

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Incidenza della qualità del pellet sulle emissioni di una stufa domestica

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Vallia Nicolas Polimeni

RELATORE

Chiar.mo Prof. Ivano Vassura

CORRELATORE

Dott.ssa Elisa Venturini

Sessione III

Anno Accademico 2014-2015

SOMMARIO

RIASSUNTO	5
ABSTRACT	6
1. SCOPO DELLA TESI.....	7
2. SISTEMI DI RISCALDAMENTO A PELLETT.....	8
2.1 SVILUPPO DELLA BIOMASSA PER RISCALDAMENTO.....	8
2.2 SVILUPPO DEL MERCATO DEL PELLETT.....	11
2.3 IL PELLETT DI LEGNO.....	14
2.4 NORMATIVA.....	17
2.5 CERTIFICAZIONE.....	23
3. COMBUSTIONE DELLA BIOMASSA SOLIDA	25
3.1 EFFICIENZA DELLE MODERNE STUFE A PELLETT	25
3.2 MECCANISMO DI COMBUSTIONE	28
3.3 PRODOTTI DA COMBUSTIONE COMPLETA.....	30
3.4 PRODOTTI DA COMBUSTIONE INCOMPLETA.....	31
3.4.1 MONOSSIDO DI CARBONIO (CO)	31
3.4.2 COMPOSTI ORGANICI VOLATILI.....	31
3.4.3 IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI (IPA)	39
3.4.4 PARTICOLATO ATMOSFERICO.....	42
4. PARTE SPERIMENTALE	45
4.1 PELLETT UTILIZZATO.....	45

4.2	TIPOLOGIA DI IMPIANTO UTILIZZATO	46
4.3	CAMPIONAMENTO	47
4.4	DETERMINAZIONE IPA	50
4.4.1	PROCEDURA DI ESTRAZIONE	50
4.4.2	ANALISI	52
4.4.3	DETERMINAZIONE DEL LIMITE DI QUANTIFICAZIONE DEL METODO	56
4.4.4	BIANCO DI CAMPO	57
4.4.5	PROVE DI RESA DI ESTRAZIONE E RIPRODUCIBILITÀ	58
4.5	DETERMINAZIONE QUALITATIVA DEI COMPOSTI ORGANICI VOLATILI.....	59
4.5.1	PREPARAZIONE DEL CAMPIONE.....	59
4.5.2	SILANIZZAZIONE.....	60
4.5.3	ANALISI.....	63
4.6	DETERMINAZIONE DEGLI IONI SOLUBILI	67
4.6.1	ANIONI	68
4.6.2	CATIONI.....	69
4.7	DETERMINAZIONE DEL CARBONIO TOTALE NEL PM.	71
4.8	DETERMINAZIONE DEL CARBONIO TOTALE NELLE CENERI	73
4.9	DETERMINAZIONE DEL CARBONIO INORGANICO NELLE CENERI.....	74
4.10	CALCOLO DEI FATTORI DI EMISSIONE	75
4.11	DETERMINAZIONE DELLA SIGNIFICATIVITÀ DEI DATI.....	76
5.	DISCUSSIONE DEI DATI	77
5.1	CARATTERISTICHE CHIMICO FISICHE DEL PELLETT	77
5.2	MONITORAGGIO IN CONTINUO DEGLI EFFLUENTI GASSOSI	78
5.3	CARATTERIZZAZIONE DEL PARTICOLATO	87
5.3.1	CONCENTRAZIONE DEL PARTICOLATO	87

5.3.2	CONCENTRAZIONE DEGLI IONI SOLUBILI	90
5.3.3	CONCENTRAZIONE DEL CARBONIO TOTALE.....	94
5.3.4	CONCENTRAZIONE DEGLI IPA	95
5.3.5	DETERMINAZIONE QUALITATIVA COV	98
5.3.6	COMPOSIZIONE PERCENTUALE DEL PM	102
5.4	CARBONIO ORGANICO E INORGANICO NELLE CENERI PESANTI	105
5.5	CONFRONTO DEI FATTORI DI EMISSIONE CON LA LETTERATURA SCIENTIFICA	108
5.6	ULTERIORI CRITICITÀ DEI TEST CON PELLETTI B.....	110
6.	CONCLUSIONI.....	113
7.	ALLEGATO 1.....	116
8.	ALLEGATO 2.....	118
9.	BIBLIOGRAFIA.....	120

RIASSUNTO

Questo lavoro si è posto l'obiettivo di valutare come differenti qualità di pellet di legno, in accordo con la norma EN 14961-2, e la diversa potenza termica di una moderna stufa domestica influenzino le relative emissioni prodotte.

La norma EN 14961-2 prevede una serie di proprietà per il pellet di legno con valori caratteristici per ogni classe di qualità, A1, A2 e B.

Per simulare le condizioni cui sono sottoposte le emissioni in aria ambiente, il campionamento del particolato è stato effettuato per mezzo di un tunnel di diluizione.

Per valutare e confrontare le emissioni prodotte della stufa a pellet, i dati ottenuti sono stati espressi come fattori di emissione cioè il rapporto tra la quantità di inquinante emesso e i MJ sviluppati dalla combustione.

Dallo studio emerge che il pellet di più scarsa qualità mostra emissioni maggiori di CO, NO_x, PM, ioni solubili, e la formazione di IPA con alta tossicità: questo implica un maggior impatto sulla salute dell'uomo e sull'ambiente.

Inoltre la combustione di pellet di bassa qualità di tipo B causa frequenti problemi di combustione dovuti all'alta percentuale di ceneri, portando a maggiori emissioni di prodotti da combustione incompleta (TC, IPA, PM).

La maggior potenza di funzionamento della stufa limita l'emissione di prodotti di combustione incompleta, TC, CO, PM e IPA, ma aumenta la tossicità di quest'ultimi.

ABSTRACT

This work aims to assess how different qualities of wood pellets, as defined by standard EN 14961-2, and different thermal power of a modern domestic stove affect its emissions. The standard EN 14961-2 includes a number of properties of wood pellets, with characteristic values for each class of quality, by distinguishing the classes in A1, A2 and B.

In order to simulate ambient air conditions, particulate sampling was performed using a dilution tunnel. To evaluate and compare the produced emissions of the pellet stove, obtained data were expressed as emission factors, i.e. the ratio between the amount of pollutant emitted and the MJ developed by the combustion. The study shows that poorest quality pellets exhibit greater emissions of CO, NO_x, PM, soluble ions, and lead to the formation of PAHs with high toxicity: this implies a greater impact on human health and the environment. The combustion of low quality pellets of type B causes also frequent combustion problems due to the high percentage of ash, leading to higher emissions of products of incomplete combustion (TC, IPA, PM). The highest power of the stove limits the emission of products of incomplete combustion (TC, CO, PM and IPA) but increases the toxicity of the latter.

1. SCOPO DELLA TESI

L'espansione del mercato del pellet a livello globale e l'elevata innovazione tecnologica raggiunta da stufe e caldaie a uso domestico, ha reso necessario standardizzare le caratteristiche del pellet utilizzato per ottimizzare il rendimento e l'efficienza di combustione, evitare problemi tecnici legati all'utilizzo degli impianti e ridurre gli impatti ambientali.

Nel luglio 2011 è stata introdotta la norma europea EN 14961-2 che classifica il pellet di legno per uso non industriale in tre categorie di qualità: **A1, A2 e B** secondo una serie di proprietà caratteristiche del pellet di legno con valori distintivi per ogni classe di qualità.

Nel maggio del 2014 l'ISO emana una nuova norma ISO 17225-2, che va a sostituire la EN 14961-2 e limita essenzialmente la percentuale massima di ceneri nelle diverse classi di qualità.

Lo scopo del presente lavoro è valutare l'influenza delle diverse qualità di pellet, **A1, A2, B** (in accordo con la norma EN 14961-2), sulle emissioni prodotte dalla combustione in una moderna stufa a pellet. Queste sono state misurate per ogni qualità di pellet alla minima e alla massima potenza di funzionamento della stufa, in quanto le emissioni prodotte sono fortemente influenzate dalle condizioni di funzionamento della stufa.

Per ogni qualità e potenza di funzionamento si vuole determinare l'entità e la tipologia di inquinanti presenti nelle emissioni. Oltre al monitoraggio dei principali gas emessi (CO, NO_x), saranno caratterizzate le emissioni di polveri totali, con la determinazione di: Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA); principali ioni solubili (NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻); Carbonio Totale (TC); componente organica estraibile (analisi qualitativa).

Inoltre, al fine di caratterizzare maggiormente gli impatti della combustione delle stufe a pellet, sarà determinata la quantità e la percentuale di carbonio organico (TOC) e di carbonio inorganico (IC) sul totale delle ceneri prodotte.

L'obiettivo finale è la determinazione dei fattori di emissione per i principali inquinanti emessi e un loro confronto per qualità del pellet e potenza di funzionamento della stufa, con lo scopo di fornire dati primari per valutare gli impatti sull'ambiente e sulla salute dell'uomo.

2. SISTEMI DI RISCALDAMENTO A PELLETT

2.1 SVILUPPO DELLA BIOMASSA PER RISCALDAMENTO

Negli ultimi 2 secoli, elevate quantità di gas ad effetto serra sono state rilasciate dal consumo dei combustibili fossili, elevando la concentrazione atmosferica di CO₂ dal periodo pre-industriale di 280 ppm fino ad ora a 400 ppm, causando dannosi cambiamenti climatici¹.

Essendo risorse non rinnovabili, le riserve di combustibili fossili sono limitate; con i consumi di oggi, si stima che la disponibilità di petrolio, gas naturale e carbone potrà durare al massimo 45, 60, 120 anni rispettivamente².

Oltre al problema di reperibilità, grandi problemi sono associati all'uso stesso delle riserve fossili. L'UE per frenare entro i 2°C il riscaldamento globale prodotto dal cambiamento climatico e realizzare la transizione verso un'economia competitiva a basse emissioni di carbonio, propone una tabella di marcia per prospettive d'azione fino al 2050, che consentirebbe di conseguire l'obiettivo concordato di ridurre le emissioni di gas serra dell'80-95% in relazione al 1990.

La prima tappa è fissata per il 2020, anno in cui l'UE si è prefissa tre obiettivi da conseguire:

- riduzione del 20% delle emissioni di gas a effetto serra;
- il 20% dell'energia totale deve provenire da fonti rinnovabili;
- incrementare del 20% l'efficienza energetica.

Gli obiettivi della seconda tappa sono fissati per il 2030:

- riduzione del 40% delle emissioni di gas a effetto serra;
- il 27% dell'energia totale deve provenire da fonti rinnovabili;
- incrementare del 27% l'efficienza energetica³.

La direttiva (2009/28/EC) sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili, specifica dei target nazionali per il raggiungimento della produzione minima di energia

rinnovabile, in funzione al periodo di entrata nell'UE e al potenziale di produzione di energia rinnovabile di ciascuna nazione. Esse, quindi, devono impostare le proprie politiche sulle energie rinnovabili per raggiungere i target assegnati dall'UE⁴.

Per rendere possibile il cambiamento verso un'economia a basse emissioni di carbonio l'incremento medio annuo degli investimenti pubblici e privati nei prossimi 40 anni nell'UE ammonterà a circa 270 miliardi di euro⁵.

In questo contesto, tra il 2002 e il 2012, la produzione di energia da fonti rinnovabili nell'EU-28 è quasi duplicata. Alcune tecnologie per la produzione di energia rinnovabile hanno avuto una crescita esponenziale, ad esempio il consumo di energia prodotta attraverso tecnologie solari è cresciuta del 1620% dal 2002 al 2012.

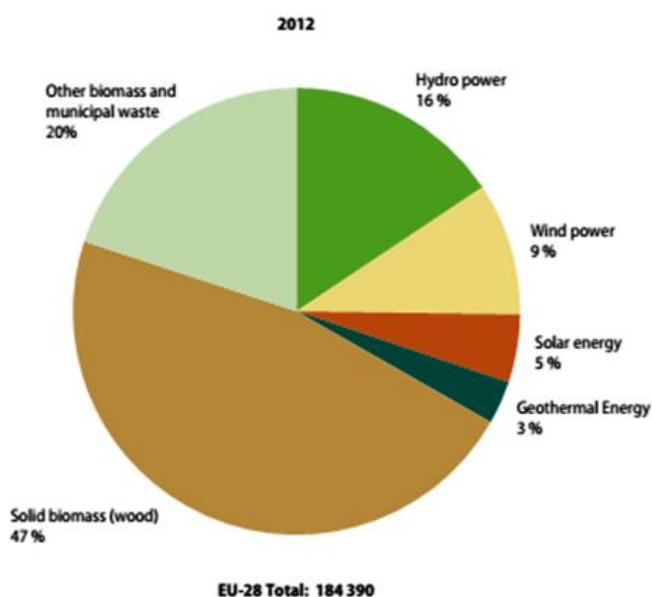


Figura 2.1. Consumo di energia rinnovabile in UE nel 2012⁶.

In generale il termine biomassa specifica ogni sostanza organica di origine vegetale o animale da cui sia possibile ottenere energia attraverso processi di tipo termochimico o biochimico. Queste sostanze sono utilizzabili come prodotti diretti o residui del settore agricolo - forestale, come sottoprodotti o scarti dell'industria agro-alimentare e come scarti della catena di distribuzione e dei consumi finali.

La crescita del consumo di biomassa legnosa come fonte energetica è dovuto a molti punti di forza, oltre che da politiche atte a favorirne l'uso:

- ha una disponibilità maggiore rispetto ai combustibili fossili ed è distribuita sul territorio di molte nazioni in modo diffuso;
- costituisce una fonte rinnovabile, se sfruttata in modo opportuno, che può garantire un sicuro contributo energetico.

- La combustione produce un'immissione (teorica) nulla di CO₂ in atmosfera: infatti a combustione completa, la quantità di CO₂ prodotta è uguale a quella che è stata immagazzinata dall'atmosfera durante la fase di crescita della biomassa; comunque i combustibili a biomassa legnosa possono essere considerati neutrali rispetto alla CO₂ solo se la velocità di consumo eguaglia quella di ricrescita⁷
- rispetto alle altre fonti rinnovabili ha il vantaggio di potere essere facilmente stoccata;
- riduzione dell'importazione di combustibili fossili;
- prezzo più contenuto rispetto ai tradizionali combustibili fossili⁸.

Il consumo di biomassa solo per la generazione di calore è incrementato da 40 Mtoe (Mega tonnellate di petrolio equivalente) nel 1997 a 51.2 Mtoe nel 2002, 61.5 Mtoe nel 2007 e 74.9 Mtoe nel 2012⁹.

Il 93% della produzione di calore da fonti rinnovabili è prodotto da biomassa solida (Figura 2.2), cioè approssimativamente il 74,6% della domanda finale di energia da biomasse. In accordo con questi dati, il 53% del consumo finale di energia da biomasse per produrre calore è utilizzato per l'uso domestico (stufe e boiler), il 31% per l'industria e solo il 2, % per i servizi; circa il 14% è impiegato per la produzione di elettricità¹⁰.

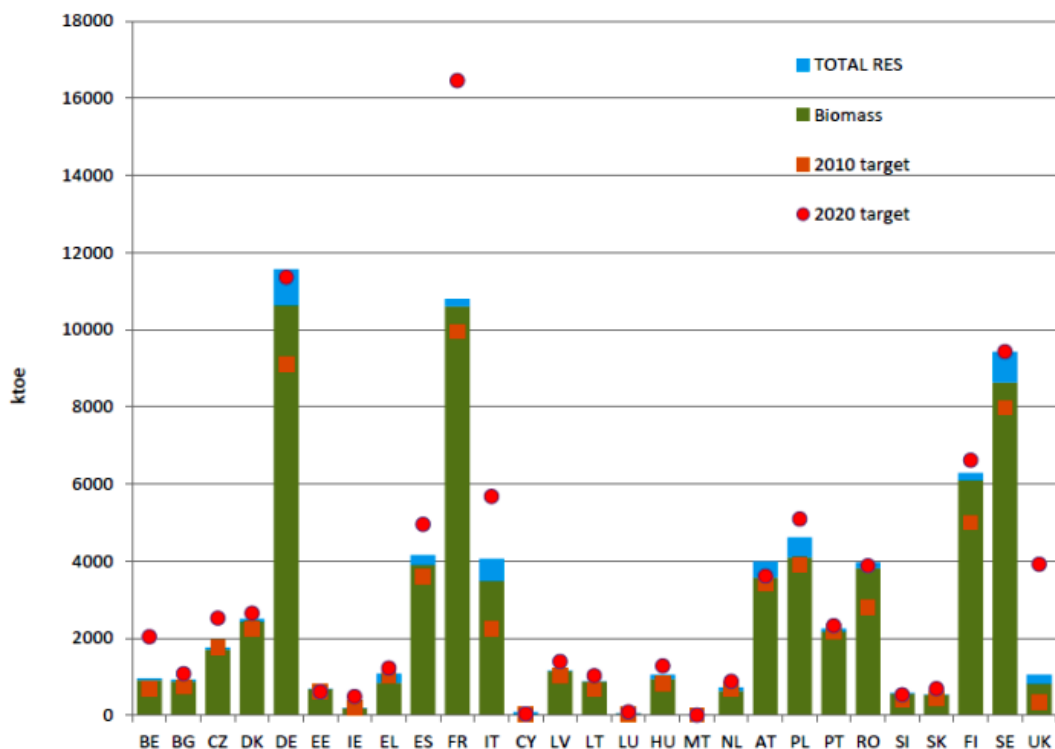


Figura 2.2. Consumo finale di biomasse per produrre calore, comparato con il totale del calore prodotto da energie rinnovabili nel 2010. Target dell'UE per la produzione di calore da biomasse nel 2010 e 2020.¹⁰

2.2 SVILUPPO DEL MERCATO DEL PELLETT

Negli ultimi 20 anni si sono sviluppate nuove tecnologie innovative come stufe e boiler automatizzati a basse emissioni alimentati a pellet; esse hanno avuto una rapida crescita in Europa soprattutto in Austria, Germania, Italia, Finlandia, Belgio e Francia.

Nel 2011 più di 1,5 milioni di stufe a pellet sono state installate in Europa; l'Italia è la nazione di spicco nel settore con oltre 1.100.000 unità vendute. Questa importante modernizzazione nei sistemi di riscaldamento ha avviato lo sviluppo di combustibili solidi di alta qualità, forniture sicure e sostenibili e processi di combustione più efficienti e più puliti. I più comuni combustibili da biomassa per la produzione di calore sono i tronchetti, i chips e i pellet di legno. Questi ultimi sono al momento la tecnologia più economica per convertire la biomassa in combustibile favorendo un rapido sviluppo di questa risorsa in Europa. Essi possono essere usati per produrre energia oppure in modo più efficiente direttamente per combustione in dispositivi residenziali o commerciali.

Il pellet di legno offre condizioni favorevoli per essere trasportato rispetto ai chips e ai tronchetti di legno: bassa percentuale di umidità, una relativa alta densità energetica (circa 17 MJ/Kg), facilità di essere mossi su vari mezzi di trasporto, semplicità di stoccaggio per lunghi periodi senza la perdita di sostanza secca. Lo sviluppo del pellet come vettore energetico è quindi collegato al commercio internazionale, per il basso costo di trasporto e la facilità di stoccaggio rispetto ad altri combustibili solidi¹¹.

Tuttora la più grande merce di scambio usata specificatamente per scopi energetici e in termini di volume di prodotto può essere paragonata al biodisel o bioetanolo¹².

Attualmente il consumo globale di pellet di legno è di 22-25 milioni di tonnellate annuali; si stima che possa aumentare nel 2020 tra le 50 e 80 milioni di tonnellate annuali. L'UE con circa 19 milioni di tonnellate di consumo conta l'85% del consumo globale di pellet¹³, è il primo mercato globale sia nella produzione sia nel consumo di pellet di legno: nel 2013 UE ha prodotto 12.2 milioni di tonnellate e per soddisfare la domanda interna ha importato da stati non membri dell'UE circa 6.4 milioni di tonnellate¹⁴ (*Figura 2.3*).

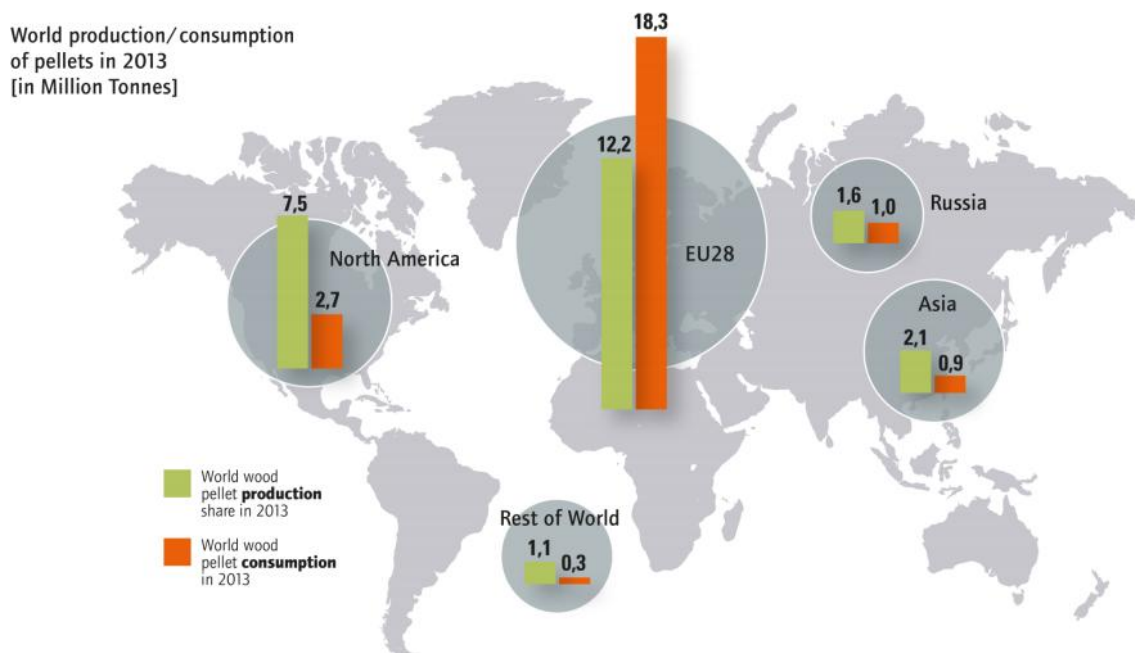


Figura 2.3. Produzione e consumo di pellet di legno nell'EU-28 nel 2013. AEBIOM 2014 ¹⁵.

Lo sviluppo dell'industria del pellet è largamente influenzata dalle caratteristiche del mercato interno e dalle politiche indirette dettate dall'UE, soprattutto riguardo l'energia e la sostenibilità, le quali si riflettono poi sulle politiche adottate da ogni stato. Il mercato interno di ogni nazione è dettato da diversi fattori come la disponibilità delle risorse, le caratteristiche geografiche e climatiche, e altri fattori economici¹⁶.

Fra le principali nazioni europee consumatrici di pellet si possono distinguere tre tipologie differenti di mercato (*Figura 2.4*):

- produzione di calore domestico su piccola scala (stufe a pellet e boiler): Italia, Germania, Austria, Norvegia.
- produzione di calore domestico su media scala: Svezia, Danimarca, Polonia.
- produzione di elettricità su grandi impianti: Belgio, Olanda, Regno Unito, Danimarca.¹⁷

European wood pellet consumption in 2013

Actual consumption [in tonnes]



Main usage: Power vs Heating

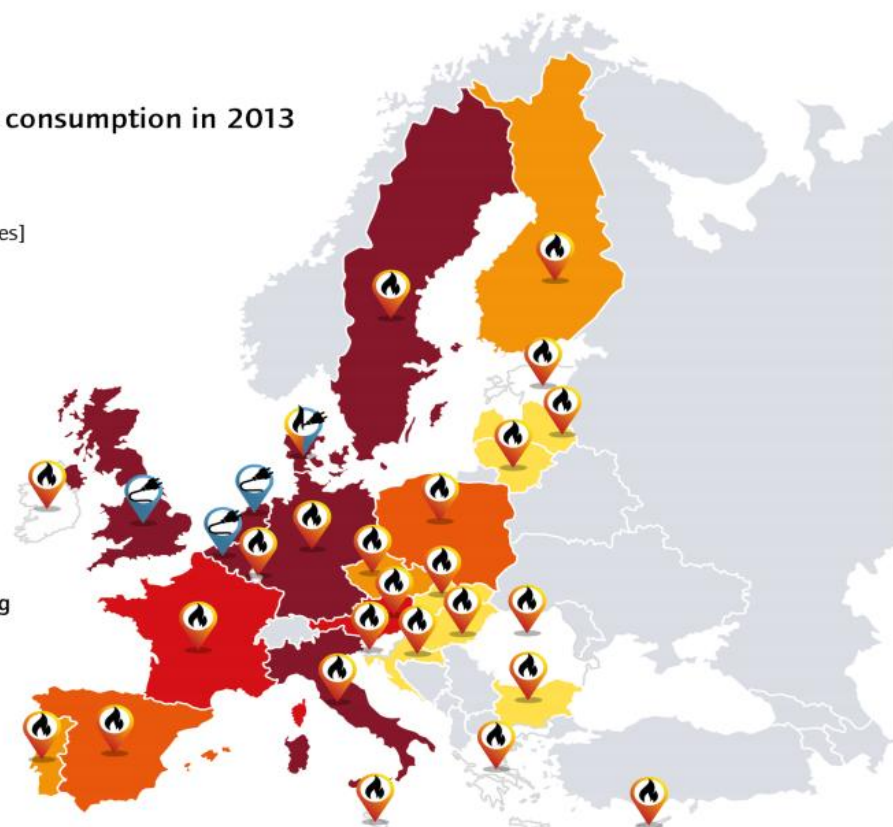


Figura 2.4. Consumi di pellet di legno in EU-28 principale uso: produzione calore o elettricità AEBIOM 2014¹⁵.

Nel settore della produzione domestica di calore su piccola scala, il motore principale che ha permesso lo sviluppo del mercato sono gli incentivi statali per l'installazione di stufe o boiler a pellet; lo scopo degli incentivi è quello di rendere il costo relativo del pellet di legno più competitivo rispetto ai combustibili fossili tradizionali.

Ad esempio in Italia, il ministero dello sviluppo economico ha emanato il D.M. del 28 dicembre 2012, conosciuto come "Conto Energia Termico"¹⁸ con lo scopo di incentivare interventi di piccole dimensioni per l'incremento dell'efficienza energetica e per la produzione di energia termica da fonti rinnovabili.

Il pellet per uso domestico è di solito pellet di alta qualità, prodotto e distribuito nel mercato interno europeo; il commercio da paesi extra UE riguarda soprattutto pellet industriale utilizzato per la produzione di energia elettrica; i principali paesi d'importazione sono Canada, Stati Uniti e Russia. Nel settore della produzione di energia da pellet, il requisito principale per essere competitivo con i combustibili tradizionali è la presenza sul territorio d'impianti per la produzione di energia da carbone; infatti in questi impianti è possibile bruciare contemporaneamente pellet e carbone, producendo energia elettrica rinnovabile senza costi di investimento iniziale¹¹.

2.3 IL PELLET DI LEGNO

Il pellet di legno è prodotto attraverso un processo industriale nel quale la materia prima è trasformata in piccoli cilindri di diametro variabile da 6 a 8 mm e lunghezza di 10-30 mm. Trucioli e segatura di segheria, sottoprodotti dell'industria del legno, al momento sono la principale materia prima per la produzione di pellet di legno; tuttavia, già negli anni scorsi sono nate coltivazioni dedicate per soddisfare la crescente domanda.¹⁹

L'elevata omogeneità delle materie prime in ingresso all'impianto è un parametro fondamentale per ottenere pellet di qualità costante.

