 35, 71-81.
- [16] Bignal KL, Langridge S, Zhou JL. *Atmos Environ* **2008**, 42, 8863-8871.
- [17] Sanderson EG, Farant JP. *Environ Sci Technol* **2004**, 38, 5350-5356.
- [18] Mannino MR, Orecchio S. *Atmos Environ* **2008**, 42, 1801-1817.
- [19] Bari MA, Baumbach G, Kuch B, Scheffknecht G. *Atmos Environ* **2009**, 43, 4722-4732.
- [20] CN-021, [Application Note].
- [21] Johansson LS, Tullin, C., Leckner, B., Sjövall, P. *Biomass and bioenergy* **2003**, 25, 435-446.
- [22] Olsson M, Kjallstrand, J. *Atmospheric Environment* **2006**, 40, 1148-1158.
- [23] IARC. Monographs on Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Overall Evaluation of Carcinogenicity: An Updating of Monographs. IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risk Chem. Hum.; 1987.
- [24] Johansson LS, Leckner, B., Gustavsson, L., Cooper, D., Tullin, C., Potter, A. *Atmospheric Environment* **2004**, 38, 4183–4195.