Tipicamente, sia la segatura prodotta da scarti sia quella prodotta da coltivazioni dedicate provenienti da diverse tipi di legno vengono stoccate separatamente all'esterno dell'impianto di produzione e mescolate poco prima di iniziare il processo di pellettizzazione, al fine di ottenere un prodotto con specifiche tecniche in linea con la normativa in vigore.

I legni morbidi come abete, abete rosso e pino sono tra le più comuni materie prime legnose utilizzate.

Dopo la selezione delle materie prime, il processo di pellettizzazione si articola in diverse fasi:

- essiccazione preliminare: è necessaria affinché la materia prima raggiunga un'umidità ottimale pari al 10-14% per la successiva fase di pellettizzazione;
- raffinazione: è necessaria per garantire una migliore omogeneità granulometrica della materia prima, aumentando le proprietà leganti naturali del legno;
- condizionamento: in questa fase viene monitorata l'umidità della materia prima affinché sia compresa tra il 10 e il 14% requisito fondamentale per ottenere un'ottima durabilità del pellet. Oltre ad aggiungere dell'acqua per aumentare le capacità leganti, si possono aggiungere altri additivi naturali quali amido di mais, farina di cereali, paraffina vegetale, melassa, olio vegetale, in quantità non superiori al 2% in peso.
- pressatura: il materiale viene compresso con dei rulli conferendogli la forma cilindrica;
- raffreddamento e vagliatura: appena uscito dalla pressa il pellet raggiunge temperature di oltre 80°; esso va raffreddato il più velocemente possibile,

favorendo l'indurimento. La vagliatura è necessaria per eliminare il materiale non perfettamente pressato.²⁰

Il prodotto finito solitamente è stoccato in grandi silos di metallo o calcestruzzo (2500-3000 t) collocati all'esterno degli impianti di produzione o presso stazioni di trasporto.

Durante lo stoccaggio può avvenire una perdita di qualità dovuto principalmente a un aumento di umidità o a una biodegradazione del materiale legnoso. Proprio per garantire un'alta qualità è necessario che il pellet sia conservato in luoghi asciutti poiché un aumento dell'umidità residua influisce negativamente sul potere calorifico inferiore.²¹

Le condizioni di stoccaggio (temperatura, ventilazione, umidità) e il periodo di deposito di così grandi quantità di materiale legnoso possono portare a fenomeni di auto riscaldamento, fino a causare incendi ed esplosioni dei silos.

I due parametri chiave che controllano la velocità di dissipazione del calore prodotto sono il calore specifico e la conduttività termica.

Da uno studio²² si è visto che il calore specifico e la conduttività termica aumentano linearmente con l'incremento dell'umidità (studio condotto tra 1.4% al 9% di umidità) nel pellet portando a una dissipazione migliore del calore prodotto nel silos, mentre la densità di bulk e la dimensione del pellet influiscono poco sulle tali proprietà termiche.

Successivamente al periodo di stoccaggio il pellet può essere confezionato in piccoli sacchi, di solito da 15-25 kg, o in pacchi da 500 kg fino a 1.000 kg. Il pellet sfuso può essere trasportato direttamente al cliente finale, oppure essere soggetto a uno stoccaggio intermedio.

I vantaggi del pellet rispetto alle biomasse non trattate risiedono sia nell'alta densità del singolo pellet di circa 1.2 g/cm^3 , sia nell'alta densità di bulk di circa $600\text{--}750 \text{ kg/m}^3$; queste caratteristiche del pellet si manifestano poi nell'alto contenuto energetico per unità di volume occupato (MJ/m^3)¹⁹.

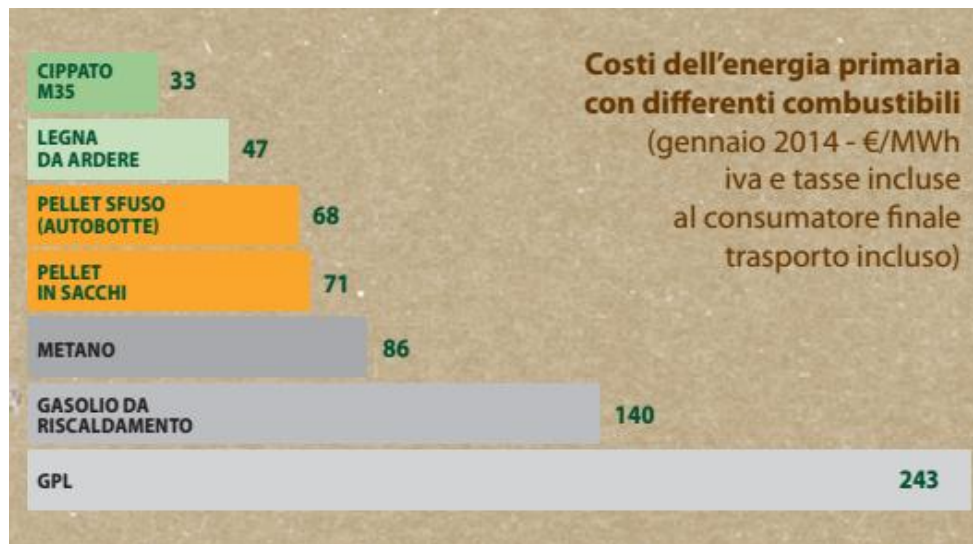


Figura 2.5-Confronto del costo dell'energia primaria (€/MWh) prodotta con combustibili legnosi e fossili (2014)²³.

Anche il costo dell'uso del pellet di legno per riscaldamento è considerevolmente più basso rispetto ai tradizionali combustibili fossili (Figura 2.5) e dei sistemi elettrici, con prezzi relativamente stabili²⁴

2.4 NORMATIVA

L'espansione del mercato del pellet a livello globale e l'elevata innovazione tecnologica raggiunta da stufe e caldaie a uso domestico, ha reso necessario standardizzare le caratteristiche del pellet utilizzato per ottimizzare il rendimento e l'efficienza di combustione, evitare problemi tecnici legati all'utilizzo degli impianti e ridurre gli impatti ambientali.

Attualmente gli standard di qualità per il pellet di legno sono sviluppati su diversi livelli: quello internazionale (ISO), quello europeo (EN) e quelli nazionali (Dinplus, Pelletgold). A sua volta all'interno dell'UE lo sviluppo di standard di qualità è impostato in diversi livelli:

- Comitato europeo per la standardizzazione (CEN).
- Governi degli stati membri UE.
- Associazione europea biomassa (AEBIOM) e Consiglio Europeo del pellet.
- Iniziative degli utilizzatori finali del pellet e aziende private individuali.

Molti paesi europei (Austria, Germania, Svezia, Italia, Francia), prima dell'introduzione di standard di qualità a livello sovranazionale, avevano già sviluppato standard per la qualità, stoccaggio, trasporto e combustione del pellet, al fine di garantire la sicurezza e la qualità del pellet e di facilitarne il commercio²⁵.

Questi standard nazionali erano differenti fra i vari paesi Europei nei requisiti di qualità fondamentali e nei loro valori limite, oltre che nel modo in cui questi standard venivano applicati²⁶.

Per omogeneizzare il mercato del pellet europeo e favorirne ulteriormente il commercio, nel luglio 2011 è stata introdotta la norma europea EN 14961-2, recepita dai governi nazionali attraverso l'UNI EN 14961-2²⁷, che classifica in pellet di legno per uso non industriale in tre categorie di qualità: A1, A2 e B.

Pellet per uso non industriale significa volto all'uso domestico, o in piccoli ambienti pubblici e industriali.

La normativa prevede una serie di proprietà caratteristiche del pellet di legno con valori caratteristici per ogni classe di qualità; molte proprietà hanno valori uguali per tutte le categorie di qualità, mentre altri essendo differenti, contraddistinguono le classi A1, A2 e B (*Tabella 2.1*).

Tabella 2.1. Specifiche tecniche per pellet di legno ad uso non industriale.

		A1	A2	B
Origine		-Legno tondo -Residui di legno non chimicamente trattati	-Alberi interi senza radici -Legno tondo -Residui di lavorazioni boschive -Corteccia (da operazioni industriali) -Residui di legno non chimicamente trattati	-Foreste, piantagioni o altro legno vergine -Residui dall'industria di trasformazione del legno -Legno proveniente da altri usi
Diametro (D) e Lunghezza (L)	<i>mm</i>	D6±1 3,15≤L≤40 D8±1 3,15≤L≤40	D 6±1 3,15≤L≤40 D 8±1 3,15≤L≤40	D 6±1 3,15≤L≤40 D 8±1 3,15≤L≤40
Umidità (M)	<i>w-% su base umida, t.q</i>	M ≤ 10	M ≤ 10	M ≤ 10
Ceneri(A)	<i>w - % sul secco</i>	A ≤ 0.7	A ≤ 1.5	A ≤ 3.0
Resistenza meccanica (DU)	<i>w - % t.q.</i>	DU ≥97.5	DU ≥97.5	DU ≥ 96.5
Polveri nel caso di trasporto sfuso (al momento del carico) o in sacchetti per uso domestico e in grandi sacchi per uso industriale (al momento dell'imballaggio o alla consegna al cliente). (F)	<i>w - % t.q.</i>	F ≤ 1.0	F ≤ 1.0	F ≤ 1.0
Additivi	<i>w - % secco</i>	≤2% definire tipo e quantità	≤2% definire tipo e quantità	≤2% definire tipo e quantità
Potere calorifico netto (NCV)	<i>MJ/kg t.q.</i>	Q16.5(16,5≤Q≤19)	Q16.3(16,3≤Q≤19)	Q16.0(6,0≤Q≤19)
Massa volumica (BD)	<i>kg/m³</i>	BD ≥600	BD ≥600	BD ≥600
Azoto	<i>w - % secco</i>	≤ 0.3	≤ 0.5	≤ 1.0
Zolfo	<i>w - % secco</i>	≤ 0.03	≤ 0.03	≤ 0.04
Cloro	<i>w - % secco</i>	≤ 0.02	≤ 0.02	≤ 0.03
Arsenico	<i>mg/kg secco</i>	≤1	≤1	≤1
Cadmio	<i>mg/kg secco</i>	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5
Cromo	<i>mg/kg secco</i>	≤ 10	≤ 10	≤ 10
Rame	<i>mg/kg secco</i>	≤ 10	≤ 10	≤ 10
Piombo	<i>mg/kg secco</i>	≤ 10	≤ 10	≤ 10
Mercurio	<i>mg/kg secco</i>	≤ 0.1	≤ 0.1	≤ 0.1
Nickel	<i>mg/kg secco</i>	≤ 10	≤ 10	≤ 10
Zinco	<i>mg/kg secco</i>	≤ 100	≤ 100	≤ 100
Punto di fusione delle ceneri	<i>°C</i>	definire le temperature di inizio deformazione, di rammollimento, di rammollimento emisferico e di fusione in condizioni ossidanti		

In generale le proprietà chimiche, fisiche e meccaniche della biomassa incidono sulla qualità del pellet in termini di utilizzo termico. Alcuni di questi parametri sono legati alle materie prime utilizzate, altri sono in funzione della gestione del processo di produzione²⁵.

La classe A1 rappresenta pellet derivato da legno vergine e da residui legnosi non trattati chimicamente e con un basso contenuto di ceneri e di azoto; pellet con un contenuto di ceneri e azoto leggermente superiori rientrano nella categoria A2. In queste categorie sono permessi solo pellet derivati da legni o residui legnosi non trattati chimicamente.

Nella classe B sono permessi anche residui e sottoprodotti di legni industriali sottoposti a trattamenti chimici e legni usati. In tutte le categorie comunque sono permessi valori molto restrittivi per il contenuto di metalli pesanti.

Per garantire che il pellet di legna per uso non industriale rispetti le qualità richieste dalla norma EN 14961-2, nel 2012 è stata emanata la norma EN 15234-2²⁸ in cui sono descritte le procedure da attuare per un controllo e un'assicurazione di qualità in tutte le fasi della catena di consegna, dalla vendita delle materie prime fino alla distribuzione all'utilizzatore finale.

Nel maggio del 2014 l'ISO emana una nuova norma ISO 17225-2²⁹ recepita dai governi nazionali attraverso la UNI EN ISO 17225-2 che va a sostituire la EN 14961-2.

La ISO 17225-2 supporta l'uso di pellet di qualità sia per il settore residenziale sia nel settore industriale finalizzato alla produzione di energia elettrica.

La norma chiarisce i presupposti per cui è essenziale utilizzare pellet di alta qualità per il settore non industriale:

- Gli impianti su piccola scala (stufe, boiler) non sono attrezzati nella maggior parte dei casi con sistemi di monitoraggio e pulizia dei gas combusti;
- Gli impianti non sono gestiti da tecnici;
- Gli impianti sono spesso posti in quartieri residenziali.

Confrontando i valori dei parametri della norma ISO 17225-2-2 emerge chiaramente che i valori modificati rispetto alla norma precedente sono quelli relativi al contenuto di ceneri, zolfo e il potere calorifico netto riportati in *Tabella 2.2*.

Tabella 2.2. Valori dei parametri modificati della norma ISO 17225-2 -2 rispetto alla norma UNI EN 14961-2.

Ceneri(A)	<i>w</i> - % sul secco	$A \leq 0.7$	$A \leq 1.2$	$A \leq 2.0$
Potere calorifico netto (NCV)	<i>MJ/kg</i>	$Q_{16.5} \ 16,5 \leq Q$	$Q_{16.5} \ 16,5 \leq Q$	$Q_{16.5} \ 16,5 \leq Q$
Zolfo	<i>w</i> - % <i>secco</i>	≤ 0.04	≤ 0.05	≤ 0.05

La concentrazione di zolfo permessa è stata alzata dello 0,01 % in tutte le classi, il potere calorifico netto non è più definito tramite un intervallo di valori ma solo attraverso un valore minimo, mentre è stato diminuito il massimo contenuto di ceneri per la qualità A2 e B rispettivamente dall'1,5% all'1,2% e dal 3,0% al 2,0%.

La modifica più rilevante è relativa quindi al contenuto di ceneri.

Le ceneri costituiscono il residuo minerale della combustione completa della biomassa; sono composte da Cl, S, elementi maggiori (Al, Si, K, Na, Ca, Mg, Fe, P, Ti) ed elementi minori (As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Se, Te, V, Zn) i quali influenzano direttamente l'aerosol e le ceneri volatili durante il processo di combustione³⁰.

Le caratteristiche finali delle ceneri di legna dopo la combustione dipendono da molti fattori: specie e parte della pianta (corteccia, foglie, legno vergine, ecc), tipo di scarti utilizzati (segatura, residui di polpa di legno, ecc), il tipo di suolo e clima in cui crescono le piante³¹.

Le problematiche della combustione del pellet di legna nel settore residenziale sono principalmente due:

- le emissioni dannose generate dalla combustione del pellet;
- danneggiamento delle stufe o boiler a pellet (corrosione, depositi di scorie, incrostazioni vetrose, ecc)²⁶.

Da studi in letteratura^{32;25;33;34;35;36} si evince che entrambe le problematiche sono correlate con la qualità del pellet di legna.

Fra tutti i parametri che determinano la qualità, dai dati in letteratura il contenuto e la composizione chimica delle ceneri sono i parametri che influenzano maggiormente la qualità della combustione; da combustione di scarsa qualità ne deriva un aumento

dell'emissione di particolato e di prodotti da combustione incompleta e il danneggiamento degli impianti domestici a pellet.

In particolare in uno studio³² le emissioni di particolato e di prodotti volatili prodotti dalla combustione di 5 diversi pellet, con una diversa percentuale di ceneri, sono state analizzate. E' stato osservato che il diverso contenuto di ceneri nel pellet influenza le condizioni di combustione. In generale tutti i valori delle emissioni analizzate, PM1, CO, VOC, OC e EC nelle PM1, prodotti da una combustione incompleta, crescono con l'aumentare del contenuto di ceneri nel pellet (Figure 2.6, 2.7). L'aumento delle PM1 è causato sia dall'aumento delle ceneri volatili (materiale inorganico) sia dalla combustione incompleta (carbonio organico ed elementare); dai dati si deduce che la concentrazione di PM1 all'uscita della canna fumaria mostra una correlazione lineare sia con la cenere totale sia con la somma di K, Na, Cl, e S presenti nel pellet.

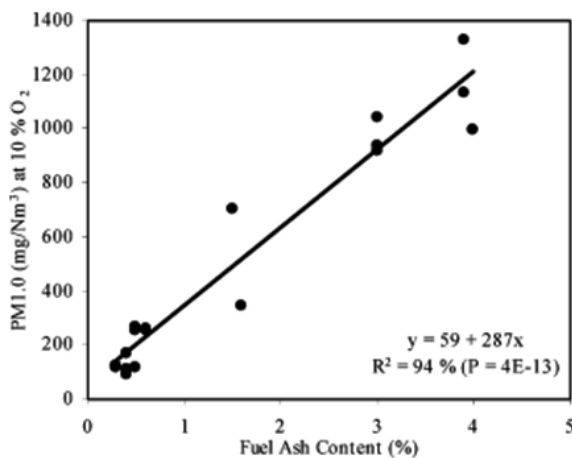


Figura 2.6 Concentrazione totale di PM1 in funzione del contenuto di ceneri totale³².

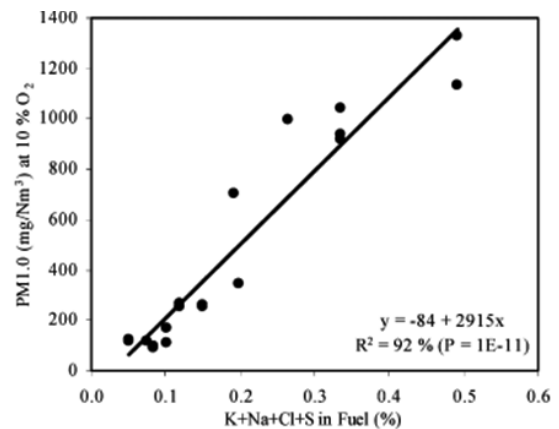


Figura 2.7. Concentrazione totale di PM1 in funzione di K,Na,Cl,S³².

La composizione chimica delle ceneri risulta molto rilevante nella produzione di scorie e incrostazioni vetrose e nella corrosione degli impianti domestici.

Uno studio del politecnico delle Marche³³ ha concluso che i pellet di qualità A1 e A2 mostrano anche una bassa concentrazione di zolfo, cloro e potassio, elementi maggiormente responsabili del cattivo funzionamento e danneggiamento dei dispositivi a pellet.

Cloro e zolfo vaporizzano quasi totalmente formando vari composti inorganici. Il cloro aumenta la volatilità dei metalli e metalli alcalini e di conseguenza porta a un loro

arricchimento nelle ceneri volatili diminuendo la qualità della combustione, mentre lo zolfo forma composti meno volatili.

In particolare il potassio essendo molto concentrato nelle biomasse legnose e relativamente volatile, forma cloruri, idrossidi, e solfati (KCl, KOH, K_2SO_4), i quali hanno un ruolo chiave nel meccanismo di corrosione, mentre la formazione di carbonati (K_2CO_3) si accumulano nelle ceneri pesanti essendo meno volatili.

Il sodio ha un comportamento simile al potassio ma essendo meno concentrato nella biomassa ha meno rilevanza (NaCl, Na_2SO_4 , NaOH, Na_2CO_3).

Anche il magnesio e il calcio oltre a formare i rispettivi ossidi (MgO, CaO) formano cloruri, idrossidi e solfati, meno volatili di quelli di potassio e presenti soprattutto nelle ceneri pesanti.

Il potassio combinato col silicio porta alla formazione di silicati aventi un basso punto di fusione portando a una diminuzione del punto di fusione delle ceneri con possibili problemi di incrostazioni vetrose negli impianti.³⁷

La resistenza meccanica è un'altra caratteristica importante per il pellet di qualità.

Infatti, lo stoccaggio e il trasporto possono causare la formazione di polveri e particelle fini, le quali possono interferire con i controlli automatici degli impianti e interrompere alimentazione automatica di combustibile. Inoltre le particelle fini bruciando più velocemente generano temperature locali maggiori che possono causare la fusione delle ceneri^{37;25;25}.

L'umidità, oltre a far diminuire il potere calorifico inferiore, influenza le emissioni in modo negativo; diversi studi^{38;39} hanno trovato una correlazione lineare tra umidità del combustibile e massa di PM2.5 emessa.

2.5 CERTIFICAZIONE

L'obiettivo chiave del sistema di certificazione per il pellet è di garantire la fornitura rispettando i parametri degli standard in vigore.

Un sistema di certificazione di qualità Europeo, è decisivo per semplificare il lavoro ai produttori di pellet e aumentare la fiducia nei consumatori, migliorando l'affidabilità delle consegne e limitando i picchi dei prezzi.



Figura 2.8. Logo Enplus. Garantisce la conformità del pellet con gli standard europei

Esistono diversi sistemi di certificazione volontari in Europa; il sistema ENplus (Figura 2.8) è il più innovativo poiché copre non solo la qualità del pellet ma anche tutti i passaggi nella catena di consegna, cioè combina gli aspetti degli standard EN14961-2 e EN 15234-2 in un unico sistema di certificazione.

Le classi ENplus-A1, ENplus-A2 e EN-B definiscono le tre categorie di qualità del pellet, in accordo con EN 14961-2 e in più garantiscono che la produzione, il trasporto e lo stoccaggio siano in accordo con lo standard EN 15234-2.

La certificazione ENplus è gestita direttamente dalle associazioni rappresentanti gli interessi del settore del pellet nel proprio paese, riunite nell'European Pellet Council creato all'interno di AEBIOM, proprietario della licenza per il marchio ENplus.

Il funzionamento dell'intero sistema adottato a livello dei singoli paesi sarà certificato da un ente terzo accreditato, in Italia ENAMA.

Prima dell'introduzione del sistema di certificazione Enplus, a livello nazionale erano presenti altri sistemi di certificazione, di cui alcuni sono ancora in vigore ed altri stanno progressivamente perdendo di importanza.

In Germania, ad esempio, il sistema "DINplus" certificato da DINCertco è ancora in uso; esso ha comunque dovuto uniformare con lo standard di EN 14961-2 ma non copre l'assicurazione di qualità e trasporto in tutta la filiera di consegna.

In Italia, oltre al sistema Enplus, AIEL (associazione italiana energie agroforestali) ha introdotto “Pellet Gold”, un sistema di attestazione volontario che monitora la qualità del pellet dal 2006(Figura 2.9).

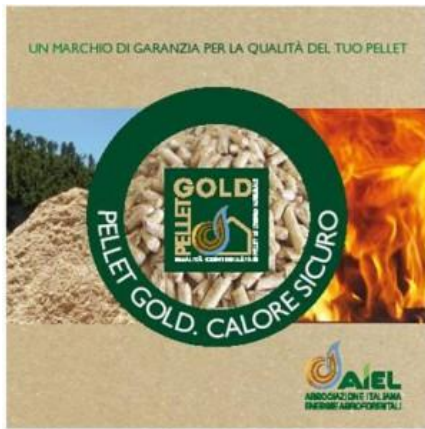


Figura 2.9. Logo “Pellet Gold”

Nel 2011 si è evoluto per adattarsi agli standard Europei.

Pellet Gold prevede anche l’analisi del contenuto di formaldeide e la radioattività.

L’azienda interessata per ottenere la certificazione deve presentare domanda, notificando che si atterrà accuratamente al regolamento.

Ogni anno i produttori di pellet dovranno sottoporsi a un esigente controllo da parte di un organismo di ispezione accreditato, nel corso del quale saranno

analizzati il processo produttivo, la materia prima impiegata e le misure adottate nel sistema intero di gestione qualità. L’ispettore avrà il compito di prelevare dei campioni di pellet da sottoporre alle analisi presso un laboratorio accreditato⁴⁰.

3. COMBUSTIONE DELLA BIOMASSA SOLIDA

3.1 EFFICIENZA DELLE MODERNE STUFE A PELLETT

Attualmente la combustione di legno per uso domestico è considerata una delle maggiori fonti di emissione di inquinanti in aria ambiente in particolare riguardo agli effetti nocivi sulla salute dei composti organici volatili (VOC) con particolare attenzione agli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e del particolato (PM)^{41;42}.

Mentre negli impianti di media e grande dimensione il processo di combustione della biomassa avviene in maniera controllata e con l'uso di tecnologie di depurazione dei fumi, i piccoli impianti domestici sono soggetti molto spesso a emissioni del tutto incontrollate.

Le stufe a pellet più moderne hanno raggiunto oggi elevati livelli di efficienza di combustione superiori al 90% grazie a tecnologie che puntano a eliminare le condizioni di combustione incompleta e a ridurre gli ossidi di azoto. Un altro punto di forza delle moderne stufe a pellet risiede nell'alimentazione automatica del biocombustibile che limita le fasi iniziali di accensione e il funzionamento a basso carico; queste fasi sono particolarmente critiche per l'emissione di sostanze incombuste, a causa della bassa temperatura nella camera di combustione. Negli impianti moderni un notevole aumento di efficienza di combustione si ottiene attraverso l'immissione di aria primaria nel letto di combustione e secondaria nella camera di combustione; in questo modo l'aria primaria regola la velocità di combustione in fase eterogenea (pirolisi) mentre l'aria secondaria serve per ossidare i composti volatili prodotti. La combustione secondaria avendo luogo in fase omogenea gassosa grazie a un'ottima turbolenza tra combustibile e comburente facilita l'ossidazione completa^{41;42;43}.

Tuttavia anche nelle stufe a pellet più moderne e più efficienti si hanno emissioni in atmosfera nettamente superiori a quelle del gas naturale e del gasolio, sia per le polveri fini (PM₁₀ e PM_{2,5}) sia per i composti organici volatili non metanici (COVNM) oltre che per il monossido di carbonio (CO)⁴⁴.

La biomassa ha una rilevanza notevole anche per le emissioni di idrocarburi policiclici aromatici (IPA); infatti la combustione a bassa temperatura, tipica dei biocombustibili, è legata ad emissioni molto alte di IPA, anche 100 volte superiore a quelle di una caldaia ad olio combustibile⁴⁵.

Per la combustione del legno, l'analisi del ciclo di vita (life cycle assessment LCA) indica che il 38,6% dell'impatto ambientale di moderne e automatiche stufe è attribuito agli NO_x, il 36,5% al PM₁₀, il 2% alla CO₂ e il 22,9% ad altri inquinanti (SO_x, NH₃, CH₄, NMVOC).

Di seguito è riportato uno studio LCA⁴⁶ con il metodo dell'indicatore ecologico (eco-indicator) che permette una comparazione della filiera energetica tenendo conto sia della CO₂ emessa come fattore principale del cambiamento climatico, sia dell'inquinamento atmosferico di aria, acqua e suolo. In Figura 3.1 sono comparati gli LCA (eco-indicator) per la produzione di calore residenziale mediante combustibili legnosi (Log, chips, pellet), gas naturale e combustibili fossili leggeri. La differenza tra valutazione alta (high) e bassa o standard (low) deriva dall'effetto serra provocato dall'emissione di CO₂ prodotta dai combustibili fossili. Dallo studio si nota che l'impatto ambientale dei combustibili legnosi è maggiore degli altri due combustibili fossili per una valutazione standard (low) dell'effetto serra, cioè non tenendo conto dell'effetto serra provocato dall'emissione di CO₂ da combustibili fossili. Il maggior effetto serra derivante dal ciclo di vita dei combustibili fossili è il risultato di un maggior impatto di CO₂, rispetto ai combustibili legnosi (Figura. 3.1).

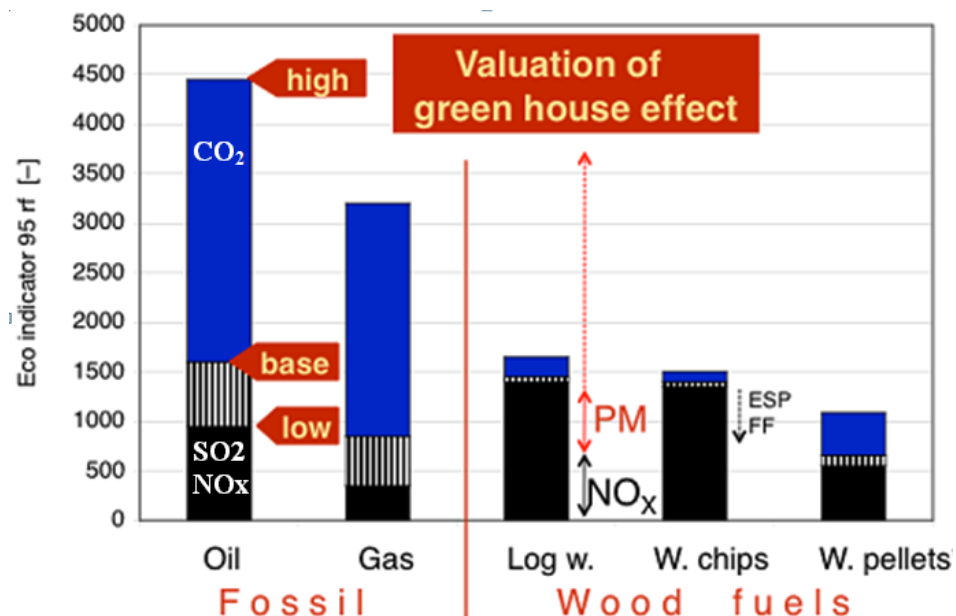


Figura 3.1 Environmental impact points (EIP) per differenti valutazioni di effetto serra⁴⁶.

Comunque una variazione globale di uno specifico parametro (ad es. l'efficienza dell'impianto o la distanza di trasporto del combustibile), è molto spesso non disponibile negli studi LCA⁴⁶.

La combustione del legno può essere definita a basso impatto ambientale solo nel caso di basse emissioni in aria ambiente: infatti una cattiva combustione può portare a maggiori emissioni di PM (fino a 10 volte maggiori quelle riportate in questo studio LCA), maggiori emissioni di composti organici, compreso metano, e più importanti emissioni di carbonio elementare.

In particolare metano e carbonio elementare sono composti con un alto potenziale di riscaldamento globale, (molto maggiore della CO₂) i quali emessi in ingenti quantità possono portare ad un effetto serra maggiore dei combustibili fossili trattati nello studio⁴².

3.2 MECCANISMO DI COMBUSTIONE

Nella reazione di combustione l'energia chimica immagazzinata nel combustibile viene convertita in energia termica mediante ossidazione; esso è un processo complesso che consiste in una serie di reazioni consecutive eterogenee ed omogenee.

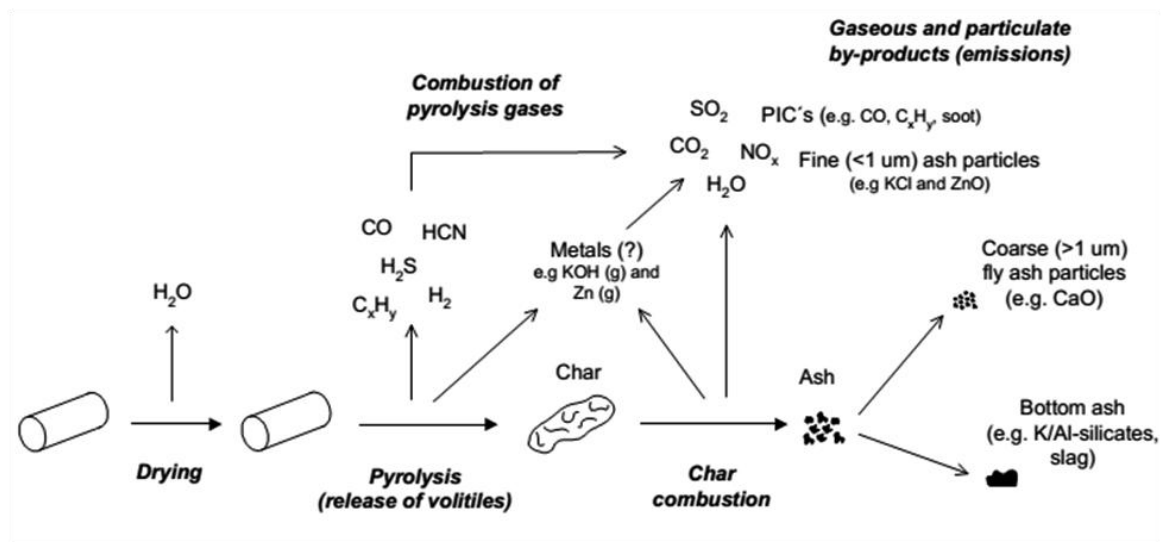


Figura 3.2. Combustione della biomassa solida, processo semplificato⁴⁷.

Il processo come mostrato in *Figura 3.2* può essere descritto suddividendo le diverse fasi che si verificano con il progressivo aumento della temperatura del combustibile:

- **Essiccazione:** la biomassa si riscalda e perde umidità ($T < 100$ °C) con conseguente riduzione della massa iniziale. L'evaporazione è una reazione endotermica e utilizza parte del calore generato dalla combustione influenzando la temperatura e la stabilità della fiamma. In questa fase sono rilasciati anche alcuni composti molto volatili presenti nella biomassa.
- **Volatilizzazione/pirolisi:** i costituenti della biomassa (cellulosa, emicellulosa, lignina, resine, ecc.) iniziano a decomporsi rilasciando una serie di composti volatili (tar e gas infiammabili) che costituiscono 80-85% in peso del combustibile; la temperatura aumenta fino a circa 160 – 250 °C.
- **Combustione in fase gas:** i composti gassosi infiammabili prodotti dalla pirolisi sono ossidati generando una fiamma a diffusione intorno alla particella del

combustibile. La combustione dei composti volatili produce il calore necessario per formare altri composti volatili; è lo stadio chiave nella formazione di VOC, tars, PAH e carbonio elementare.

- Combustione del char: la produzione di idrocarburi gassosi si riduce progressivamente fino ad esaurirsi, lasciando un residuo solido carbonioso chiamato char; questo viene lentamente ossidato attraverso una combustione in fase solida. Il char rappresenta circa il 10-30% della massa totale del biocombustibile e la sua combustione origina diversi inquinanti specialmente composti azotati e molte specie inorganiche⁴⁸.

Le diverse fasi del processo possono avvenire simultaneamente in diverse zone della camera di combustione dato che il tempo impiegato per ogni stadio del processo dipende dalla dimensione del combustibile, dalle sue caratteristiche, dalla temperatura e dalle condizioni di reazione; perciò diminuendo la dimensione del combustibile si velocizzano tutte le fasi del processo di combustione, un punto di forza per pellet e cippato.

Per una combustione completa della frazione organica della biomassa sono necessari alcuni requisiti essenziali⁴⁷:

- La quantità di aria comburente (λ) deve consentire la completa ossidazione del combustibile; dato il diverso stato fisico del combustibile (solido) dal comburente (gassoso) si lavora di solito con un eccesso di aria;
- la temperatura del processo deve essere tale da sostenere le reazioni chimiche con una certa velocità;
- il tempo di permanenza alle elevate temperature deve essere sufficiente per far avvenire un'ottimale scambio termico e ossidazione;
- una sufficiente turbolenza deve evitare zone locali con deficienza di ossigeno.

Nei sistemi di riscaldamento domestico questi requisiti non riescono a essere soddisfatti del tutto, e l'ottimizzazione di questi parametri contribuisce alla diminuzione di inquinanti prodotti dalla combustione incompleta. Gli apparecchi ad alimentazione automatica (a pellet o cippato di legno) sono al momento quelli che riescono ad ottenere le minori emissioni di composti incombusti grazie a sistemi che regolano automaticamente diversi parametri⁴³.

3.3 PRODOTTI DA COMBUSTIONE COMPLETA

Nella combustione completa, C, H e O presenti nel combustibile si ossidano totalmente a CO_2 e H_2O . Il vapore acqueo prodotto deriva sia dalla semplice evaporazione dell'umidità dal combustibile che dalla reazione di ossidazione della biomassa.

I combustibili legnosi contengono anche, azoto (N), Zolfo (S) e ceneri inorganiche.

L'azoto contenuto nel combustibile si ossida in principio a monossido di azoto (NO) per circa il 90 %, successivamente è convertito a diossido di azoto (NO_2) in atmosfera.

Il destino principale dello zolfo nel combustibile è l'ossidazione a SO_2 , una frazione consistente rimane nelle ceneri pesanti e una parte minore viene emessa principalmente sotto forma di sale (K_2SO_4) con il particolato fine inorganico.

La parte inorganica della biomassa porta allo sviluppo di ceneri.

Queste in relazione alla volatilità delle specie prodotte si dividono in una parte pesante (bottom ash), ed una leggera (fly-ash).

Le ceneri leggere sono formate da due frazioni:

- particelle grossolane (coarse fly-ash) con diametri superiori ad $1 \mu\text{m}$, sono costituite particelle con bassa volatilità provenienti dal letto di combustione trascinate dalla turbolenza dei fumi.
- particelle fini (fine fly-ash) con diametri inferiori ad $1 \mu\text{m}$, sono formate maggiormente da sali quali cloruri e solfati di sodio e potassio, derivanti dalla volatilizzazione di una parte della frazione inorganica^{47;48;42;43}.

3.4 PRODOTTI DA COMBUSTIONE INCOMPLETA

Le combustioni complete sono possibili solo idealmente, specialmente se il combustibile è solido. La combustione incompleta del materiale organico genera diverse sostanze inquinanti, elencate nei paragrafi seguenti.

3.4.1 MONOSSIDO DI CARBONIO (CO)

Il CO rappresenta uno degli intermedi del processo di ossidazione del carbonio a CO₂, utilizzato come indicatore per stimare la qualità della combustione.

E' un gas tossico e infiammabile.

3.4.2 COMPOSTI ORGANICI VOLATILI

Dopo aver rilasciato l'umidità, la biomassa legnosa raggiunge la temperatura di pirolisi (160-250°C), e inizia a decomporsi formando un'ampia varietà di composti organici che se non ossidati completamente, vengono emessi con i fumi di combustione.

I composti organici volatili (COV) sono definiti molto spesso in relazione al loro punto di ebollizione, poiché generalmente minore è il punto di ebollizione maggiore è la volatilità di un composto. Per esempio per l'Unione Europea rientrano nella categoria COV tutti i composti avente punto di ebollizione minore o uguale a 250°C misurati alla pressione atmosferica standard di 101,3 kPa⁴⁹.

L'organizzazione mondiale per la sanità (WHO) classifica i COV in tre categorie in base al punto di ebollizione⁵⁰ (Tabella 3.1).

Tabella 3.1 Classificazione dei COV in base al punto di ebollizione secondo WHO⁵⁰

Descrizione	Abbreviazione	Intervallo punto di ebollizione (°C)
Composti organici molto volatili (gas)	VVOC (very volatile organic compounds)	Da <0 a 50-100
Composti organici volatili	VOC (volatile organic compounds)	Da 50-100 a 240-260
Composti organici semi-volatili	SVOC(semi volatile organic compounds)	Da 240-260 a 380-400

In funzione della temperatura dei fumi di combustione e alla tensione di vapore dei composti organici essi tendono a condensare o adsorbirsi sul particolato presente o in maniera minore a formare nuove particelle per nucleazione⁴³.

La tipologia di composti organici emessi, oltre ad essere correlata alla qualità della combustione, dipende molto dalla tipologia di legno utilizzato; infatti differenti specie di alberi sviluppano differenti tipologie di legno durante la crescita⁵¹.

Il legno è infatti un composito naturale formato da tre biopolimeri principali, cellulosa, emicellulosa e lignina, i quali creano la struttura portante della pianta. Altri importanti composti organici presenti nel legno sono:

- gli estrattivi cioè sostanze esterne alla parete cellulare definiti così in quanto possono essere estratti dal legno con solventi polari o apolari.
- idrocarburi alifatici: alcani, alcheni, alchini, grassi, cere, oli, terpeni;
- acidi resinosi: zuccheri, fitosteroli, trigliceridi, lignani, terpeni, diterpeni;
- Idrocarburi alifatici ossigenati: acidi organici, esteri, eteri, aldeidi, alcoli;
- Idrocarburi aromatici ossigenati: flavonoidi, tannini, saponine⁵².

Durante la combustione del legno, la temperatura di degradazione della cellulosa è tra i 240-350°C, dell'emicellulosa tra i 200-260 °C, e la lignina tra i 280-500°C.

Molti studi ^{53;54;55;56;57;58;59;60;61;62;63} rilevano determinate classi di composti chimici identificate nel particolato durante la combustione del legno di numerose specie di piante.

Queste classi di composti derivano da modificazioni strutturali nel corso della combustione, ad esempio ossigenazione, deidratazione, decarbossilazione o in minor misura possono venir emesse senza alterazioni strutturali.

Le principali categorie di composti emessi sono le seguenti:

- n-alcani, n-alcheni, n-acidi alcanici, n-acidi alchenici, n-alcanoli, n-alcanoati;
- metossifenoli;
- monosaccaridi;
- fitosteroli, terpeni, diterpeni, lignani;
- Idrocarburi policiclici aromatici (PAHs).

Molti di questi composti, e in particolare quelli prodotti da cellulosa, emicellulosa e lignina, sono usati come biomarker per studi sul trasporto e il destino delle emissioni di particolato da combustione di biomasse.

3.4.2.1 COMBUSTIONE DELLA CELLULOSA ED EMICELLULOSA

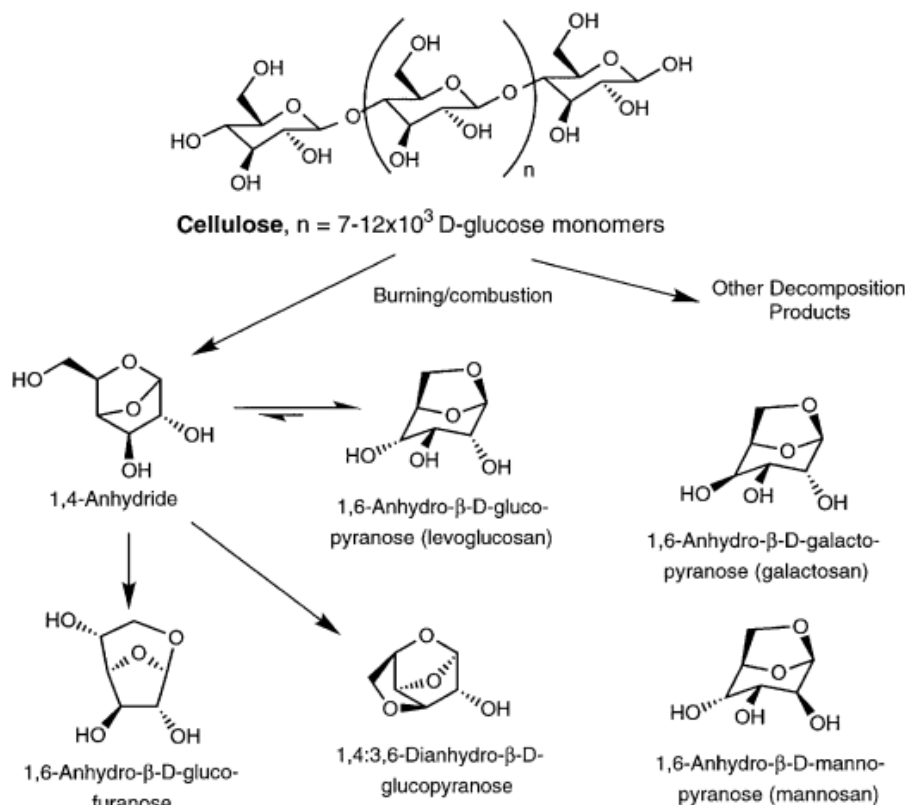


Figura 3.3- Meccanismo di formazione levoglucosano⁵².

La decomposizione della cellulosa a temperature $<300^{\circ}\text{C}$, comporta la depolimerizzazione, la perdita di molecole d'acqua, la frammentazione e l'ossidazione fino a formare coke. A temperature $> 300^{\circ}\text{C}$ avviene la scissione dei legami tramite reazioni di transglicosilazione e di disproporzionamento portando alla formazione di zuccheri anidri e prodotti volatili (Figura 3.3).

Dalla decomposizione termica dell'emicellulosa derivano, invece, gli isomeri del levoglucosano, mannosano e galattosano. Essendo prodotti esclusivamente a temperature maggiori di 300°C e mostrando stabilità in atmosfera di 8-10 giorni il levoglucosano, mannosano e galattosano sono biomarker specifici della combustione di biomasse.

Diverse tipologie di legno possono contenere diverse percentuali di cellulosa ed emicellulosa, influenzando la concentrazione nelle emissioni prodotte^{63;52}.

3.4.2.2 COMBUSTIONE DELLA LIGNINA.

Con il termine lignina si indica uno dei principali tipi di polimeri fenolici che si ritrova come costituente più o meno abbondante delle pareti cellulari di tutte le piante vascolari. E' un eteropolimero aromatico tridimensionale, altamente ramificato e amorfo, con peso molecolare compreso tra 4.000 e 12.000 uma; si forma per deidrogenazione enzimatica degli alcoli p-cumarilico, coniferilico e sinapilico.

La biosintesi avviene tramite l'azione dell'enzima lignina-perossidasi e del perossido d'idrogeno prodotto di continuo in piccole quantità dai vegetali.

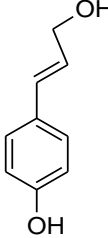
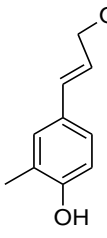
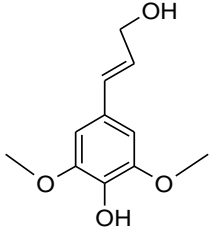
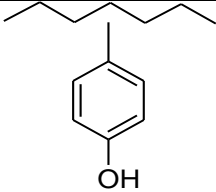
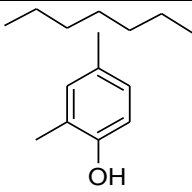
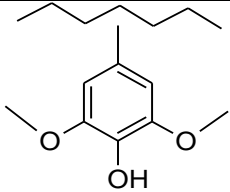
L'enzima ossida gli alcoli fenilpropanoici che si trasformano nei corrispondenti radicali fenossilici, i quali copolimerizzano con una reazione a catena formando la lignina.

La proporzione di questi tre biomonomeri varia considerevolmente tra le varie classi di piante.

La lignina di specie con legni duri (angiosperme) è ricca di strutture tipo-sinapilico (p-siringile), legni morbidi (gimnosperme) di strutture tipo-coniferilico (p-guaicile) rispetto a quelle sinapiliche, mentre erbe e graminacee hanno un'alta proporzione di strutture cumariliche (p-idrossifenolo).

I prodotti di ossidazione o pirolisi della lignina sono classificati come specie cumariliche, vanilliniche o siringoliche derivanti rispettivamente dall'alcol cumarilico, coniferilico e siringolico (Tabella 3.2).

Tabella 3.2. Alcol precursori della lignina e costituenti della lignina^{53;58}.

	Graminacee (piante erbacee)	Gimnosperme (legni morbidi)	Angiosperme (legni duri)
Precursori della lignina	 alcol p-cumarilico	 alcol p-coniferilico	 alcol p-sinapilico
Costituenti della lignina	 p-idrossifenile	 p-guaicile	 p-siringile

La combustione del legno porta alla formazione di molecole derivanti dalla rottura dei legami della lignina, quali: fenoli, aldeidi, chetoni, acidi e alcoli.

Generalmente la rottura dei legami della lignina avviene nella parte alifatica del polimero mentre la parte aromatica (anello fenilico) è meno soggetto ad alterazioni essendo più stabile; difatti i prodotti di combustione mostrano di solito la ritenzione dei sostituenti originali (OH, OCH₃) (Figura 3.4).

Lignin burning tracers:

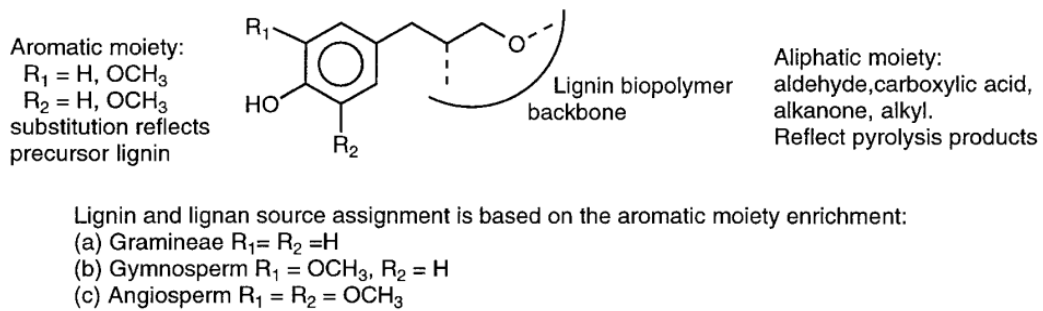


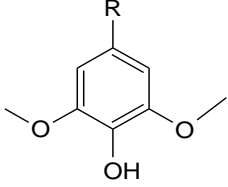
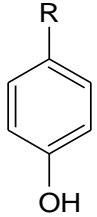
Figura 3.4. Molecole derivanti dalla combustione della lignina⁵³.

Molti di questi composti sono stati identificati nel particolato prodotto da stufe a legna e sono stati proposti come traccianti delle emissioni da biomassa^{64;53}, ma essendo poco stabili in atmosfera non si riescono a determinare su elevate distanze dal punto di emissione.

La lignina di differenti tipologie di legno, essendo costituita in rapporti diversi dagli alcoli precursori, influenza la quantità relativa di metossifenoli simili presenti (cioè con gli stessi sostituenti sull'anello aromatico) nei fumi (Tabella 3.3).

Tabella 3.3. Metossifenoli simili: guaiacoli e siringoli derivati^{53;58}.

Tipo guaiacolo	<p>Guaiacolo</p>	$R = H, CH_3, CH_2CH_3, COOH, CHO, COCH_3, CH_2COCH_3,$ vinile, allile.
-----------------------	------------------	--

<p>Tipo siringolo</p>	 <p>R= H, CH₃, CH₂CH₃, COOH, CHO, COCH₃, CH₂COCH₃, vinile, allile.</p> <p>Siringolo</p>
<p>Tipo fenolo</p>	 <p>R= H, CH₃, CH₂CH₃, COOH, CHO, COCH₃, CH₂COCH₃, vinile, allile.</p> <p>Fenolo</p>

La presenza di singoli composti (guaiacoli, siringoli o fenoli) non può costituire un unico tracciante per identificare la specie di biomassa che è stata bruciata poiché gli stessi composti sono prodotti da diversi legni; invece le proporzioni relative di questi tipi di composti formati possono essere usati per determinare la natura del combustibile legnoso utilizzato.

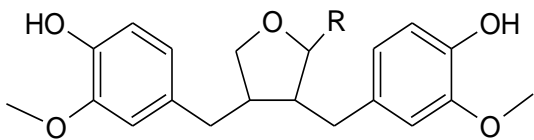
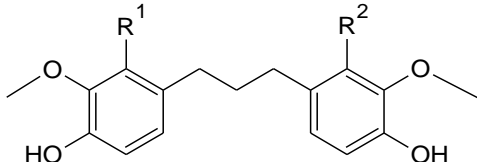
3.4.2.3 ALTRI COMPOSTI ORGANICI

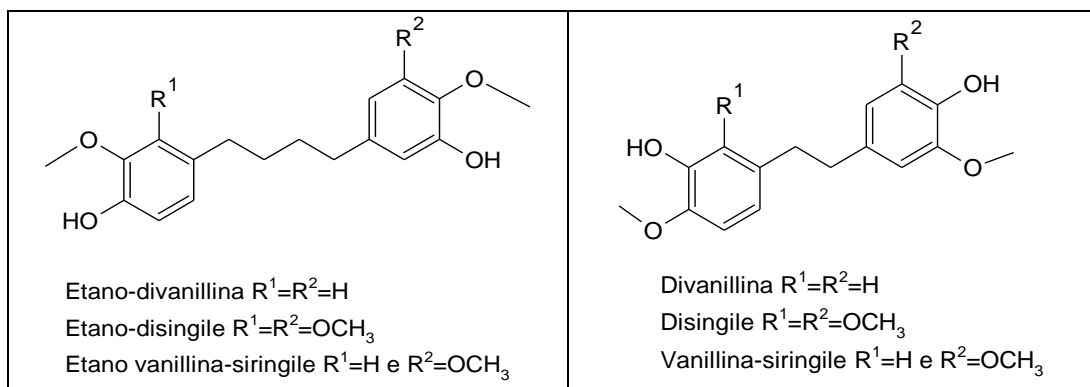
Molte piante superiori sono ricche di *lignani*, chimicamente dimeri degli alcol cumarilici, sinapilici e coniferilici. Questi composti servono alla pianta come tossina, supporto riempitivo e per altri scopi.

Nei fumi da combustione di legni morbidi sono presenti in quantità significative.

Un'ulteriore gruppo di composti presenti nei fumi di tutte le tipologie di legni consistono in dimeri derivanti dalla ricombinazione di radicali prodotti dalla pirolisi della lignina (Tabella 3.4).

Tabella 3.4 Lignani e dimeri principali nei fumi^{58;53}.

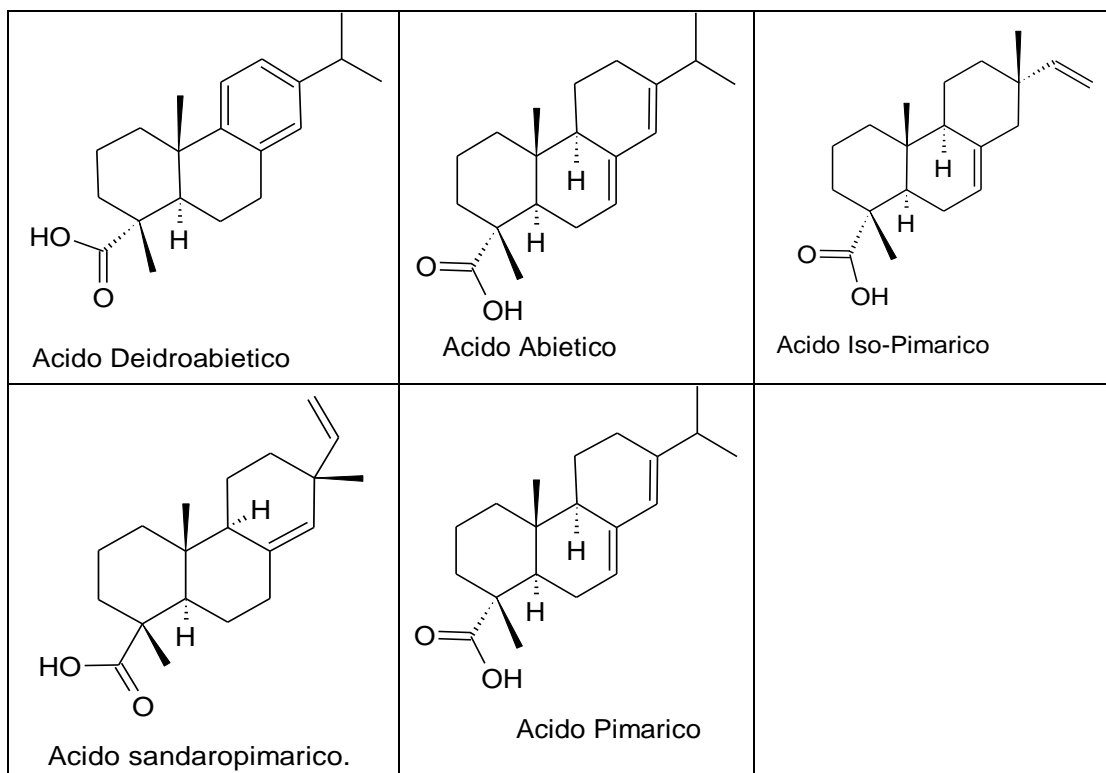
 <p>Matairesinol R=O Shonanin R=H₂</p>	 <p>Metano-divanillina R¹=R²=H Metano-disingile R¹=R²=OCH₃ Metano vanillina-siringile R¹=H e R²=OCH₃</p>
--	--



Gli *acidi resinosi* sono presenti naturalmente nel legno delle piante principalmente nei legni morbidi (specialmente conifere).

I principali sono l'acido pimarico, l'acido iso-pimarico, l'acido abietico e l'acido sandarocopimarico presenti in proporzione diverse nelle diverse specie di piante (*Tabella 3.5*). Durante la combustione degli acidi resinosi, essi possono essere emessi senza modificazioni strutturali, o nella maggior parte dei casi essere ossidati, degradati e riarrangiati in atmosfera nell'acido deidroabietico, molecola utilizzata come marker specifico per i legni morbidi^{53;57;58;59;65}.

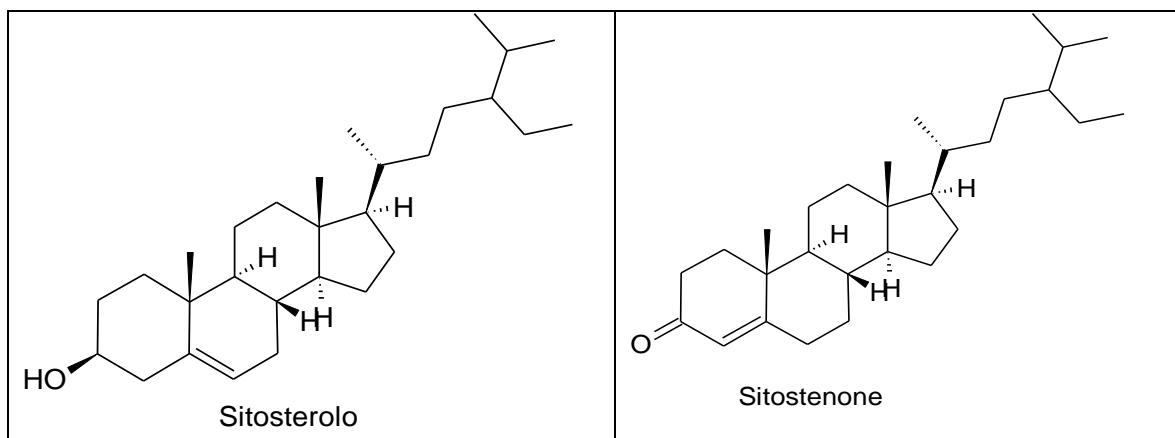
Tabella 3.5 Acidi resinosi principali^{58;53}.



Altri composti come *n*-alcani, *n*-alcheni, *n*-acidi alcanoici e alchenoici, *n*-alcanoli con una lunghezza di catena fra i 16 e 34 atomi di carbonio derivano da deidratazioni, degradazioni termiche, cracking e ossidazioni di composti naturalmente presenti nel legno quali cere, oli, fosfolipidi e grassi. Questi composti difficilmente sono utilizzati come marker specifici in quanto vengono emessi anche dalla combustione di combustibili fossili^{53;57;58;59;65}.

Anche alcuni *fitosteroli* sono stati determinati nei fumi da biomassa: i principali utilizzati come traccianti della combustione di biomassa sono il β -Sitosterolo e lo Sitostenone (Tabella 3.6)^{53;57;58;59;65}.

Tabella 3.6. Fitosteroli principali^{53;58}.



3.4.3 IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI (IPA)

Gli IPA sono composti organici ma vengono classificati separatamente a causa della loro elevata tossicità. Essi sono formati da almeno due anelli aromatici condensati fra loro in una struttura planare. Il numero di IPA è enorme, oltre che dalla combinazione di solo anelli aromatici, si conoscono molti idrocarburi benzo-derivati. La categoria “composti policiclici aromatici” include anche i derivati funzionali come, ossi-IPA, nitro-IPA e dinitro-IPA. Gli IPA possono essere formati da processi antropogenici o derivare da fonti naturali (incendi boschivi ed eruzioni vulcaniche). Inoltre si possono formare durante la lenta maturazione della materia organica, origine petrogenica, e sono comunemente trovati nei combustibili fossili. Le fonti antropogeniche, specialmente la combustione, sono di gran lunga i maggiori contribuenti all’emissione di IPA; la loro presenza diffusa è dovuta alla possibile produzione da ogni tipo di materiale organico soggetto a combustione incompleta; in particolare la combustione di biomasse e di combustibili fossili sono processi maggiormente responsabili delle emissioni di IPA. Il meccanismo di formazione durante la combustione si può distinguere in due fasi: pirolisi e piro-sintesi. Durante la combustione nella fase di pirolisi del materiale organico si ha la formazione di frammenti molecolari (acetilene, 1,3-butadiene), molti dei quali radicali; quando la temperatura si abbassa, i frammenti si ricombinano formando gli IPA. Dopo la formazione degli IPA più semplici a basso peso molecolare, avviene la piro-sintesi portando alla formazione anche di IPA ad alto peso molecolare. In aria ambiente sono presenti sia in fase vapore sia adsorbiti o condensati sul particolato; la diversa natura fisica è dovuta a molte variabili: le condizioni atmosferiche (temperatura, umidità, ecc...), la natura del particolato (origine e proprietà), le proprietà in ogni singolo IPA. Una volta emessi in atmosfera possono seguire diversi destini: reazioni fotochimiche, reagire con altri inquinanti, deposizione secca o umida, trasporto per lunga distanza. Gli IPA sono solidi a temperatura ambiente e hanno punti di fusione e di ebollizione elevati. In generale, IPA con basso peso molecolare (struttura con due, tre o quattro anelli aromatici fusi assieme) sono più volatili e tendono a ripartirsi in fase gassosa, mentre IPA con alto peso molecolare (struttura con più di quattro anelli aromatici fusi assieme) hanno una bassa tensione di vapore e sono adsorbiti sul particolato in tutte le condizioni ambientali. Inoltre IPA con un basso peso molecolare sono considerati meno tossici ma sono più

reattivi e in atmosfera tendono a reagire con altri inquinanti (come ozono, NO_x, SO_x) formando ossi-IPA, nitro-IPA e dinitro-IPA che mostrano una maggiore tossicità. Gli IPA sono composti molto lipofili (apolari), sensibili alla luce, resistenti alle alte temperature e alla corrosione, conduttori di elettroni e hanno un'azione fisiologica. La maggior parte degli isomeri mostra un diverso spettro di assorbimento e di emissione, caratteristica molto utile per la loro identificazione⁶⁶.

Le proprietà chimico-fisiche degli IPA li rendono molto mobili nell'ambiente, e per la loro lipofilità sono ritrovati specialmente nei suoli, sedimenti o in sostanze apolari.

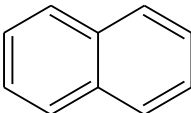
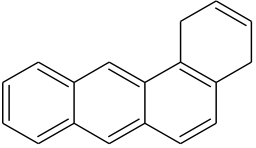
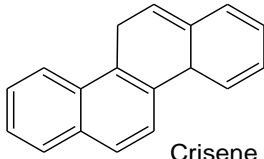
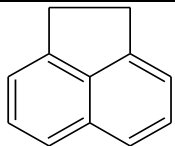
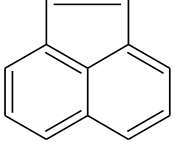
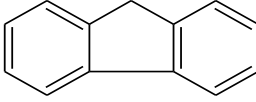
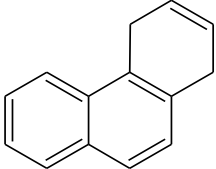
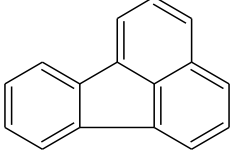
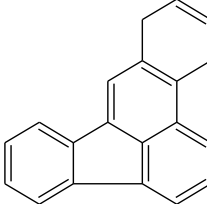
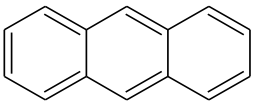
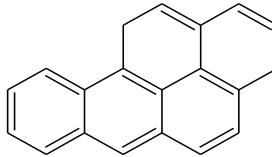
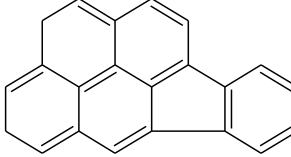
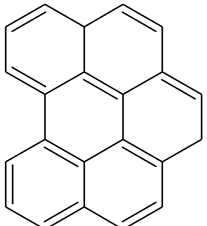
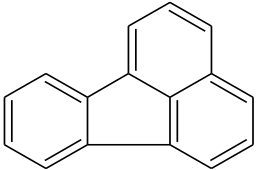
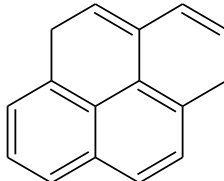
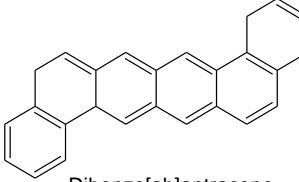
Per un campione di popolazione generale le maggiori fonti di esposizione agli IPA derivano dall'inalazione di aria inquinata (fumo di tabacco e di camini aperti) e dall'ingestione di cibo contaminato⁶⁷.

L'EPA e la WHO hanno individuato all'interno di tale classe 16 IPA (*Tabella 3.7*), definiti "inquinanti prioritari"; i motivi di tale scelta derivano da alcune considerazioni:

- disponibili di un maggior numero di studi scientifici;
- dannosi e con effetti nocivi (cancerogeni, mutageni, genotossici);
- presenti nella maggior parte delle miscele.

Infatti, poiché l'effetto sulla salute umana è differente per ciascun IPA, alcuni sono tenuti particolarmente in considerazione, classificati dall'agenzia internazionale per la ricerca sul cancro (IARC) come cancerogeni per l'uomo, gruppo 1 (Benzo[a]pirene), probabili cancerogeni per l'uomo, gruppo 2 (Dibenzo[a,h]Antracene), possibili cancerogeni per l'uomo, gruppo 2B (Benzo[a]Antracene, Benzo[b]Fluorantene, Benzo[k]Fluorantene, Indeno[1,2,3-cd]Pirene). Svariati studi forniscono, per molti IPA un relativo fattore di tossicità equivalente (TEF) che indica il valore di tossicità di tale composto rispetto al più tossico benzo[a]pirene al quale è stato assegnato il valore unitario. Un utile strumento per valutare la tossicità di una miscela di IPA è dato dal calcolo della tossicità equivalente (TEQ) che si ottiene moltiplicando la concentrazione analitica di ciascun IPA per il TEF corrispondente e sommando i diversi contributi, si ottiene il TEQ^{66;67}.

Tabella 3.7. IPA prioritari. TFE in accordo con Nisbet and LaGoy⁶⁸.

 Naftalene TEF 0,001	 Benzo[a]antracene TEF 0,1	 Crisene TEF 0,01	 Acenaftene TEF 0,001
 Acenaftilene TEF 0,001	 Fluorene TEF 0,001	 Fenentrene TEF 0,001	 Benzo[k]fluorantene TEF 0,1
 Benzo[b]fluorantene TEF 0,1	 Antracene TEF 0,01	 Benzo[a]pirene TEF 1	 Indeno[1,2,3-cd]pirene TEF 0,1
 Benzo[ghi]perilene TEF 0,01	 Fluorantene TEF 0,001	 Pirene TEF 0,001	 Dibenzo[ah]antracene TEF 1

3.4.4 PARTICOLATO ATMOSFERICO

Il particolato atmosferico (PM) è una miscela molto complessa di sostanze chimicamente e fisicamente differenti che si trovano in forma di particelle discrete (gocce liquide o solidi) in un intervallo di grandezza molto variabile. Il particolato atmosferico è classificato secondo la reale dimensione (classificazione modale), secondo le capacità di infiltrazione nel tratto respiratorio (classificazione dosimetrica) e infine secondo campionamenti selettivi (con efficienza del 50%) ad impatto inerziale (classificazione cut-point)⁶⁹.

Mediante quest'ultima classificazione il particolato viene distinto in PM₁₀ e PM_{2,5} aventi diametro aerodinamico rispettivamente minore o uguale a 10 e 2,5 µm.

Inoltre è comodo suddividere il particolato atmosferico in:

- ultrafine: diametro aerodinamico compreso tra 0,01 e 0,1 µm, si formano principalmente per condensazione omogenea di gas;
- fine: diametro aerodinamico compreso tra 0,1 e 2,5 µm, si formano specialmente per adsorbimento o condensazione gas-particella;
- grossolano: diametro aerodinamico compreso tra 2,5 e 100 µm, si formano primariamente per erosione naturale o trascinamento di ceneri pesanti.

Il particolato emesso direttamente in atmosfera, in fase gas o solida, generando rapidamente particelle per nucleazione e/o condensazione è detto *particolato primario*; il *particolato secondario* invece è costituito da materiale che si forma solo in atmosfera per reazioni chimiche di precursori in fase gas⁶⁹.

Il particolato si genera sia per processi naturali (spray marino, erosione di rocce, vulcani, pollini, ecc.) sia da processi antropici (combustione, processi industriali, ecc.)⁶⁹.

Tra i processi antropici la generazione di particolato dalla combustione di biomassa è in funzione di parametri che regolano la qualità della combustione; quindi le condizioni di combustione, la qualità della biomassa, il sistema di combustione e la potenza di utilizzo. Esistono differenti tipologie di particolato primario, ognuna con proprietà chimiche e fisiche differenti:

- Particelle organiche: combustioni incomplete a bassa temperatura provocano la formazione di prodotti di pirolisi. Sono emissioni tipiche delle fasi di avvio e di spegnimento degli impianti, in cui la temperatura è ancora bassa e i COV non

sono completamente combustibili; le particelle sono formate da composti organici condensabili (COC).

- Particelle carboniose o fuliggine (Soot): combustioni incomplete a elevate temperature producono carbonio elementare, resistente all'ossidazione al di sotto dei 400°C, con quantità variabili di composti organici condensati sulla superficie. I prodotti di pirolisi (gas volatile e tar) ad alta temperatura e mancanza locale di ossigeno reagiscono formando aerosol organico secondario che attraverso processi di agglomerazione e rilascio di idrogeno possono formare carbonio elementare.
- Particelle inorganiche o ceneri (Ash): combustioni complete rilasciano particolato inorganico (fly ash) composto principalmente da ossidi e cloruri^{44;42;43}.

Molti studi evidenziano come l'aumento della concentrazione di polveri (PM) in ambiente sia correlato a conseguenze negative sulla salute della popolazione esposta, specialmente di malattie dell'apparato respiratorio e cardiovascolare⁴⁴.

L'Organizzazione Mondiale della Sanità ha inserito l'inquinamento indoor causato dai combustibili solidi (legna e carbone) nell'ambito dei fattori di maggiore rischio ambientale, stimando 2,6 milioni di morti premature legate a questa causa; anche *l'agenzia internazionale della ricerca sul cancro (IARC)* ha classificato le emissioni indoor dalla combustione domestica di biomassa (essenzialmente legno) come probabile cancerogeno per l'uomo (gruppo 2A).

Studi sperimentali hanno provato una serie di proprietà chimico-fisiche responsabili del potenziale tossico del PM⁷⁰:

1. dimensione delle particelle
2. area superficiale per unità di massa
3. struttura cristallina
4. composizione chimica:
 - metalli
 - composti organici
5. solubilità

Gli effetti dannosi sulla salute del particolato inalato sono in stretta relazione con la deposizione e la permanenza di questo nei polmoni.

La probabilità e la zona di deposizione delle particelle nell'apparato respiratorio sono governate dalle loro proprietà aerodinamiche (dimensione e area superficiale). Le polveri con diametro aerodinamico inferiore ai $2.5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$), dette polveri respirabili, possono raggiungere facilmente gli alveoli polmonari, adsorbirsi sulla superficie delle cellule ed entrare nel circolo sanguigno creando rilevanti danni alla salute.

Il PM_{10} , invece, anche se inalato è efficacemente filtrato dal naso e difficilmente raggiunge i polmoni. La composizione chimica del particolato, condiziona gli effetti sulla salute indotti dalle particelle; le polveri generate da una combustione incompleta di legno sono costituite da particelle solide e sostanze organiche condensate, IPA, aldeidi, chetoni, acidi organici. Difatti questi composti mostrano elevata tossicità cellulare e proprietà cancerogeniche, derivanti in primo luogo dall'elevata tossicità degli IPA, non riscontrate nel particolato prodotto da una combustione completa costituito principalmente da sali inorganici^{42;71}.

4. PARTE SPERIMENTALE

4.1 PELLETTI UTILIZZATO

Per analizzare l'influenza delle diverse qualità di pellet sulle emissioni prodotte, i test di combustione sono stati effettuati su tre qualità di pellet: **A1**, **A2**, **B** (*Figura 4.1*) in accordo con la norma EN 14961-2. Tutte e tre le qualità di pellet sono composte da legno di abete.

I pellet utilizzati nei test sono stati caratterizzati secondo le attuali normative europee; le analisi sono state eseguite dal laboratorio biomasse presso l'università politecnica delle Marche.



Figura 4.1 Le tre qualità di pellet scelto. Da destra a sinistra: qualità A1, A2, B.

4.2 TIPOLOGIA DI IMPIANTO UTILIZZATO



Figura 4.2. Stufa pelle utilizzata per i test.

I test sono stati effettuati con una stufa a pellet per riscaldamento di ambienti domestici (modello 6000AV, Caminetti Montegrappa[®], *Figura 4.2*), in cui il pellet è caricato dall'alto e immagazzinato in un serbatoio interno.

Il pellet viene inviato automaticamente dal serbatoio interno alla camera di combustione per mezzo di una coclea (vite senza fine).

L'alimentazione continua di pellet consente una combustione automatica, permette di regolare il regime di potenza (velocità di combustione), influenzando direttamente sulla portata di combustibile e non su quella di comburente.

L'aria di combustione è introdotta da una ventola automatica, che può anche fornire un flusso di aria secondaria.

L'accensione del pellet avviene mediante una resistenza elettrica o con una fiamma pilota. I gas caldi prodotti in camera di combustione, proseguendo verso l'uscita, lambiscono uno scambiatore dove cedono parte del loro calore a un secondo flusso d'aria che riscalda il locale per convezione.

4.3 CAMPIONAMENTO

Per il campionamento del particolato è stata seguita la norma tecnica di riferimento UNI-EN 14785.

La procedura prevede, prima di effettuare il prelievo delle polveri, una diluizione controllata dei fumi in uscita dal dispositivo di combustione con aria ambiente mediante un tunnel di diluizione. Per mezzo della diluizione che simula le condizioni a cui sono sottoposte le emissioni in aria ambiente in una situazione reale, si è campionato una massa di particolato comprensiva della frazione condensabile, che altrimenti sarebbe andata persa. È stato mantenuto un rapporto di diluizione tra 10-15, per portare la temperatura nei punti di campionamento inferiore a 35°C.

I due punti di prelievo sono stati collocati in tratti rettilinei e regolari del tunnel di diluizione, al fine di assicurarsi che il flusso di gas nel condotto sia stazionario e omogeneo (*Figura 4.3*).

Il campionamento è stato effettuato in condizioni isocinetiche, mantenendo cioè la velocità del gas in ingresso all'ugello della sonda di prelievo uguale alla velocità del fluido nel condotto.

Il condotto delle emissioni è in acciaio (AISI 316) dal diametro di 150 mm, come indicato nella norma tecnica.

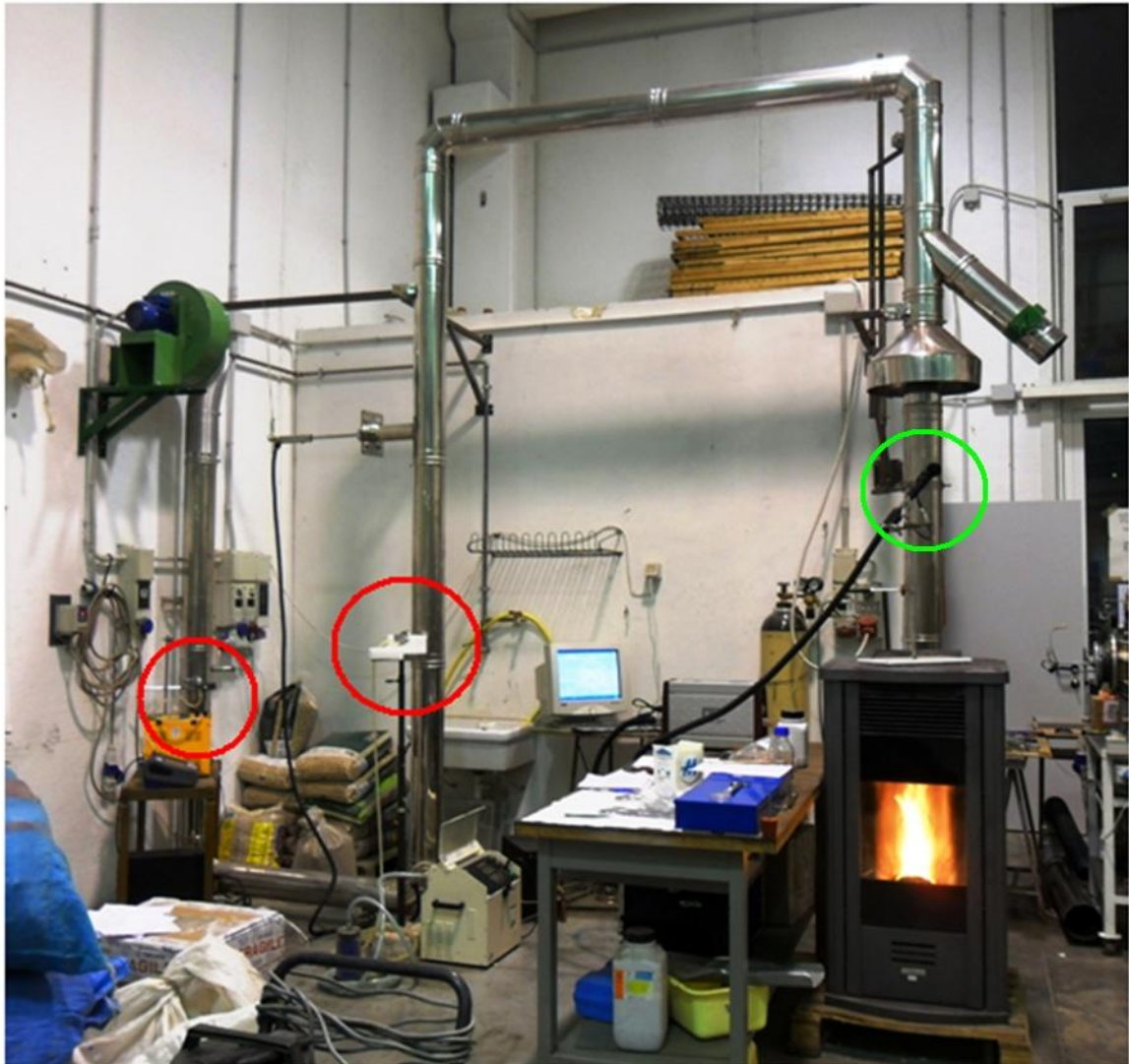


Figura 4.3 Stufa a pellet, tunnel di diluizione. Cerchiati in rosso i punti di prelievo del particolato, in verde la sonda per il monitoraggio dei gas in continuo.

Il primo punto di prelievo è collegato ad un campionatore del tipo Isostack Basic (TECORA) che monitora costantemente il flusso di gas nel condotto ed autoregola il flusso di campionamento alla sonda per mantenere la condizione di isocinetismo.

Al secondo punto di prelievo invece il sistema di aspirazione è del tipo Aircube (ANALITICA STRUMENTI) che non è dotato della tecnologia necessaria ad autoregolare il flusso, che deve quindi essere impostato periodicamente dall'operatore.

I filtri utilizzati per la raccolta del particolato sono in microfibra di quarzo (47 mm, MK-360, Munktell) e prima del campionamento, vengono condizionati termicamente in muffola (500°C per 1 ora).

L'operazione successiva è la misurazione del materiale particolato sviluppato dalla combustione della biomassa, attraverso una determinazione gravimetrica, cioè calcolando la differenza tra il peso del filtro prima e dopo il campionamento. Prima di effettuare

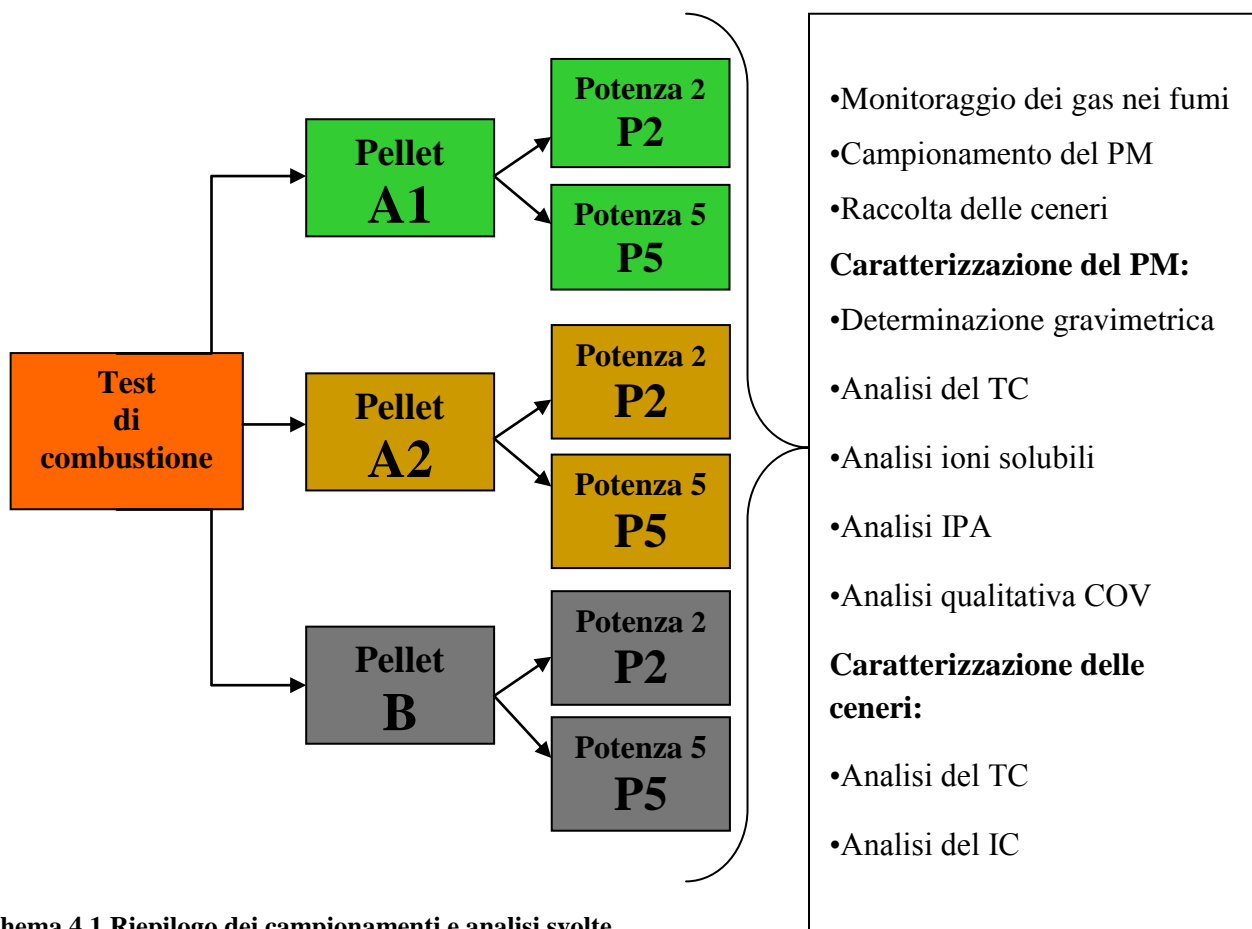
entrambe le pesate, il filtro è post in essiccatore con gel di silice, in cui la temperatura è compresa tra 20 e 25 °C e l'umidità relativa è $50 \pm 5\%$, per 24 ore.

Nel tratto del condotto di scarico prima del tunnel di diluizione è stata posta una sonda (Figura 4.3, cerchiato in verde) per il monitoraggio dei gas e della temperatura (Vario Plus, MRU); il dispositivo effettua misurazioni in tempo reale ad intervalli di 10 secondi, monitorando livelli di CO₂, CO, SO₂, NO_x, H₂S, sostanze organiche volatili (SOV) (espresse come propano) e temperatura.

Dato che le emissioni sono fortemente influenzate dalle condizioni di funzionamento della stufa, le emissioni prodotte sono state monitorate per ogni pellet a 2 diversi regimi di potenza della stufa: potenza 2 (P2) e potenza 5 (P5) ed hanno avuto la durata di 1 ora.

Per ogni qualità di pellet e per ogni regime di potenza sono stati ripetuti tre test nei quali si sono monitorati i gas in continuo, si è campionato il PM e si sono raccolte le ceneri prodotte da ciascuna qualità di pellet; per le ceneri non è stato possibile raccoglierle separatamente per ogni potenza ma sono state raccolte alla fine dei cicli di combustione.

Lo schema 4.1 mostra il processo di campionamento distinto per qualità e potenza della stufa e la successiva caratterizzazione del PM e delle ceneri. Complessivamente sono stati quindi effettuati 18 test.



Schema 4.1. Riepilogo dei campionamenti e analisi svolte.

4.4 DETERMINAZIONE IPA

Dei 16 IPA considerati inquinanti prioritari dall'US EPA, nel seguente lavoro si è focalizzata l'attenzione sui seguenti: Fluorantene, Pirene, Benzo(a)antracene, Crisene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Benzo(a)pirene, Dibenzo(a,h)antracene, Benzo(g,h,i)perilene, Indeno(1,2,3-c,d)pirene.

Si è deciso di escludere gli altri IPA prioritari (Naftalene, Acenaftilene, Fluorene, Antracene, Fenentrene, Acenaftene) poiché essendo più volatili si trovano prevalentemente in forma gassosa.

4.4.1 PROCEDURA DI ESTRAZIONE

Per determinare gli idrocarburi policiclici aromatici è necessario sottoporre il campione di particolato a estrazione. Con una fustella dal diametro di 16 mm ed è stata prelevata la porzione di filtro da sottoporre a estrazione, corrispondente al 14,5% del filtro intero.

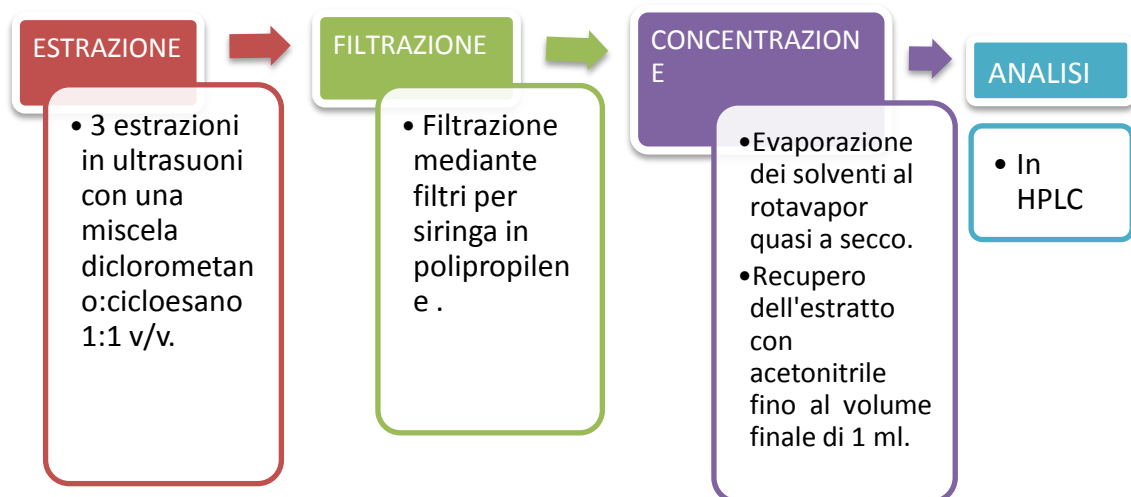
La procedura analitica consiste in tre estrazioni successive della porzione del filtro con 10 ml di una miscela 1:1 v/v diclorometano-cicloesano (Diclorometano: grado (GC) \geq 99% w/w, Sigma Aldrich; Cicloesano: Chromasolv per HPLC, \geq 99,7% w/w, Sigma Aldrich) in un bagno ad ultrasuoni (modello Elmasonic S 60 H) a temperatura ambiente; la prima estrazione ha una durata di 30 minuti e le due successive di 10 minuti.

Prima di procedere con la prima estrazione, si esegue uno spike di 50 μ l di standard interno 6-metil-crisene in concentrazione di 1 mg/L (Absolute Standards, Inc.) direttamente sul filtro da estrarre e in seguito si attende circa 20 minuti per consentire l'evaporazione del solvente introdotto con la soluzione di standard interno.

Gli estratti sono filtrati tramite filtri per siringa in polipropilene (VWR International, 0.2 μ m, 25 mm), preconditionati con una soluzione avente la stessa composizione della miscela di estrazione; le estrazioni vengono filtrate in serie dalla prima all'ultima ed infine il filtro e le pareti della siringa vengono lavate con circa 3 ml di soluzione diclorometano-cicloesano 1:1 v/v.

La miscela estraente è evaporata al rotavapor (ITA RV 10 basic, VWR) quasi a secco e l'estratto viene recuperato con acetonitrile (grado per HPLC, >99,9%, Sigma Aldrich) e trasferito in un matraccio da 1 ml.

La procedura è schematizzata nello schema 4.2.



Schema 4.2. Sequenza delle operazioni per la determinazione degli IPA.

4.4.2 ANALISI

Gli IPA vengono determinati mediante cromatografia liquida in fase inversa e il dispositivo utilizzato è l'HPLC Agilent 1200 Series (Agilent Technologies, controllato dal software Agilent Chemstation, *Figura 4.4*), con detector a fluorescenza.

Dato che gli IPA hanno la caratteristica di essere fluorescenti, sono stati determinati in emissione, in quanto aumenta la sensibilità in confronto ad esempio, con l'assorbimento; inoltre permette di selezionare solo alcuni composti, diminuendo il numero di picchi nel cromatogramma.



Figura 4.4. HPLC Agilent 1200 Series

La *Tabella 4.1* mostra la programmata di fluorescenza utilizzata, con i tempi e le lunghezze d'onda (λ) di eccitazione e di emissione impiegate. Questi parametri sono stati impostati conoscendo a priori il tempo di ritenzione, il massimo di assorbimento e di emissione di ogni IPA.

Tabella 4.1. Programmata di fluorescenza.

Tempo (min)	λ eccitazione (nm)	λ emissione (nm)
0	220	330
7.00	210	330

9.00	250	380
11.00	235	460
11.80	235	390
13.00	270	410
20.60	220	415
22.30	250	490

Il modello della colonna cromatografica impiegata è ZORBAX reverse phase Eclipse PAH, 4.6 mm x 150 mm, 3.5 µm (Agilent Technologies). La fase mobile utilizzata è costituita da acqua (Millipore Milli Q) e acetonitrile con flusso di 1.5 ml/min ed il gradiente utilizzato è quello riportato in *Tabella 4.2*

Tabella 4.2 Gradiente dei solventi utilizzati

Tempo (min)	CH ₃ CN (%)	H ₂ O (%)
0	50	50
2	50	50
22	100	0
28	100	0

La quantificazione degli analiti è avvenuta utilizzando il metodo di calibrazione dello standard interno.

Per la calibrazione sono stati utilizzati standard da 0,1-0,5-1-5-10-20-50-100 µg/L, contenenti ognuno 50 µg/L di standard interno.

L'analisi dei vari campioni è stata eseguita in giorni diversi, con differenti curve di calibrazione (*Tabella 4.3*) poiché le concentrazioni dei vari IPA all'interno di ogni campione presentavano un'alta variabilità.

In *Figura 4.5* è mostrato un tipico cromatogramma ottenuto per l'analisi degli IPA.

Tabella 4.3 Rette di calibrazione con standard a diverse concentrazioni.

IPA	Retta Conc 0,1-5 ppb	Retta Conc. 0,5-2 ppb	Retta Conc. 1-20 ppb	Retta Conc. 10-200 ppb	Retta Conc. 20-100 ppb
Fluorantene	y=0,578x R ² =0,999	y=0,497x R ² =0,998	y=0,532x R ² =0,999	y=0,528x R ² =0,999	y=0,502x R ² =0,999
Pirene	y=0,878x R ² =0,999	y=0,777x R ² =0,999	y=0,822x R ² =0,99	y=0,828x R ² =0,999	y=0,792x R ² =0,999
Benzo(a)antracene	y=1,34x R ² =0,999	y=1,06x R ² =0,999	y=1,26x R ² =0,999	y=1,26x R ² =0,999	y=1,21x R ² =0,999
Crisene	y=0,715x R ² =0,999	y=0,547x R ² =0,999	y=0,660x R ² =0,999	y=0,647x R ² =0,999	y=0,624x R ² =0,999
Benzo(b)fluorantene	y=0,442x R ² =0,998	y=0,329x R ² =0,999	y=0,406x R ² =0,999	y=0,400x R ² =0,999	y=0,386x R ² =0,999
Benzo(k)fluorantene	y=2,09x R ² =0,999	y=1,63x R ² =0,999	y=1,95x R ² =0,999	y=1,88x R ² =0,999	y=1,84x R ² =0,999
Benzo(a)pirene	y=1,16x R ² =0,999	y=0,827x R ² =0,999	y=0,708x R ² =1	y=0,682x R ² =0,999	y=0,719x R ² =0,999
Dibenzo(a,h)antracene	y=0,234x R ² =0,998	y=0,173x R ² =0,999	y=0,215x R ² =0,999	y=0,218x R ² =0,999	y=0,207x R ² =0,999
Benzo(g,h,i)perilene	y=0,191x R ² =0,999	y=0,139x R ² =0,999	y=0,146x R ² =0,999	y=0,181x R ² =0,999	y=0,144x R ² =0,999
Indeno(1,2,3-c,d)pirene	y=0,252x R ² =0,998	y=0,211x R ² =0,999	y=0,237x R ² =0,999	y=0,258x R ² =0,999	y=0,233x R ² =0,999

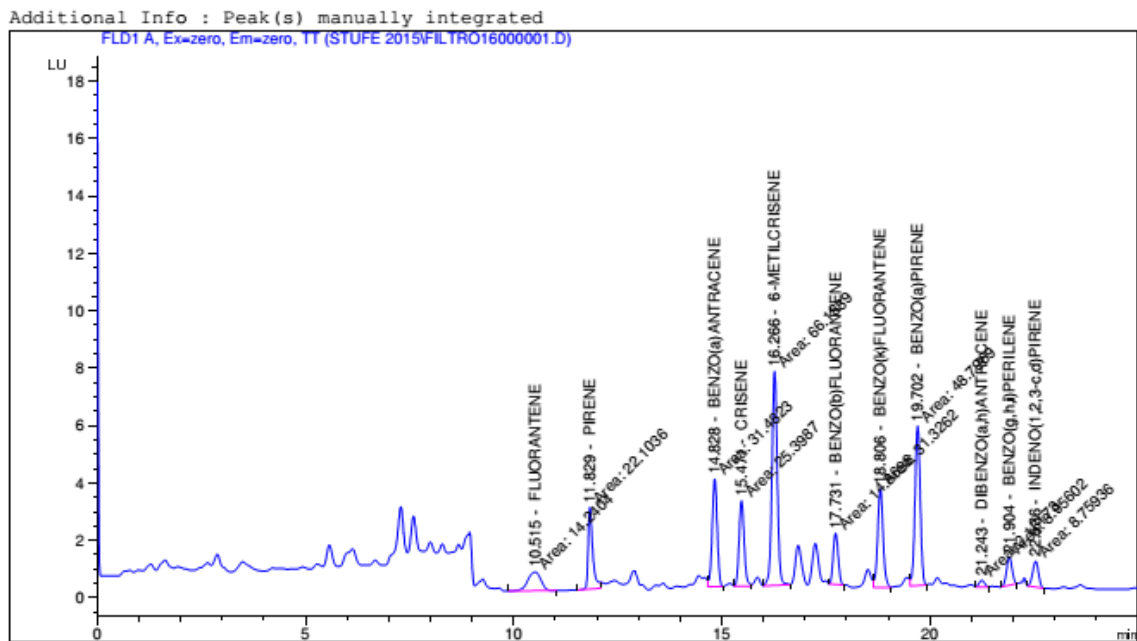


Figura 4.5. Esempio di cromatogramma ottenuto per l'analisi degli IPA.

4.4.3 DETERMINAZIONE DEL LIMITE DI QUANTIFICAZIONE DEL METODO

Per determinare il LOQ (limite di quantificazione) del metodo è stata eseguita l'analisi degli IPA su alcuni filtri bianchi dello stesso lotto di quelli utilizzati nel campionamento delle emissioni. La stessa procedura di estrazione dei filtri campionati è stata utilizzata per quattro filtri bianchi.

Per la calibrazione sono stati usati standard da 0,2-0,5-1-2 ug/l con uno spike di SI per ottenere una concentrazione teorica finale di 0,5 ug/l.

La *Tabella 4.4* mostra le concentrazioni ottenute dall'analisi dei quattro filtri e il limite di quantificazione del metodo definito come la media delle quattro analisi più 10 volte la deviazione standard.

Tabella 4.4. Concentrazione IPA su filtri bianchi, LOQ strumentale e del metodo.

IPA	Concentrazione ($\mu\text{g/L}$)						
	Filtro 1	Filtro 2	Filtro 3	Filtro 4	Media	LOQ _{str} um	LOQ _{met} odo
Fluorantene	0,47	0,54	0,62	0,00	0,47	<0.10	3,25
Pirene	1,13	0,95	1,21	1,26	1,14	0,25	2,48
Benzo(a)antracene	0,38	0,30	0,37	0,42	0,37	<0.10	0,86
Crisene	1,81	1,36	1,67	1,58	1,60	<0.10	3,49
Benzo(b)fluorantene	0,29	0,21	0,32	0,30	<LOQ _{str} um	0,5	0,50
Benzo(k)fluorantene	0,21	0,16	0,21	0,23	0,20	<0.10	0,50
Benzo(a)pirene	0,22	0,19	0,27	0,27	0,24	<0.10	0,64
Dibenzo(a,h)antracene	0,16	0,15	0,16	0,25	<LOQ _{str} um	0,5	0,50
Benzo(g,h,i)perilene	0,22	0,17	0,43	0,22	<LOQ _{str} um	0,25	0,25
Indeno(1,2,3-c,d)pirene	<LOQ _{str} um.	<LOQ _{str} um	<LOQ _{str} um	<LOQ _{str} um	<LOQ _{str} um	<0.10	0,10

4.4.4 BIANCO DI CAMPO

Oltre ai filtri bianchi, la determinazione degli IPA è avvenuta anche su due filtri bianchi di campo, cioè filtri dello stesso lotto di quelli utilizzati per campionare le emissioni, che hanno subito tutte le operazioni di trasporto e manipolazione dei campioni, ma che non hanno campionato le emissioni. La funzione del bianco di campo è quella di fornire un'indicazione del grado di contaminazione che può provenire dalle circostanze in cui è avvenuto il campionamento. Più nello specifico è stato analizzato un filtro chiamato Bianco ON posto nell'apposita sonda di campionamento e lasciato per lo stesso periodo del campionamento con la pompa aspirante del tunne di diluizione in funzione ma ovviamente con la stufa spenta, e un filtro chiamato Bianco OFF montato nelle stesse condizioni ma senza il funzionamento della pompa aspirante.

I risultati sono riportati in *Tabella 4.5*.

Tabella 4.5. Determinazione delle concentrazioni sul bianco di campo

IPA	Concentrazione Bianco ON (µg/L)	Concentrazione Bianco OFF (µg/L)
Fluorantene	< LOQ	< LOQ
Pirene	< LOQ	3,53
Benzo(a)antracene	< LOQ	< LOQ
Crisene	< LOQ	3,54
Benzo(b)fluorantene	< LOQ	< LOQ
Benzo(k)fluorantene	< LOQ	< LOQ
Benzo(a)pirene	< LOQ	< LOQ
Dibenzo(a,h)antracene	< LOQ	< LOQ
Benzo(g,h,i)perilene	< LOQ	0,44
Indeno(1,2,3-c,d)pirene	0,45	0,22

Alcuni IPA avendo una concentrazione superiore al LOQ del metodo sono quantificabili; questi valori comunque sono stati considerati trascurabili nella maggior parte dei casi dato che le concentrazioni determinate sui filtri campionati sono di vari ordini di grandezza superiori.

4.4.5 PROVE DI RESA DI ESTRAZIONE E RIPRODUCIBILITÀ

Sono state eseguite delle prove di resa di estrazione e riproducibilità su campione certificato (NIST tipo SRM 1649b, Urban Dust), per ottimizzare la procedura analitica e verificarne l'affidabilità.

La metodica utilizzata quindi è identica a quella usata per i filtri campionati; l'unica differenza consiste in una fase di centrifugazione dopo l'estrazione, in quanto il campione certificato, essendo una polvere, non si sedimenta in brevi tempi e la successiva filtrazione risulterebbe alquanto difficoltosa.

Conoscendo le concentrazioni teoriche riportate nella certificazione e determinando le concentrazioni degli IPA ($\text{mg}/\text{kg}_{\text{polvere}}$) con la sopraindicata procedura analitica, vengono calcolate le rese di estrazione % per ogni IPA, mostrate in *Tabella 4.6*.

Tabella 4.6. Rese di estrazione ottenute dall'analisi del campione certificato NIST SRM 1649b

IPA	Rese %			Media Resa %	Dev. Std.	RSD
	Prova 1	Prova 2	Prova 3			
Fluorantene	59,4	59,8	61,5	60,7	0,3	1
Pirene	79,6	79,5	82,0	79,53	0,05	0
Benzo(a)antracene	61,4	64,2	61,8	63	2	2
Crisene	67,1	61,5	64,8	64	3	4
Benzo(b)fluorantene	56,9	55,3	55,9	56	1	1
Benzo(k)fluorantene	60,4	59,8	59,9	59,8	0,3	1
Benzo(a)pirene	92,1	88,1	95,0	91	4	4
Dibenzo(a,h)antracene	111,8	105,8	111,9	109	4	3
Benzo(g,h,i)perilene	97,5	95,8	101,7	99	3	3
Indeno(1,2,3-c,d)pirene	75,7	74,0	71,9	73	2	2

La riproducibilità fra le tre prove è molto buona con RSD sempre inferiore a 5.

La resa di estrazione invece è variabile fra gli IPA e non del tutto ottimale, probabilmente a causa della diversa solubilità nei solventi utilizzati.

4.5 DETERMINAZIONE QUALITATIVA DEI COMPOSTI ORGANICI VOLATILI.

Questo tipo di analisi viene svolto per la prima volta dal gruppo di ricerca con questo lavoro di tesi. Comparando diversi articoli in letteratura ^{53;54;55;57;58;61} si sono scelti e ottimizzati sia la metodica di estrazione dei filtri sia i parametri operativi di analisi; anche la tipologia di colonna gas-cromatografica è stata scelta in funzione di studi in letteratura.

4.5.1 PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Inizialmente si è deciso di eseguire delle analisi preliminari su filtri appartenenti a precedenti campagne sempre su particolato emesso da stufa a pellet, per ottimizzare la metodica di estrazione, i solventi da utilizzare e la quantità di polveri da analizzare per ottenere un ottimo rapporto segnale-rumore.

Dopo diverse prove e relative analisi la metodica adottata è stata la seguente:

- Le porzioni di filtro corrispondenti al 63,5% di un filtro intero (sono state unite le porzioni di filtro dei tre test eseguiti per ciascuna prova), sono poste in una beuta dove si effettuano due estrazioni in un bagno ad ultrasuoni (modello Elmasonic S 60 H) a temperatura ambiente: la prima con 20 mL di CH₃OH (grado per HPLC, >99,9%, Sigma Aldrich) per 30 minuti e la seconda con 15 ml di CH₃OH per 20 minuti;
- l'estratto viene filtrato tramite siringa in vetro (Hamilton-5 mL), provvista di un filtro di nylon da 0,22 µm (Cameo 25NS, STEPBIO) preconditionata con metanolo; si effettuano due lavaggi sia della beuta sia della siringa con circa 5 ml di metanolo;
- il filtrato viene raccolto in un pallone e il solvente viene evaporato al rotavapor (ITA RV 10 basic, VWR) tenendo la temperatura del bagno ad acqua a circa 40°C;

- il residuo è ridisciolti in circa 2 ml CH₃CN (grado per HPLC, >99,9%, Sigma Aldrich) e trasferito in un vial.

4.5.2 SILANIZZAZIONE

La derivatizzazione consiste nella modificazione chimica di una molecola per ottenere un nuovo composto con proprietà chimico-fisiche adatte per l'analisi.

Essa permette l'analisi di composti che non si possono analizzare direttamente, a causa, ad esempio, della loro volatilità e/o instabilità. Modificando la struttura chimica di un analita si varia il suo comportamento cromatografico, evitando ad esempio la sovrapposizione di picchi o migliorandone la simmetria. La ragione principale per derivatizzare un composto, o una classe di composti, è quello di renderli sufficientemente volatili per essere eluiti a temperature ragionevoli, evitando la decomposizione termica o il riarrangiamento molecolare. Una bassa volatilità può derivare da un elevato peso molecolare, o in piccole molecole polari dalla forte attrazione intermolecolare tra i dipoli elettrici di diverse molecole (legame idrogeno). La sostituzione dell'idrogeno attivo nel gruppo polare (-SH, -OH, -NH e -COOH) consente di aumentare di molto la volatilità, evitando anche l'adsorbimento molto frequente di tali composti polari sulle pareti o sulla superficie attiva della colonna cromatografica. La derivatizzazione è utilizzata anche per diminuire la volatilità in composti con bassissimo peso molecolare; in questo modo se ne evitano perdite in fase di preparazione del campione e si riesce a separare il picco dell'analita da quello del solvente⁷².

La silanizzazione è il metodo di derivatizzazione più utilizzato per analisi GC; la reazione consiste nella sostituzione di un idrogeno attivo con un gruppo silil-alchile, molto spesso trimetil-silile (TMS), producendo derivati sililati meno polari, più volatili e termicamente stabili. La reazione di silanizzazione (*Figura 4.6*) è una sostituzione nucleofila, S_N2, in cui il nucleofilo (-OH, -COOH, =NH, -NH, and -SH) attacca l'atomo di silicio contemporaneamente alla rottura del legame tra quest'ultimo e il gruppo uscente (X), producendo uno stato di transizione bimolecolare. Il gruppo uscente deve possedere una basicità minore del nucleofilo e la capacità di stabilizzare la carica negativa nello stato di transizione.

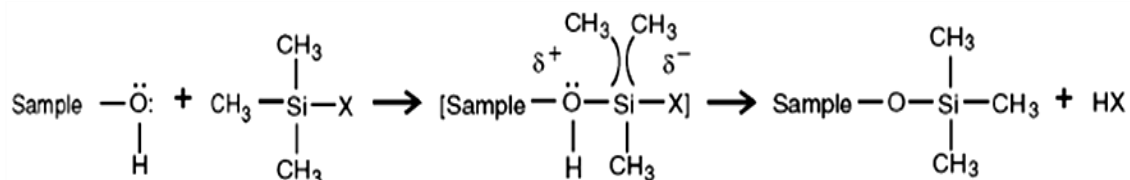


Figura 4.6. Meccanismo generale di silanizzazione⁷².

La facilità di silanizzazione di vari gruppi funzionali segue questo ordine: alcol > fenolo > acido carbossilico > ammina > ammido; bisogna tenere particolarmente in considerazione l'ingombro sterico nell'intorno del gruppo funzionale che influenza molto la reattività del reagente sililante. Dato che i reattivi reagiscono con H₂O, è necessario usare solventi anidri; la piridina è aggiunta alla soluzione da silanizzare o utilizzata direttamente come solvente per facilitarne il completamento. Esistono diversi reattivi per la silanizzazione; in particolare il reagente utilizzato in questo lavoro per derivatizzare i composti organici presenti nel particolato è il **N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide** (BSTFA, Figura 4.8) con l'aggiunta dell'1% di **Trimetilclorosilano** (TMCS Figura 4.7) per aumentarne la forza donatrice.

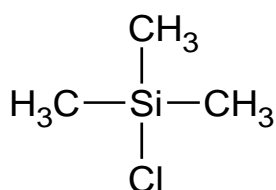


Figura 4.7. TMCS

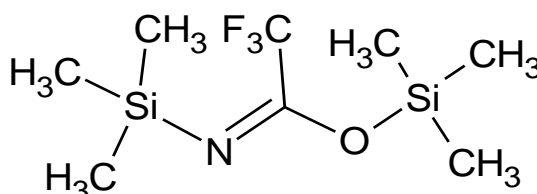
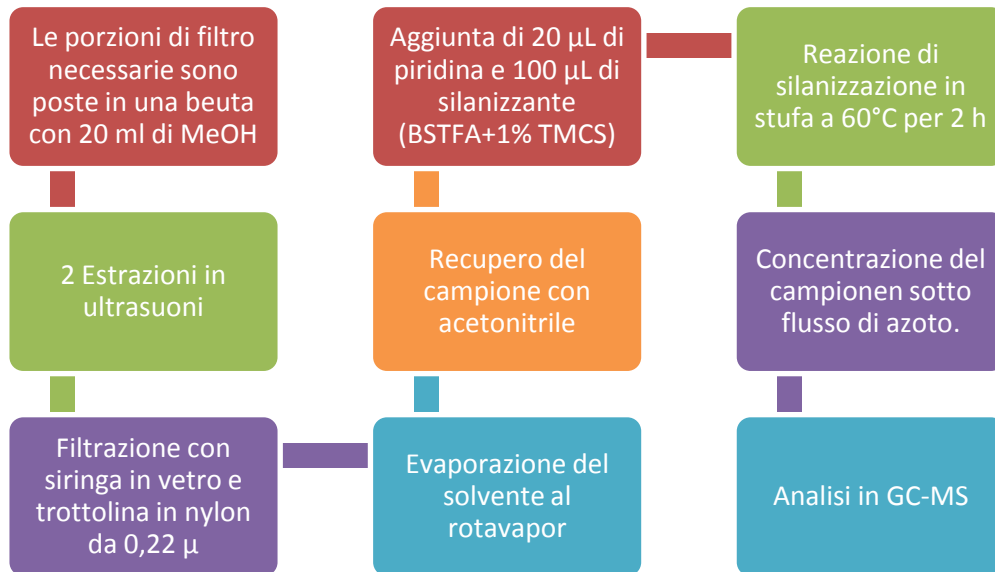


Figura 4.8. BSTFA

Il procedimento utilizzato in questo studio prevede:

- reazione di silanizzazione: aggiunta alla soluzione di CH₃CN, tre gocce di piridina (Piridina Anidra, massimo 0,0075% H₂O, >99,5%, Carlo Erba Reagenti) e 100 μL di soluzione silanizzante (bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA, Merck KGaA) più l'1% di trimetilclorosilano (TMCS, Carlo Erba Reagenti));
- reazione di silanizzazione in stufa (BINDER) a 60°C per 2 ore;
- concentrazione del campione fino ad un volume di circa 0,5 ml sotto flusso di azoto; quest'ultimo passaggio è stato necessario poiché analizzando i campioni di prova, estratti da una quantità di PM comparabile a quella disponibile, il rapporto segnale-rumore è risultato alquanto basso in quanto i composti erano decisamente poco concentrati.

La procedura completa di estrazione e silanizzazione è schematizzata nello *schema 4.3*.



Schema 4.3. Procedura di estrazione e silanizzazione dei COV.

4.5.3 ANALISI

I composti organici vengono determinati tramite gascromatografia accoppiata con uno spettrometro di massa (GC-MS). Lo strumento impiegato è un GCMS-QP2010 Series (Shimadzu, controllato dal software GCMS solution Version 2.53 SU3, *Figura 4.9*).



Figura 4.9. GC-MS QP2010 Series

Lo strumento è dotato di un autocampionatore (AOC 20i, Auto-Inject) che introduce un'aliquota di 1 μL in modo automatico nel gas-cromatografo.

L'iniezione avviene tramite una siringa in due modalità possibili: iniezione frazionata (split) con la quale una parte del campione viene scartato in base al rapporto di frazionamento deciso; questo tipo di iniezione è utile se si hanno campioni molto concentrati i quali andrebbero a saturare il detector di massa oppure se si vuole introdurre piccoli volumi. L'altra modalità di iniezione è quella non frazionata (splitless) utilizzata soprattutto con campioni diluiti.

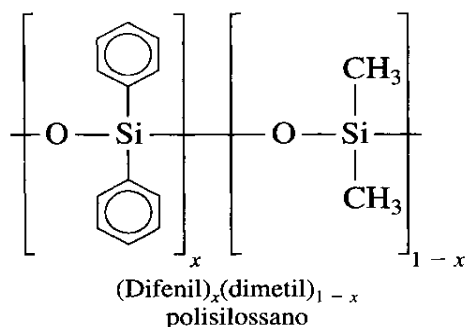


Figura 4.10 Fase stazionaria utilizzata.
x=0,5

Il campione, gas o liquido volatile, viene introdotto attraverso un setto in gomma siliconica, in un iniettore riscaldato nel quale evapora rapidamente; il vapore formato è trascinato nella colonna dal gas di trasporto, nel nostro caso elio.

In questo lavoro è stata utilizzata una colonna tubolare aperta a pareti rivestite (Rtx[®]-5MS, RESTEK) con una fase stazionaria di media

polarità composta da 5% difenile e 95% dimetil-polissilossano (Figura 4.10), 30 m di lunghezza, 0,25 mm di diametro interno, 0,25 µm di spessore.

Nel gas-cromatografo possono essere variati diversi parametri operativi al fine di separare in modo ottimale i composti, migliorando quindi la separazione dei picchi nello spettro.

Una variabile molto importante è la temperatura della colonna, che può essere tenuta costante o fatta variare secondo un gradiente prestabilito.

Partendo da programmate di temperatura scelte da studi simili in letteratura, e dopo diverse ottimizzazioni si è scelta la programmata riportata in Tabella 4.7.

Tabella 4.7. Programmata di temperatura.

Temperatura finale	Velocità di riscaldamento	Tempo fermo alla temperatura finale
100°C	0	0
250°C	4°C al minuto	5 minuti
300°C	5°C al minuto	5 minuti

Altri parametri operativi sono:

- P COLONNA: 29,9 KPa
- FLUSSO TOTALE: 9,2 mL/min
- FLUSSO COLONNA: 0,57 mL/min
- VELOCITÀ LINEARE: 28,0 cm/sec
- FLUSSO DEL PURGE: 3,0 mL/min
- RAPPORTO SPLIT: 10,0

Il rivelatore utilizzato è uno spettrometro di massa con filtro al quadrupolo.

Le specie provenienti dalla colonna cromatografica, vengono immesse attraverso un connettore riscaldato, nella sorgente a ionizzazione elettronica; questa è collegata a una pompa turbo molecolare ad alta velocità per creare il vuoto (circa 10⁻⁹ bar).

Gli ioni prima di entrare nel filtro a quadrupolo vengono accelerati con un potenziale di 5-15 V.

Il filtro a quadrupolo è costituito da quattro barre metalliche; facendo variare rapidamente i voltaggi applicati, ioni di massa differente giungono in sequenza al rivelatore elettromoltiplicatore.

Lo spettro di massa riporta la corrente misurata in funzione del rapporto massa su carica scelto attraverso il campo elettrico prodotto dal quadrupolo.

L'acquisizione dei dati in spettroscopia di massa può avvenire in due modalità: Full-scan o SIM (Selected Ion Monitoring).

In modalità full scan il cromatogramma è detto TIC (Total Ion Current) e rappresenta la somma delle intensità dell'intero intervallo di masse che è stato registrato allo stesso tempo di analisi.

In questo modo si ottiene l'intero spettro di massa per ogni molecola (impronta digitale) eluita a un determinato tempo di ritenzione.

In modalità SIM si possono selezionare determinati ioni caratteristici, portando ad un aumento della sensibilità di circa 100 volte, ma perdendo la possibilità di identificare una determinata molecola dallo spettro di massa.

Per la determinazione qualitativa dei composti organici volatili presenti nel PM si è dunque utilizzata la modalità full-scan con i seguenti parametri che controllano il detector di massa:

- T SORGENTE DI IONIZZAZIONE: 200 °C
- TEMPO FINE: 57,50 min
- T INTERFACCIA: 210 °C
- TEMPO SCANSIONE: 0,20 sec
- TEMPO INIZIO: 3,30 min
- m/z INIZIO-FINE:45-380

Il cromatogramma TIC registrato in modalità full scan è riportato in *Figura 4.11*.

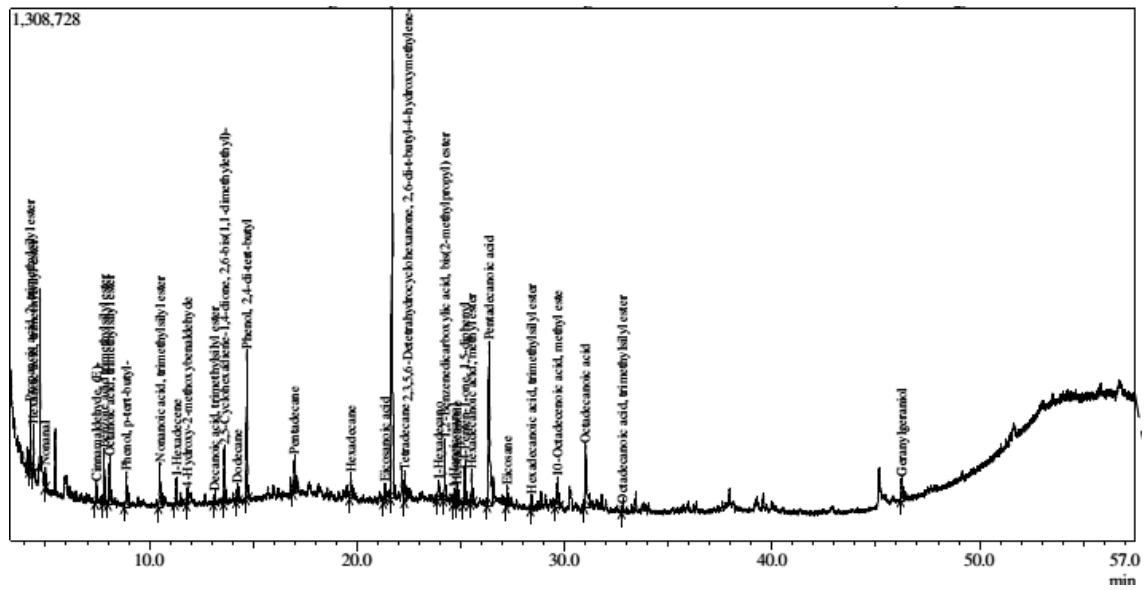


Figura 4.11. Esempio di cromatogramma (TIC).

Una volta registrato il cromatogramma TIC, selezionando il picco e sottraendo il rumore di fondo a un determinato tempo di ritenzione si riesce a vedere il corrispondente spettro di massa.

4.6 DETERMINAZIONE DEGLI IONI SOLUBILI

La determinazione degli ioni solubili è stata eseguita da altri membri del gruppo di ricerca in cui è stato svolto il lavoro di tesi.

La metodica utilizzata prevede l'estrazione del particolato mediante un bagno a ultrasuoni (modello Elmasonic S 60 H), per 30 minuti a temperatura ambiente, dopo aver aggiunto 30 ml di acqua bidistillata (Millipore Milli Q) alla metà di ogni filtro campionato (47 mm, MK-360, Munktell).

Dopo l'estrazione, la soluzione è filtrata con filtri per siringa in polipropilene (VWR International, 0.2 μm , 25 mm) ed analizzata in cromatografia ionica (Metrohm modello 761 Compact IC, *Figura 4.12*) con detector a conducibilità.

Tale procedura è riassunta nello *Schema 4.4*.



Figura 4.12 Cromatografo ionico Metrohm modello 761 Compact IC



Schema4.4 Sequenza di operazioni per l'analisi degli ioni solubili

4.6.1 ANIONI

Gli anioni analizzati sono Cl^- , NO_2^- , NO_3^- e SO_4^{2-} . La colonna impiegata per la loro determinazione è del modello Metrosep A supp 4, 250 x 4 mm e la fase stazionaria con cui è impaccata è costituita da polietere chetone (PEEK), derivatizzato con gruppi ammonio. L'eluente è una soluzione acquosa 1,7 mM di NaHCO_3 (ACS Reagent, $\geq 99.7\%$ w/w Sigma Aldrich), 1,8 mM di Na_2CO_3 ($\geq 99.8\%$ w/w Sigma Aldrich) con il 2% di acetone (Chromasolv, grado per HPLC, $\geq 99.8\%$ w/w, Sigma Aldrich). La soluzione rigenerante utilizzata contiene invece H_2SO_4 ($\geq 96\%$ w/w Sigma Aldrich) 20 mM + 2% di acetone e la soluzione di lavaggio della colonna è fatta da H_2O (Millipore milliQ) + 2% di acetone. Il flusso è impostato a 1,50 mL/min.

La *Tabella 4.8* riporta le concentrazioni degli standard impiegati e le rette di calibrazione ottenute, mentre in *Tabella 4.9* sono riportati i risultati dell'analisi dei Bianchi di campo.

Tabella 4.8 Concentrazioni degli standard e rette di calibrazioni ottenute.

STD	Cl^- (mg/l)	NO_2^- (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)
1	1	0,10	0,1	0,5
2	5	0,20	0,25	1
3	10	0,50	0,5	2,5
4		1,00		5
5		3,000		10
6				20
7				40
Rette di calibrazione	$y = 11,007x$ $R^2 = 0,9996$	$y = 7,0134x$ $R^2 = 0,9999$	$y = 6,48x$ $R^2 = 0,9888$	$y = 8,6824x$ $R^2 = 0,9994$

Tabella 4.9. Concentrazione degli anioni sul Bianco di campo ON e sul Bianco di campo OFF.

Anioni	Concentrazione Bianco ON (µg/L)	Concentrazione Bianco OFF (µg/L)
Cl⁻	0,20	< LOQ
NO₂⁻	< LOQ	0,07
NO₃⁻	< LOQ	< LOQ
SO₄²⁻	< LOQ	< LOQ

Le concentrazioni degli anioni sul bianco di campo superiori al LOQ sono stati considerati trascurabili nella maggior parte dei casi dato che le concentrazioni determinate sui filtri campionati sono molto maggiori.

4.6.2 CATIONI

I cationi analizzati, invece, sono Na⁺, NH₄⁺, K⁺. La colonna impiegata è del modello Metrosep C2/150, 150 x 4 mm, impaccata con PEEK derivatizzato con gruppi solfonio. L'eluente è costituito da una soluzione acquosa 4 mM di acido tartarico (grado ≥ 99,5% w/w Sigma Aldrich) e 1 mM di acido dipicolinico (Fluka, per cromatografia ionica ≥ 99,5% w/w Sigma Aldrich), con un flusso di 1,5 mL/min.

La *Tabella 4.10* riporta le concentrazioni degli standard impiegati e le rette di calibrazione ottenute, mentre in *Tabella 4.11* riportati i risultati dell'analisi dei Bianchi di campo.

Tabella 4.10 Concentrazioni degli standard e rette di calibrazioni ottenute

STD	NH₄⁺(mg/l)	Na⁺(mg/l)	K⁺(mg/l)
1	0,04	0,20	4
2	0,1	0,40	10
3	0,2	1	20
4	1	2	50
5			100
Rette di calibrazione	y = 11,589x R ² = 0,9998	y = 10,007x R ² = 0,9979	y = 4,9509x R ² = 0,9999

Tabella 4.11 Concentrazione dei cationi sul Bianco di campo ON e sul Bianco di campo OFF.

Cationi	Concentrazione Bianco ON (µg/L)	Concentrazione Bianco OFF (µg/L)
NH₄⁺	< LOQ	< LOQ
Na⁺	0,23	0,23
K⁺	0,10	< LOQ

Le concentrazioni di NH₄⁺ e K⁺ sul bianco di campo superiori al LOQ sono state considerate trascurabili; le concentrazioni del Na⁺ sui bianchi di campo non sono trascurabili poichè i valori di concentrazioni del Na⁺ rinvenuti su alcuni filtri campionati non sono molto superiori a tali valori.

4.7 DETERMINAZIONE DEL CARBONIO TOTALE NEL PM.

Per determinare il contenuto di carbonio totale (TC) si è utilizzato l'analizzatore TOC-Shimadzu, SSM 5000 (Figura 4.13), costituito da un modulo per l'analisi in campioni liquidi e uno per i solidi.

Il carbonio totale (TC), cioè la somma del carbonio organico (OC) e di quello inorganico (IC), è stato analizzato collocando direttamente la porzione di filtro in navicelle di ceramica poste successivamente nell'apposito comparto per l'analisi dei solidi.

La porzione di filtro analizzato è il 22% del filtro intero ed è stata prelevata attraverso una fustella con un diametro da 18mm più una da 8 mm.

Il TC viene convertito in CO₂ grazie all'alta temperatura (900°C) e a un catalizzatore di Pt; la CO₂ in seguito raggiunge il rivelatore (un analizzatore infrarossi non dispersivo NDIR) trasportata da un carrier gas (aria ultrapura).



Figura 4.13 Analizzatore TOC-Shimadzu.
A sinistra il modulo per i campioni liquidi e a destra per i solidi

La concentrazione è stata determinata mediante la costruzione di una retta di calibrazione utilizzando standard, costituiti da glucosio in polvere (D-(+)-Glucosio, $\geq 99.5\%$ w/w, Sigma-Aldrich), a concentrazioni note.

Avendo accertato da analisi preliminari che la quantità di carbonio totale nei filtri è vicina al limite di quantificazione dello strumento (0,1 mg carbonio) si è preparata una retta di calibrazione a basse concentrazioni. Per rendere possibile la procedura di pesata, si è miscelata silice anidra (sostanza inerte e priva di carbonio) al glucosio e utilizzando un mortaio e un pestello si è reso il più possibile fini e omogenee le due sostanze fra di loro.

Il mix di $\text{SiO}_2:\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ è stato preparato con rapporto di circa 10:1.

La retta di calibrazione è stata preparata con standard da 0,2-0,5-0,75-1-2 mg di glucosio. Nella tabella 4.12 sono riportati i mg del mix $\text{SiO}_2:\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ pesati, i corrispondenti mg di glucosio e di carbonio (40 % del glucosio) e la retta di calibrazione ottenuta.

Tabella 4. 12. Standard e retta ottenuta per il TC del PM.

	STD 1 (0,2 mg)	STD 2 (0,5 mg)	STD 3 (0,75 mg)	STD 4 (1 mg)	STD 5 (2 mg)
Mix $\text{SiO}_2:\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (mg)	2,50	5,10	7,50	9,70	19,40
	2,10	5,60	7,40	10,00	19,50
	2,30	5,20	7,30	9,90	19,50
Glucosio (mg)	0,26	0,52	0,77	0,99	1,99
	0,22	0,57	0,76	1,02	2,00
	0,24	0,53	0,75	1,01	2,00
Carbonio (mg)	0,10	0,21	0,31	0,40	0,79
	0,09	0,23	0,30	0,41	0,80
	0,09	0,21	0,30	0,41	0,80
Media Carbonio (μg)	94,24	217,2	303,20	404,27	797,62
Equazione retta calibrazione	$y=0,1084x$ $R^2=0,9976$				

4.8 DETERMINAZIONE DEL CARBONIO TOTALE NELLE CENERI

Il carbonio totale (TC) nelle ceneri da stufa a pellet è stato determinato pesando direttamente nella navicella in ceramica circa 150 mg di ceneri per campione.

La concentrazione è stata determinata nello stesso modo del PM, cioè costruendo una retta di calibrazione utilizzando come standard glucosio in polvere (D-(+)-Glucosio, \geq 99.5% w/w, Sigma-Aldrich).

L'unica differenza risiede nel fatto che avendo a disposizione molto più campione rispetto al PM non è necessario costruire una retta di calibrazione a basse concentrazioni, quindi si può pesare il glucosio direttamente nelle navicelle senza combinare il glucosio con la silice.

Da valutazioni preliminari si è deciso di creare la retta di calibrazione pesando 5-10-50 mg di glucosio.

La *Tabella 4.13* riporta gli standard pesati e la retta di calibrazione ottenuta.

Tabella 4.13. Standard e retta ottenuta per il TC delle ceneri.

	STD 1 (5 mg)	STD 2 (10 mg)	STD 3 (50 mg)
Glucosio (mg)	4,80	10,0	19,90
Carbonio (μg)	1920	4000	19960
Retta di calibrazione	$y=0,1395x$ $R^2=0,9996$		

4.9 DETERMINAZIONE DEL CARBONIO INORGANICO NELLE CENERI

Il carbonio inorganico, cioè carbonio presente in forma di carbonati (CO_3^{2-}) e bicarbonati (HCO_3^-), nelle ceneri da stufa a pellet è stato determinato pesando direttamente nella navicella in ceramica circa 100 mg di ceneri per campione.

La concentrazione è stata determinata costruendo una retta di calibrazione da 10, 25, 50, 100 mg utilizzando come standard sodio carbonato (Na_2CO_3 99.9% w/w, Sigma-Aldrich). La percentuale di carbonio nel sodio carbonato è dell'11,3%

Il IC viene convertito in CO_2 grazie all'aggiunta di acido fosforico (H_3PO_4 42,5% v/v) direttamente nella navicella di ceramica e alla temperatura (300°C).

La *Tabella 4.14* riporta gli standard pesati e la retta di calibrazione ottenuta.

Tabella 4.14 Standard e retta ottenuta per il IC delle ceneri.

	STD 1 (10 mg)	STD 2 (25 mg)	STD 3 (50 mg)	STD 4 (100 mg)
Glucosio (mg)	10,3	24,9	50	100,4
Carbonio (μg)	1164	2814	5650	11345
Retta di calibrazione	$y=0,1952x$ $R^2= 0,9991$			

4.10 CALCOLO DEI FATTORI DI EMISSIONE

Per poter valutare e confrontare le emissioni della stufa a pellet, i dati ottenuti sono stati espressi come fattori di emissione: il fattore di emissione è definito come il rapporto tra la quantità di inquinante emesso e i MJ sviluppati dalla combustione.

La scelta di esprimere le emissioni sulla quantità di calore prodotto è stata effettuata in quanto la funzionalità di una stufa (ore di impiego o massa di pellet bruciato) sono direttamente influenzate dalla quantità di calore richiesto, che quindi è stato preso come unità funzionale.

Considerando la durata del campionamento (1h) e il flusso di pellet al braciere (determinata in sede precedentemente ai test di combustione), è stato calcolato il quantitativo di pellet bruciato. Le portate delle diverse qualità di pellet al braciere riportate in *Tabella 4.15* mostrano delle variazioni da tenere in considerazione; queste possono essere correlate alle proprietà fisiche-meccaniche dei diversi combustibili come lunghezza e diametro, densità di bulk e resistenza meccanica⁷³. Il dato del combustibile bruciato è poi stato convertito in unità di energia (potenza sviluppata dalla stufa), in relazione al potere calorifico del pellet.

Tabella 4.15 Parametri operativi e caratteristiche chimico-fisiche dei pellet utilizzati

Potenza scelta	Qualità Pellet	Portata di pellet (kg/h)	Pellet bruciato in 1h (kg)	Potere calorifico (MJ/kg)	Potenza sviluppata (MJ)
Potenza 2	Pellet A1	1,21	1,21	16,87	20,42
	Pellet A2	1,19	1,19	16,80	19,99
	Pellet B	0,99	0,99	16,16	16,00
Potenza 5	Pellet A1	2,78	2,78	16,87	46,90
	Pellet A2	2,45	2,45	16,80	41,16
	Pellet B	2,0	2,0	16,16	32,32

4.11 DETERMINAZIONE DELLA SIGNIFICATIVITÀ DEI DATI

Il TEST-t può essere impiegato per determinare se due serie di misurazioni ripetute sono significativamente differenti per un determinato livello di fiducia.

In questo lavoro per stabilire se i valori dei diversi analiti determinati sono significativamente differenti o no fra le diverse qualità di pellet, è stato utilizzato il software Excel.

Sono state utilizzate due tipologie di TEST-t: “*Test-t: due campioni assumendo uguale varianza*” e “*Test-t: due campioni assumendo varianze diverse*”.

Per decidere quale dei due TEST-t utilizzare, è stato necessario applicare il “*TEST-F: a due campioni per varianze*” sempre tramite Excel, necessario per valutare se le varianze fra i dati raccolti per diversi analiti si possono considerare significativamente diverse confrontando le differenti qualità di pellet. Una volta applicato il TEST-F il software riporta il valore calcolato e il valore tabulato per un certo livello di significatività, che occorre scegliere a priori, e per i gradi di libertà (gdl) che si hanno fra i dati ($gdl = n-1$, dove n è il numero di dati); se il valore di F calcolato è maggiore di F tabulato si può concludere che le varianze sono differenti per il grado di significatività scelto; in questo lavoro si è scelto un grado di significatività del 5% (livello di fiducia del 95%).

A questo punto, si può scegliere opportunamente il TEST-t da applicare fra le diverse qualità di pellet: il software riporta il valore della t di student calcolata e il valore tabulato, sempre in funzione del grado di significatività scelto; riporta due t tabulate: una “*t critica a una coda*” e una “*t critica a due code*”; in questo lavoro si è scelto come riferimento il valore di t critico a due code.

Se il valore di t calcolato risulta maggiore del valore di t tabulato si può concludere che le medie sono significativamente differenti per il grado di significatività scelto.

5. DISCUSSIONE DEI DATI

5.1 CARATTERISTICHE CHIMICO FISICHE DEL PELLET

La *Tabella 5.1* riporta le caratteristiche chimico-fisiche per ogni qualità di pellet determinate dal Laboratorio Biomasse presso l'Università Politecnica delle Marche, nella quale si evidenziano le maggiori differenze fra i combustibili:

- Umidità %
- Potere calorifico netto riferito al campione tal quale
- Massa volumetrica apparente (densità di bulk)
- % di Ceneri
- % Azoto e Zolfo

Tabella 5.1. Analisi dei parametri principali effettuati dal Laboratorio Biomasse presso l'Università Politecnica delle Marche. I valori in rosso si discostano leggermente dalla norma EN 14961-2

Parametri	A1 Pellet Celsico	A2 Pellet Sordoni	B Pellet Sordoni
Analisi riferite al campione tal quale			
Umidità %	7,9	8,7	11,3
Potere calorifico netto [cal/g]	4031	4013	3860
Durabilità meccanica %	99,3	96,9	93,2
Massa volumetrica apparente [Kg/m ³]	703,8	692,4	538,1
Analisi riferite al campione secco			
Ceneri %	0,6	1,4	3,1
Potere calorifico superiore [cal/g]	4724	4742	4704
Potere calorifico netto [cal/g]	4425	4450	4425
Carbonio %	50	49,8	49,6
Idrogeno %	5,9	5,8	5,5
Azoto %	0,1	0,1	0,4
Cloro %	< 0,01	0,01	0,02
Zolfo %	<0,01	0,01	0,03

5.2 MONITORAGGIO IN CONTINUO DEGLI EFFLUENTI GASSOSI

Attraverso un analizzatore di gas e temperatura (Paragrafo 4.2) è stato possibile monitorare in continuo i livelli di CO₂, CO, SO₂, NO_x, H₂S, sostanze organiche volatili (esprese come propano) e temperatura.

SO₂, H₂S e sostanze organiche volatili non vengono riportate poiché vengono rilevati solo nell'accensione della stufa, come riscontrato in un altro studio⁷⁴, mentre con stufa a regime tali composti sono sotto il limite di quantificazione dell'analizzatore. Infatti a differenza dell'azoto presente nel combustibile che viene convertito interamente a NO_x, solo una parte dello zolfo viene ossidato a SO₂ e H₂S mentre l'altra parte reagisce con i metalli alcalini formando solfati⁷⁵.

La *Tabella 5.2* riporta le mediane dei valori di CO, NO_x in ppm e della temperatura dei gas in °C suddivisi per i tre test ripetuti e per qualità di pellet.

Tabella 5.2 Mediane di CO, NO_x in ppm e temperatura dei gas in °C divisi per i tre test ripetuti e qualità del pellet.

	A1			A2			B		
P2	CO	NO _x	T	CO	NO _x	T	CO	NO _x	T
TEST1	152	35	138	394	59	124	639	65	109
TEST2	146	33	137	386	61	131	583	63	105
TEST3	151	30	135	377	54	125	625	60	105
Media	150	33	137	386	58	127	616	63	107
RSD%	2	8	1	2	6	3	5	4	2
P5	CO	NO _x	T	CO	NO _x	T	CO	NO _x	T
TEST1	188	58	210	499	91	190	790	98	171
TEST2	189	54	206	496	93	192	856	105	171
TEST3	184	52	208	485	87	190	737	105	170
Media	187	55	208	493	90	191	794	103	171
RSD%	1	6	1	1	3	1	7	4	0

Fra i tre test effettuati per ogni qualità di pellet si ha una buona riproducibilità fra le mediane della temperatura dei gas, del CO e degli NO_x, come indicato dai bassi valori dell'RSD%.

I grafici seguenti rappresentano i valori del TEST 1, e riportano la media mobile delle concentrazioni di CO in ppm, e della temperatura in °C alle due potenze di funzionamento (Figura 5.2,5.3) per le diverse qualità di pellet.

Non sono riportati i grafici di tutti i tre test effettuati poiché essendo le mediane molto simili (Tabella 5.3), gli andamenti dei gas e della temperatura oscillano attorno al valore della mediana e le uniche differenze riscontrabili tra gli andamenti è il differente tracciato dei gas (picchi sia positivi che negativi) che deriva dalla diversa cascata del pellet nel braciere.

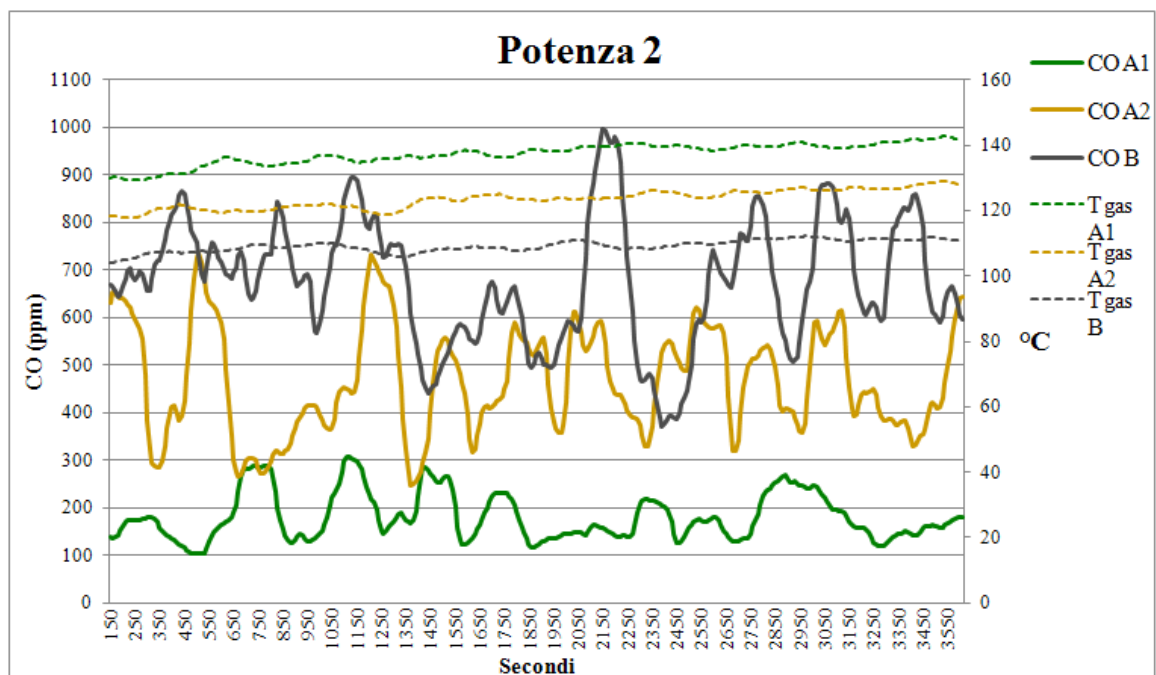


Figura 5.2 Media mobile dell'andamento della temperatura dei gas e della concentrazione di CO in ppm dei pellet A1, A2, B con stufa a regime di potenza 2.

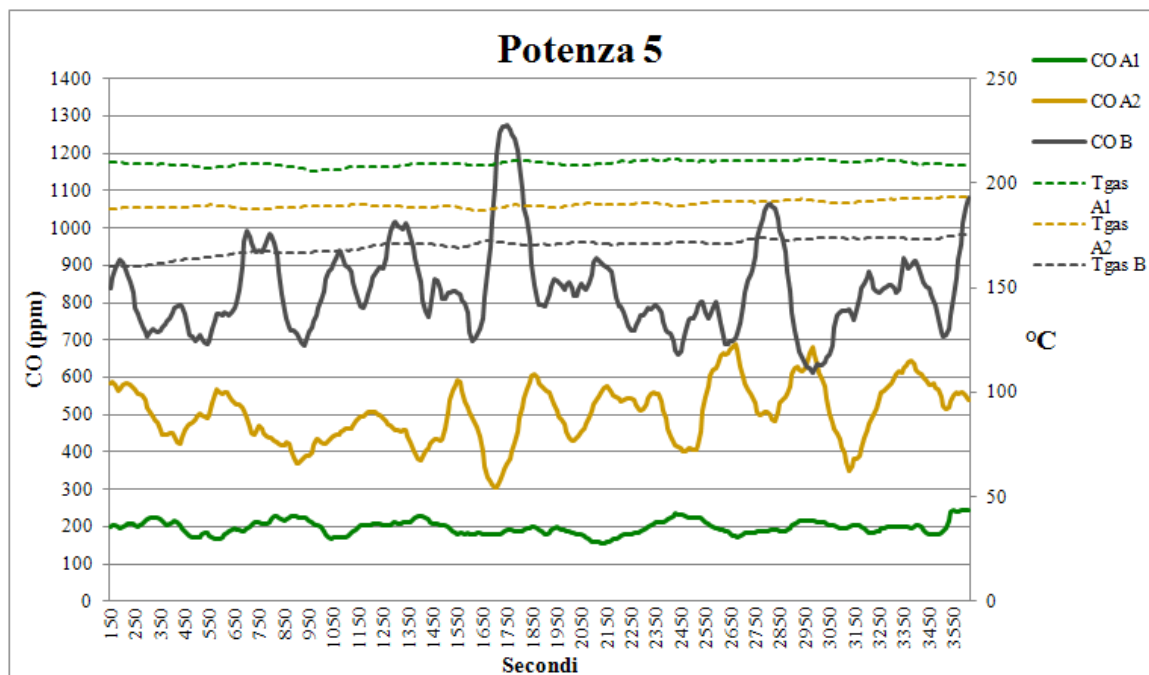


Figura 5.3 Media mobile dell'andamento della temperatura dei gas e della concentrazione di CO in ppm dei pellet A1, A2, B con stufa a regime di potenza 5.

La temperatura dei gas per le tre qualità di pellet mostrano medie diverse: infatti pellet di qualità inferiore presentano temperature dei gas minori per le due potenze di funzionamento; a potenza 5 le temperature aumentano per tutte le qualità di pellet di circa 60 °C.

Questi andamenti di temperatura sono in linea con il potere calorifico netto sul pellet tal quale delle diverse qualità di pellet (*Tabella 5.1*).

Appare evidente che le medie della concentrazione di CO fra i tre combustibili hanno andamenti e valori molto diversi: pellet di minor qualità mostrano concentrazioni di CO maggiori alle due potenze di funzionamento; si può notare anche che l'aumento nella concentrazione di CO dalla potenza 2 alla potenza 5 è maggiore per il pellet A2 e B mentre il pellet A1 mostra solo un leggero aumento.

Le emissioni di CO sono influenzate dal tempo di residenza nella camera di combustione, dalla temperatura e dalla turbolenza e sono un parametro utilizzato come indicatore per stimare la qualità della combustione³⁶.

In questo studio è evidente che la temperatura dei gas ha un'elevata influenza sulle emissioni poiché i parametri di combustione come la quantità di aria comburente e il tempo di permanenza sono mantenuti costanti nei test a potenza uguale.

Dai grafici si rileva che le migliori qualità di pellet mostrano una maggior temperatura media dei gas e una minor emissione media di CO.

Quindi la maggior emissione di CO nei pellet di bassa qualità è causata sia dalla minore temperatura dei gas che diminuisce la velocità di ossidazione, sia dalla maggior concentrazione di ceneri che provocano problemi operativi nella combustione oltre a formare maggiori incrostazioni nella stufa^{73;36}.

Le Figure 5.4 e 5.5 raffigurano l'andamento delle emissioni di CO in ppm del TEST 1 dei tre combustibili rispettivamente a potenza 2 e 5.

L'andamento delle emissioni di CO sono abbastanza irregolari, probabilmente dovute agli intervalli con cui il pellet scende nel braciere; il tracciato dell'emissione di CO del pellet A1 è più regolare alle due potenze; al contrario il pellet A2 e il pellet B mostrano andamenti molto irregolari, che si accentuano per il pellet B alla potenza 5.

Questi andamenti differenti nelle qualità di pellet sono probabilmente dovuti alle proprietà fisico meccaniche (durabilità meccanica e densità di bulk) che rendono maggiori gli intervalli con cui il combustibile cala nel braciere grazie alla coclea.

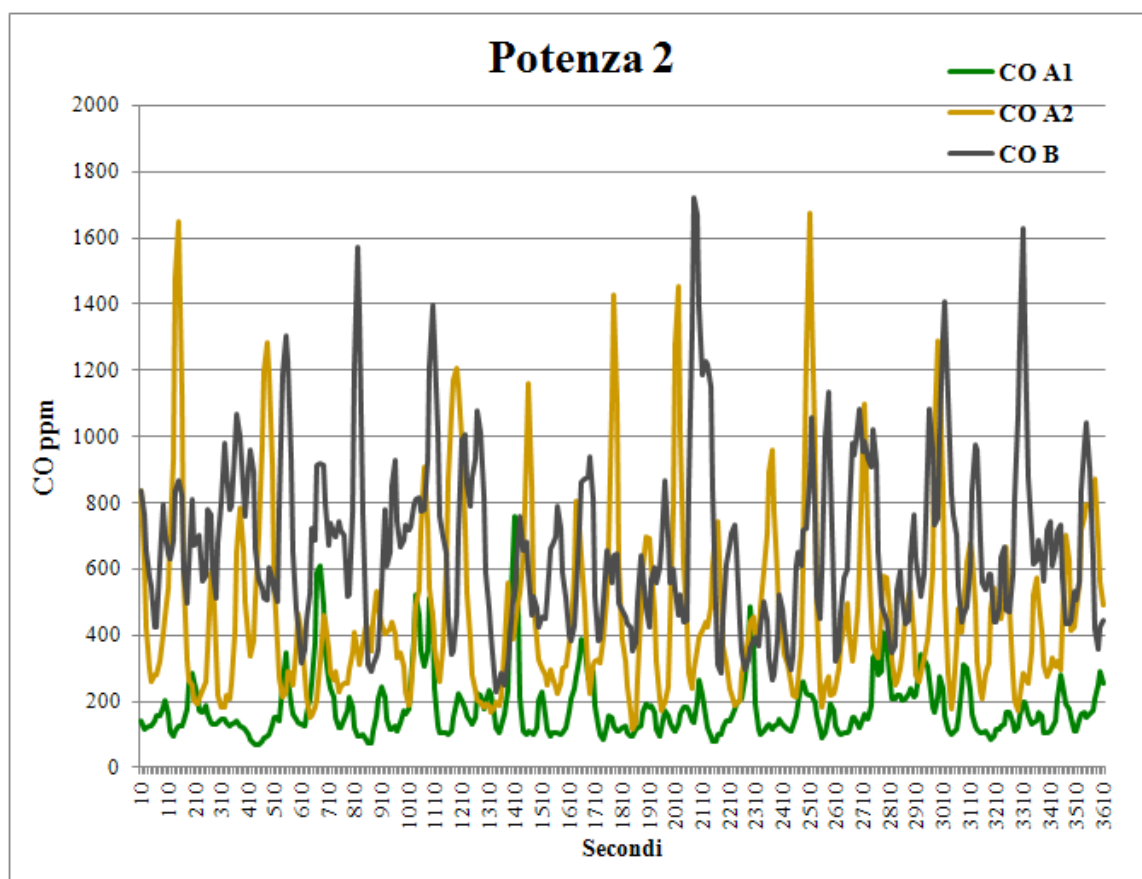


Figura 5.4 Andamento della concentrazione di CO dei pellet A1, A2, B in ppm con stufa a regime a potenza 2

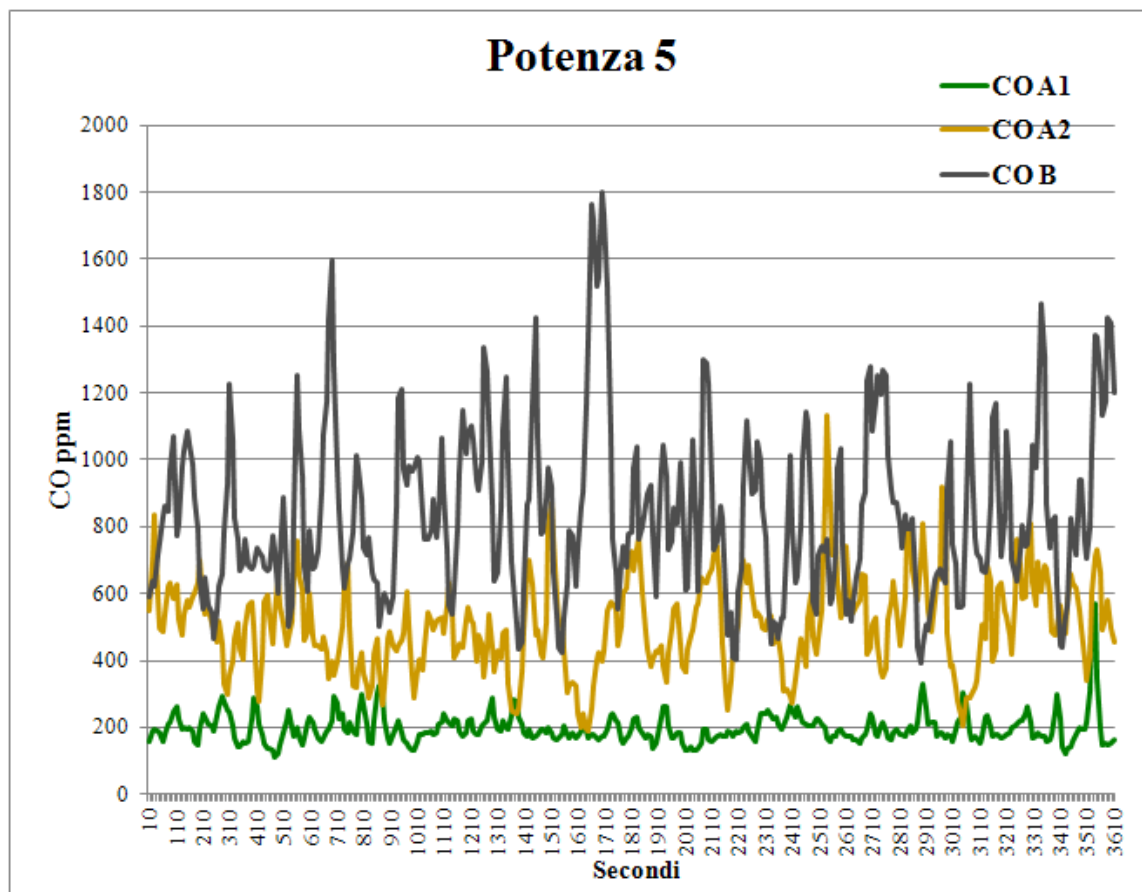


Figura 5.5 Andamento della concentrazione di CO dei pellet A1, A2, B in ppm con stufa a regime a potenza 5.

I grafici seguenti rappresentano i valori del TEST 1, e riportano la media mobile degli NOx nei due regimi di potenza (Figura 5.6,5.7) per le diverse qualità di pellet.

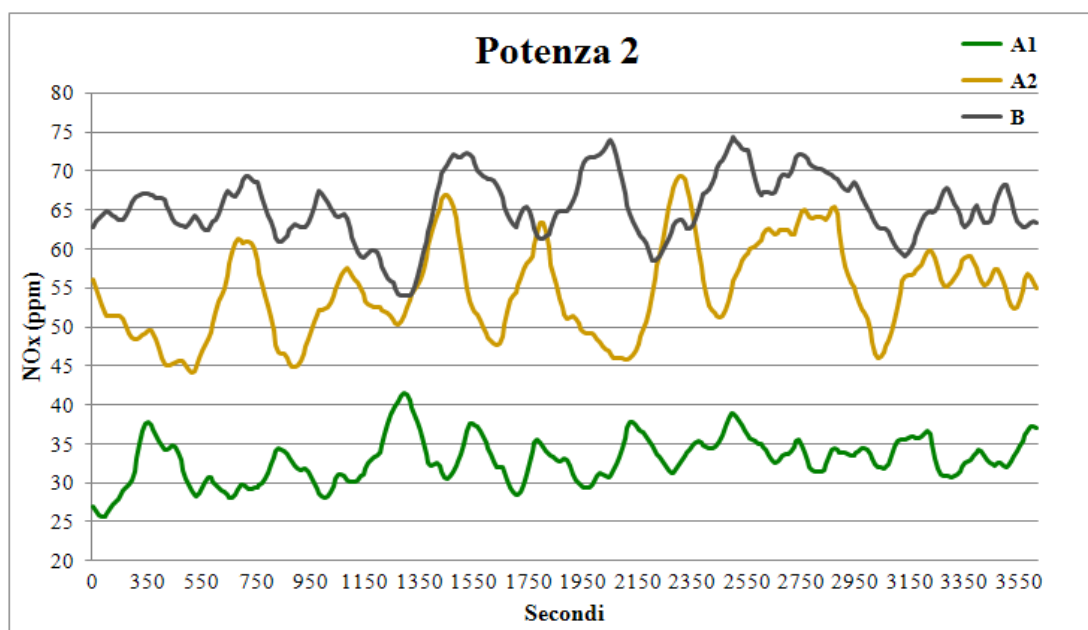


Figura 5.6 Media mobile degli andamenti della concentrazione di NOx per i pellet A1, A2 B con stufa a regime a potenza 2

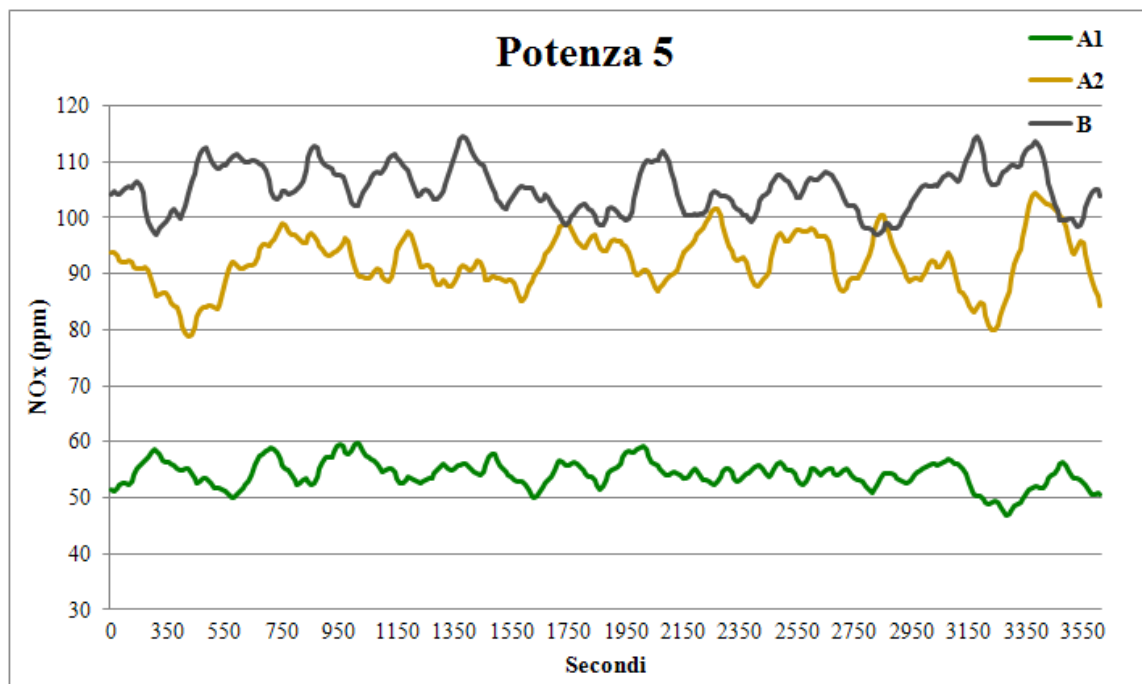


Figura 5.7 Media mobile degli andamenti della concentrazione di NOx con stufa a regime a potenza 5

L'emissione di NOx dalla combustione di biomassa è dovuta specialmente alla ossidazione completa dell'azoto contenuto nel combustibile.

Le concentrazioni di azoto nei pellet, come riportato in *Tabella 5.1*, sono 0,1 % per le qualità A1 e A2 e 0,3 % per il pellet B.

Dalle *Figure 5.6 e 5.7* si vede chiaramente che il pellet A1 è il meno emissivo sia a P2 che a P5 con una concentrazione media di NOx rispettivamente di 30 ppm e di 55 ppm. Il pellet B risulta il più emissivo con una concentrazione media di NOx di 60 ppm a P2 e 105 a P5; il pellet A2 presenta una concentrazione media di NOx simile al pellet B, rispettivamente di 60 ppm a P2 e 90 ppm a P5.

Al contrario di quanto avveniva per l'emissione di CO, prodotto di combustione incompleta, il cambiamento di potenza della stufa (da P2 a P5) porta ad aumenti nell'emissione di NOx dovuta sia all'aumentare della portata di combustibile al braciere sia all'incremento nell'efficienza della combustione.

Normalizzando i flussi di emissione rispetto l'energia prodotta, sono stati calcolati i fattori di emissione di CO e NOx per ogni qualità di pellet e per ciascuna potenza.

I risultati medi di tre test sono raffigurati nelle *Figure 5.8 e 5.9*.

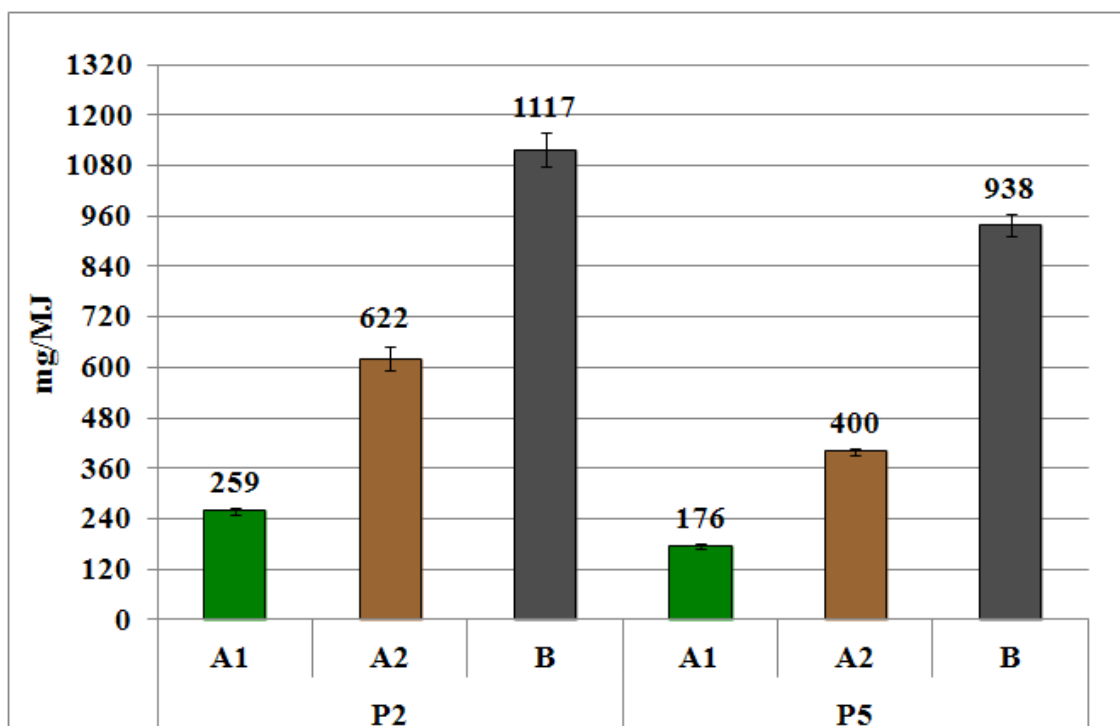


Figura 5.8 Media su tre prove dei fattori di emissione del CO, calcolati come mg di CO emesso su MJ di energia sviluppata.

Le conclusioni che si possono trarre dai fattori di emissione di CO sono in linea con quelle ottenute dai grafici 5.2 e 5.3.

Infatti il pellet A1 è il meno emissivo (mg/MJ) seguito dal pellet A2 e dal pellet B per entrambe le potenze di funzionamento. Si nota anche che passando dalla potenza 2 alla potenza 5 il fattore di emissione di CO diminuisce per tutte le qualità di pellet, indice di un miglioramento nell'efficienza di combustione; la diminuzione risulta più marcata per il pellet A2 e B di circa 220 ppm e 180 ppm rispettivamente, mentre per il pellet A1 la diminuzione è di circa 80 ppm. L'aumento di efficienza all'aumentare della potenza d'esercizio del dispositivo è legato principalmente all'incremento di temperatura nella camera di combustione e alla maggiore turbolenza dei gas derivante da portate di aria comburente più elevate.

L'applicazione del TEST-t indica che tutte le medie sono significativamente differenti (vedi Allegato 2).

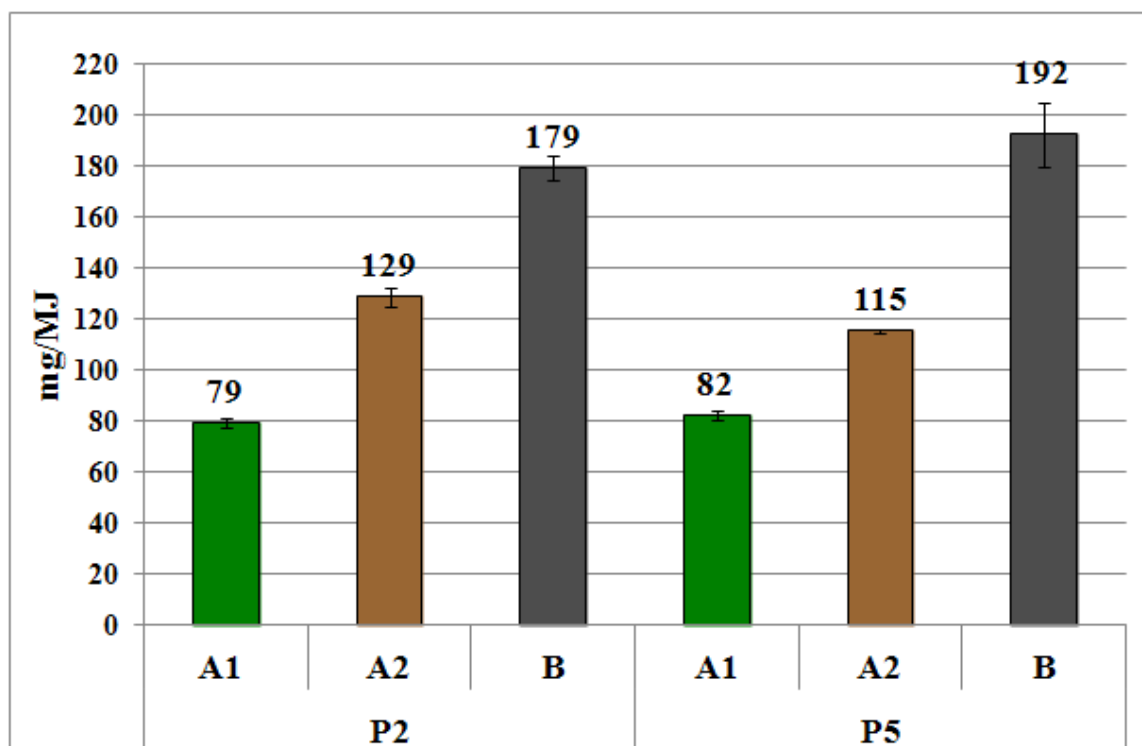


Figura 5.9 Media su tre prove dei fattori di emissione degli NOx, calcolati come mg di NOx emesso su MJ di energia sviluppata.

Il fattore di emissione degli NOx del pellet A1 risulta essere significativamente minore sia a P2 che a P5, seguito dal pellet A2 e B. Confrontando le potenze di funzionamento non si notano grandi differenze fra i fattori di emissione dei pellet della stessa qualità. Queste considerazioni vengono confermate dal TEST-t: infatti le differenze non sono significative per i test A1P2 e A1P5 e i test BP2 e BP5.

Sono stati calcolati i coefficienti di correlazione di Pearson fra le concentrazioni di CO e NOx per i tre test effettuati; i risultati sono riportati in *Tabella 5.3* e i valori in grassetto rappresentano le correlazioni significative per un livello di significatività del 99,9 % (p-level = 0,001).

Tabella 5.3. Coefficienti di correlazione di Pearson (p-level = 0,001), per CO, NOx.

Relazione CO-NOx	P2			P5		
	A1	A2	B	A1	A2	B
TEST 1	-0,59	-0,74	-0,65	-0,30	0,01	-0,37
TEST 2	-0,68	-0,68	-0,53	-0,14	0,06	-0,34
TEST 3	-0,69	-0,58	-0,35	0,18	-0,02	-0,30

La relazione CO-NOx ha una significativa correlazione inversa principalmente a P2 per tutti i pellet e test, mentre a P5 solo il pellet B mostra una debole correlazione inversa per tutti i test.

Quindi la formazione di una specie incide negativamente sulla formazione dell'altra, presumibilmente a causa della competizione fra i composti per l'ossigeno disponibile nella camera di combustione³⁶, e parallelamente le fluttuazioni di temperatura favoriscono gli NOx quando la temperatura aumenta e il CO quando cala.

Questi comportamenti opposti danno luogo a un vero e proprio andamento fuori fase dei tracciati dei gas, osservabile in *Figura 5.10* che rappresenta gli andamenti degli NOx e CO per il pellet A1 a potenza P2; gli stessi andamenti sono riscontrabili anche per le altre qualità di pellet alla potenza 2 mentre alla potenza 5 questo comportamento opposto non è individuabile in tutto il tracciato del gas, come indicato anche dalle deboli correlazioni riportate in *Tabella .5.3*.

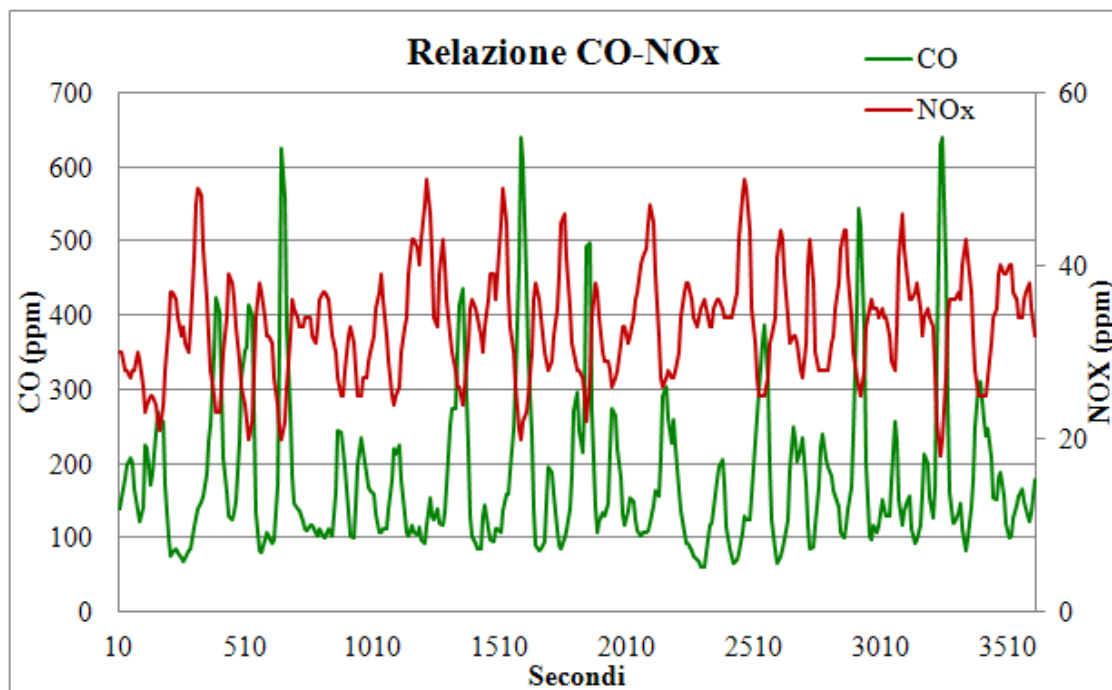


Figura 5.10 Andamenti del CO e degli NOx rilevati nella combustione del pellet A1 del TEST 1.

5.3 CARATTERIZZAZIONE DEL PARTICOLATO

5.3.1 CONCENTRAZIONE DEL PARTICOLATO

Nelle *Figure 5.11 e 5.12* sono rappresentati rispettivamente le concentrazioni medie del PM nei fumi e i fattori di emissione calcolati ogni qualità di pellet e potenza.

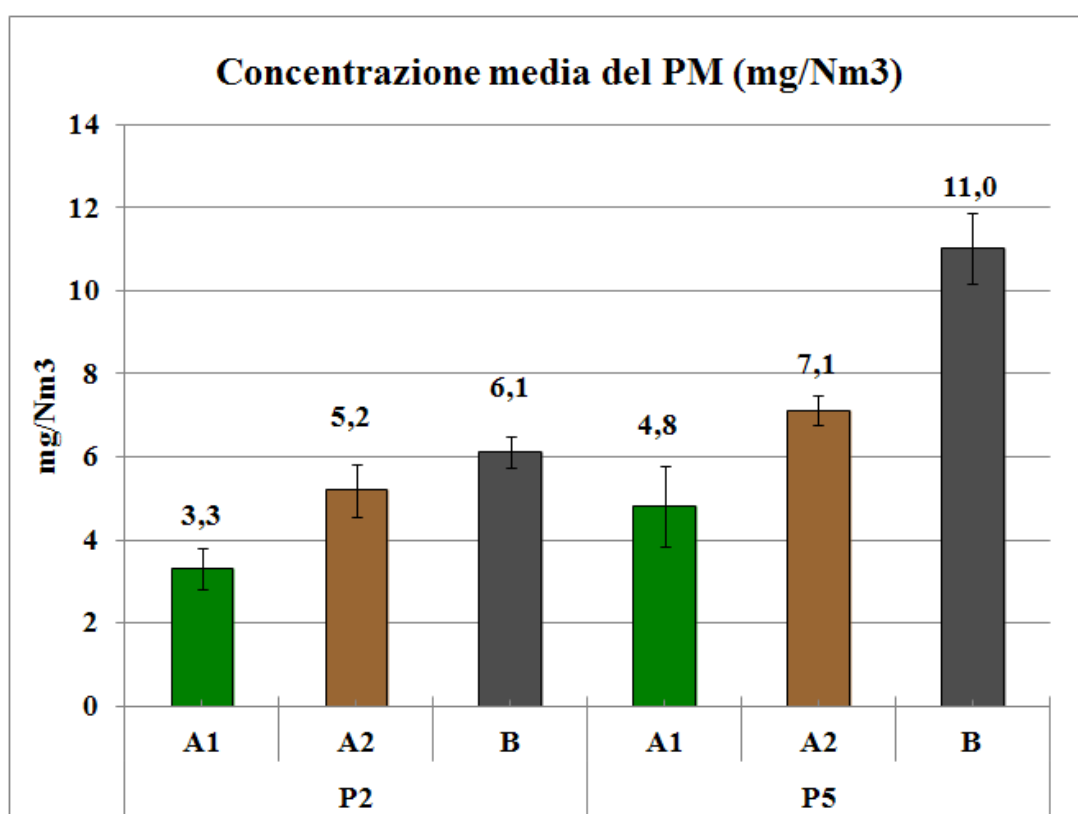


Figura 5.11 Concentrazioni medie di PM. Le barre di errore rappresentano gli intervalli di fiducia al 95 %

Dalla *Figura 5.11* si vede chiaramente che sia a Potenza 2 sia a Potenza 5 i pellet di migliore qualità mostrano una concentrazione media di particolato in aria minore e che a potenza maggiore le concentrazioni aumentano.

L'applicazione del TEST-t conferma che di queste differenze sono significative (vedi allegato 2).

Confrontando le potenze di funzionamento a P5 le concentrazioni medie di PM per tutte le qualità di pellet sono maggiori, semplicemente per fatto che si brucia più combustibile rispetto alla P2.

Per confrontare il valore emissivo di PM sono stati calcolati i fattori di emissione riportati in *Figura 5.12*.

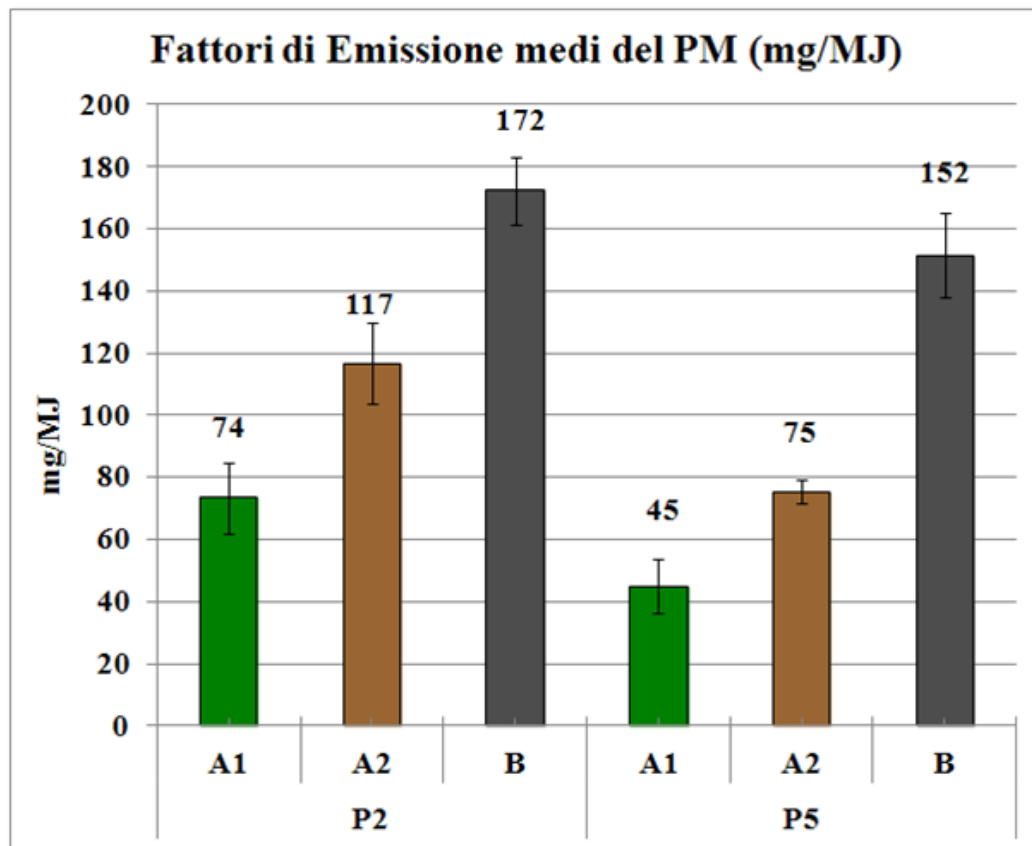


Figura 5.12. Fattori di emissione medi di PM. Le barre di errore rappresentano gli intervalli di fiducia al 95 %

Anche sui fattori di emissione è stato applicato il TEST-t: il risultato indica che sia fra le differenti qualità di pellet sia fra le potenze di funzionamento le differenze sono significative (vedi allegato 2)

Precisamente pellet di migliore qualità (A1>A2>B) mostrano minori emissioni di particolato alle due potenze di funzionamento, in linea con diversi altri studi^{76;73}.

Aumentando la potenza di funzionamento della stufa, da P2 a P5, si ha una diminuzione dei fattori di emissione del particolato emesso: per il pellet A1 e A2 diminuisce del 40% mentre per il pellet B del 20 %.

La riduzione dei fattori di emissione del PM all'aumentare della potenza d'esercizio del dispositivo è dovuto ad un miglioramento dell'efficienza di ossidazione della sostanza organica, dovuto all'aumento della temperatura e della portata di aria comburente nella camera di combustione. Invece l'aumento di PM al calare della qualità del pellet è

prodotto sia da una combustione peggiore provocata dal minor potere calorifico netto e maggior umidità, sia dal maggior contenuto di ceneri dei pellet di bassa qualità.

5.3.2 CONCENTRAZIONE DEGLI IONI SOLUBILI

La *Tabella 5.4* e rappresenta i fattori di emissione medi (mg/MJ) degli anioni divisi per qualità del pellet e per potenza della stufa.

Tabella 5.4. Fattori di emissione medi degli anioni per qualità del pellet e potenza della stufa. In rosso i valori per cui tutti i dati dei tre test sono sotto il LOQ.

	P2			P5		
	A1 mg/MJ	A2 mg/MJ	B mg/MJ	A1 mg/MJ	A2 mg/MJ	B mg/MJ
Cl ⁻	<2,2±nd	3,4±0,5	7±4	2±1	2,8±0,2	8,2±0,4
NO ₂ ⁻	0,7±0,1	2,8±0,3	5±2	1,0±0,4	1,8±0,1	3,1±0,3
NO ₃ ⁻	0,7±0,1	0,6±0,2	0,8±0,2	0,23±0,01	0,26±0,03	0,4±0,1
SO ₄ ²⁻	5,1±0,2	12,7±0,8	27±11	7±3	13,7±0,2	37±2
Totali	8,6±0,3	20±1	40±12	10±3	18,6±0,3	48±2

nd = non disponibile perché i valori rinvenuti sono inferiori al LdQ

Per tutte le qualità di pellet l'anione emesso in maggior misura risulta essere il solfato, mentre il fattore di emissione medio degli altri anioni analizzati è molto minore. Due studi^{77;78} utilizzando analisi XRD evidenziano che i principali sali ritrovati nel particolato prodotto da stufe a pellet sono K₂SO₄, K₃NaSO₄ e KCl, composti che volatilizzano alle temperature di combustione e ricondensano alla temperatura ambiente formando particolato inorganico fine.

L'emissione media fra le qualità di pellet è differente: infatti pellet di bassa qualità che hanno un maggior contenuto elementare di ceneri, zolfo, cloro e azoto mostrano anche fattori di emissione più elevati per tutti gli anioni. Le differenze maggiori si evidenziano fra il pellet B e le qualità A1 e A2, dovute alla maggior % di ceneri ed elementi inorganici nel pellet B; applicando il TEST-t le differenze fra le qualità di pellet non sono del tutto confermate anche a causa della discreta variabilità dei dati.

Analizzando i dati con il TEST-t per confrontare l'influenza della potenza della stufa sull'emissione degli anioni della stessa qualità di pellet, non si notano differenze significative fra i cloruri, solfati e nitriti (ad eccezione per i nitriti del pellet A2), sinonimo che l'aumento dell'efficienza di combustione passando dalla P2 alla P5 non ha

effetti sull'emissione degli anioni; i nitrati mostrano una diminuzione dei fattori di emissione a P5, e al contrario degli altri anioni sembrano essere influenzati dalla potenza della stufa, in quanto le differenze passando dalla P2 alla P5 sono significative, ad eccezione del pellet A2.

Quindi l'emissione degli anioni è molto influenzata dalla tipologia di pellet utilizzato, mentre la potenza della stufa sembra non influire (ad eccezione dei nitrati) in modo particolare, come riportato in altri studi^{73;79}.

La *Figura 5.13* mostra le composizioni percentuale media degli anioni sul PM.

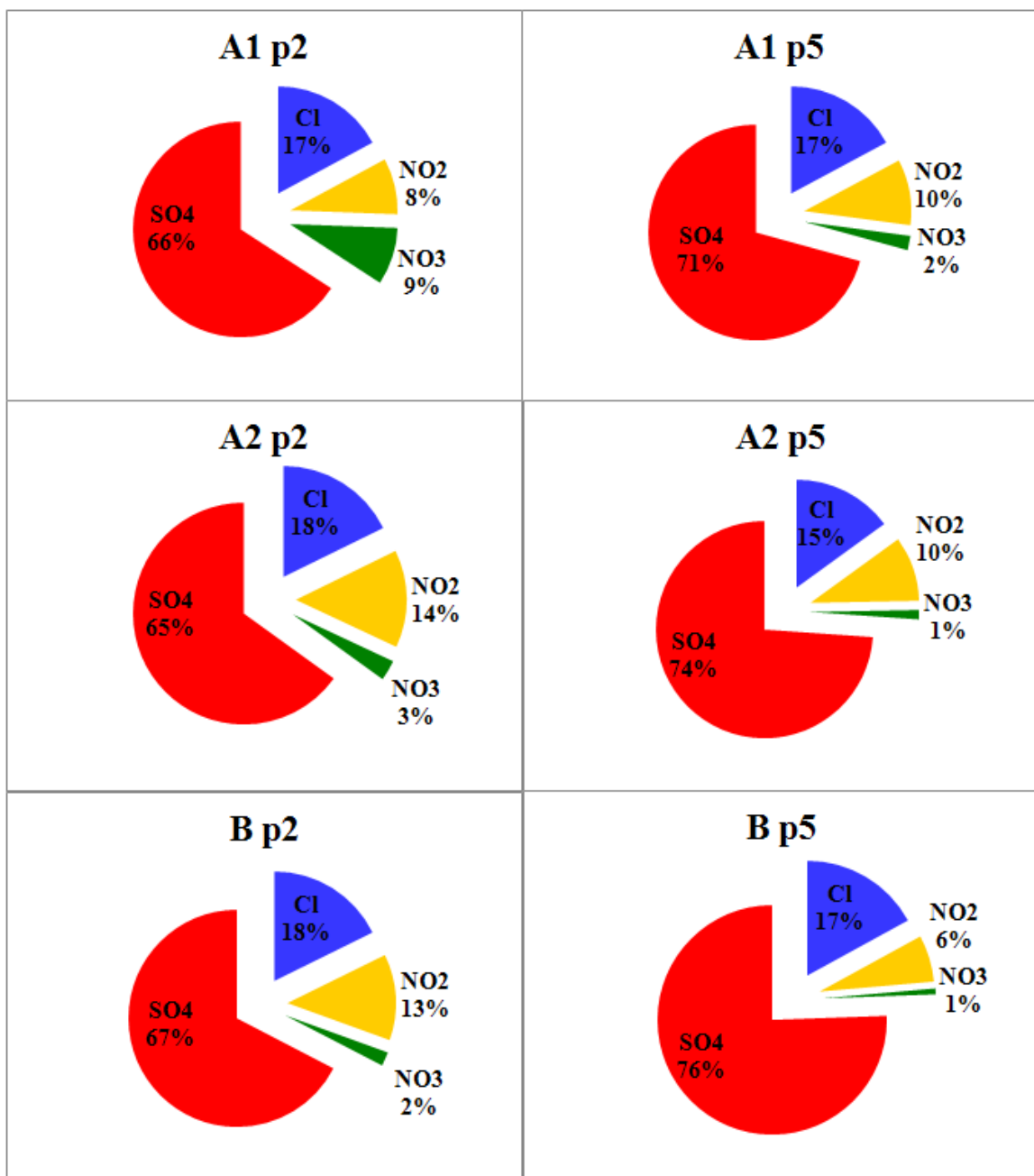


Figura 5.13 Composizione percentuale media degli anioni sul PM

Le composizioni percentuali degli anioni sul particolato sono molto simili per qualità del pellet e potenza termica della stufa. I solfati sono i principali costituenti del particolato seguiti dai cloruri, nitriti e nitrati.

In particolare solo i solfati mostrano un trend comune alle tre qualità di pellet cioè un aumento percentuale passando dalla potenza 2 alla 5.

La *Tabella 5.5* rappresenta i fattori di emissione medi in mg/MJ dei cationi divisi per qualità del pellet e per potenza della stufa.

Tabella 5.5 Fattori di emissione medi dei cationi per qualità del pellet e potenza della stufa. In rosso i valori sotto il LOQ.

	P2			P5		
	A1 mg/MJ	A2 mg/MJ	B mg/MJ	A1 mg/MJ	A2 mg/MJ	B mg/MJ
Na ⁺	<1,41±nd	1,0±0,8	2,0±0,6	0,6±0,3	1,54±0,08	2,7±0,2
NH ₄ ⁺	<0,26±nd	0,4±0,6	0,3±0,3	0,1±0,1	<0,131±nd	<0,17±nd
K ⁺	8,1±0,4	25±4	41±16	11±6	26±1	59±5
Totali	9±1	26±4	43±16	12±6	27±1	62±5

nd = non disponibile perché i valori rinvenuti sono inferiori al LdQ

Come si può notare dai valori riportati in *Tabella 5.5* il principale catione rilevato è il potassio mentre sodio e ammonio hanno valori molto bassi e spesso sotto il LOQ.

La bassa emissione di NH₄⁺, è dovuta all'elevata efficienza delle stufe a pellet e al basso contenuto di azoto nei pellet che porta alla quasi totale ossidazione dell'azoto a NO^{77:75}; infatti a P5, con l'aumento di efficienza di combustione, NH₄⁺ è risultato quasi sempre sotto il LOQ.

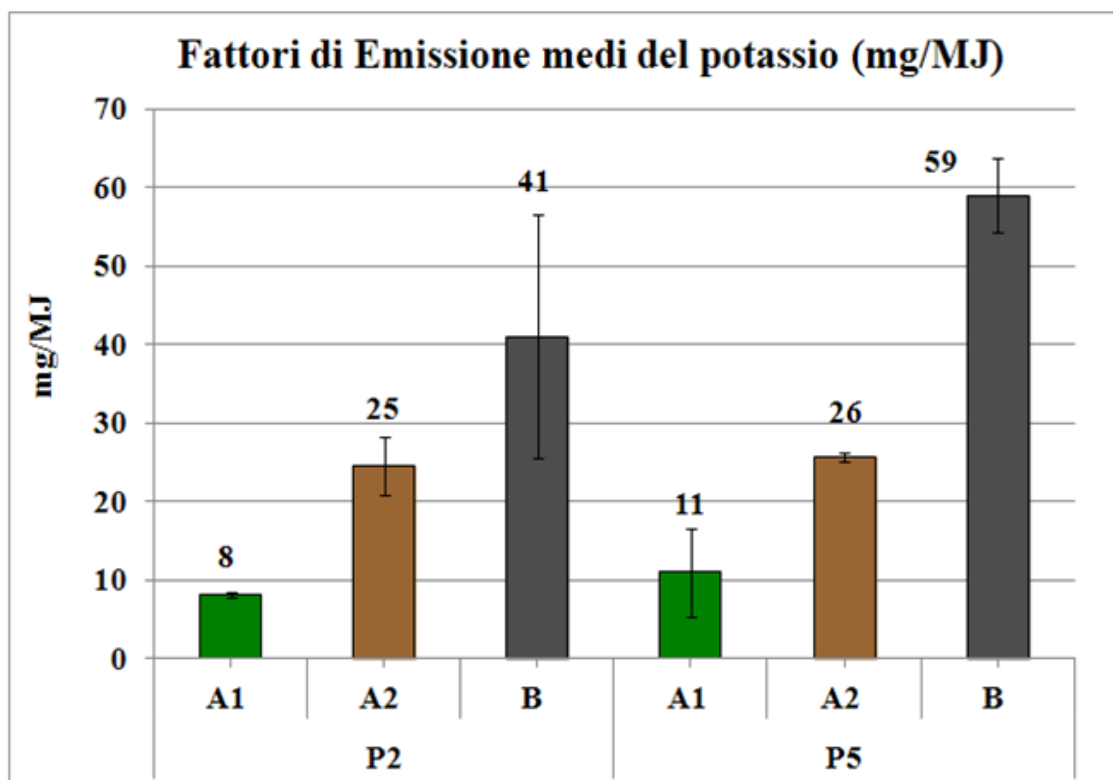


Figura 5.14. Media su tre test dei fattori di emissione di K^+ per qualità del pellet e potenza della stufa.

Lo stesso andamento dei fattori di emissione degli anioni, lo ritroviamo anche per il potassio (Figura 5.14).

Infatti pellet di qualità inferiore quindi con percentuali di ceneri maggiori, hanno emissioni di K^+ molto maggiori; confrontando invece le stesse qualità di combustibile alle due potenze di funzionamento della stufa, le emissioni sono molto simili. Anche per il potassio si è applicato il TEST-t (livello di significatività del 5%): fra le diverse qualità di pellet tutte le differenze risultano significative ad eccezione del pellet B con i pellet A1 e A2 alla potenza 2, derivante dall'alta variabilità dei dati dei test BP2; confrontando invece la stessa qualità di pellet alle due potenze di funzionamento le differenze non sono significative.

5.3.3 CONCENTRAZIONE DEL CARBONIO TOTALE

In *Figura 5.15* sono rappresentati i fattori di emissione medi del carbonio totale.

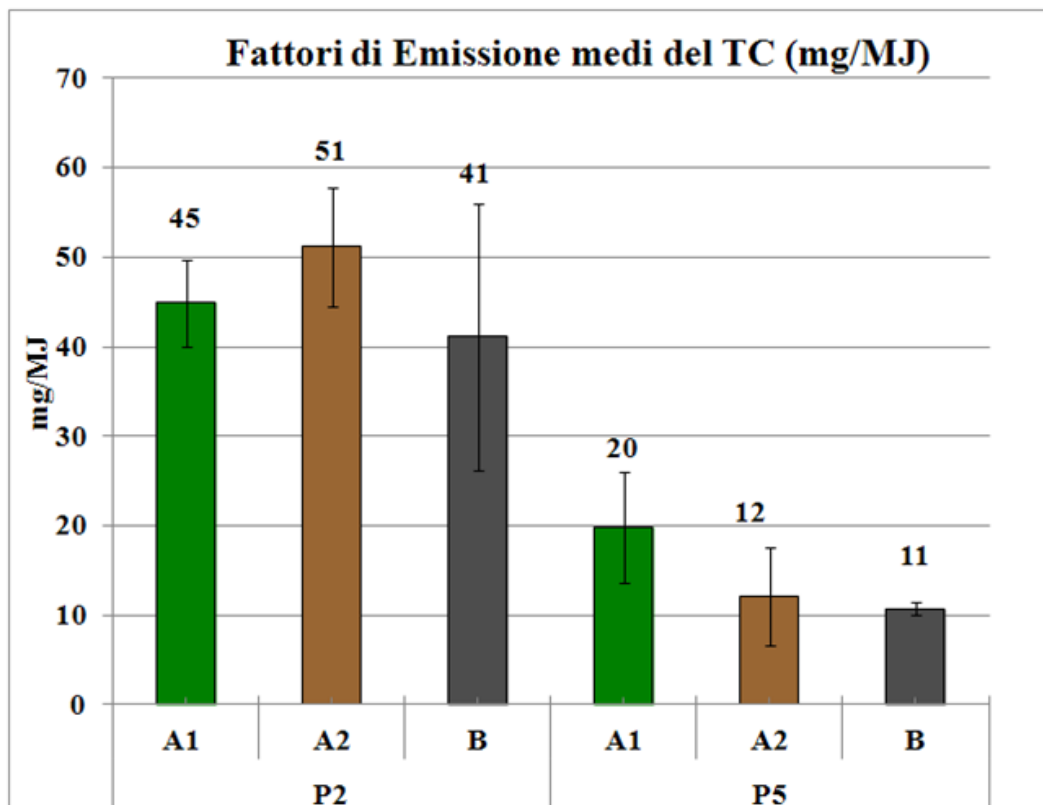


Figura 5.15 Media su tre test dei fattori di emissione del Carbonio totale sul PM

I fattori di emissione del carbonio totale fra le tre qualità di pellet mostrano valori molto simili.

Concentrandosi invece sui fattori di emissione fra le due potenze di funzionamento è evidente che a P5 l'emissione di carbonio risulta molto minore.

Questi risultati sono confermati dall'applicazione del TEST-t, con un livello di significatività del 5%, sui fattori di emissione: le differenze fra le medie risultano significative confrontando la stessa qualità di pellet alle due potenze di funzionamento, mentre le medie fra le diverse qualità di pellet non mostrano differenze significative.

E' abbastanza evidente che la maggior formazione di particolato carbonioso è legata alla minor efficienza di combustione della stufa alla potenza inferiore, mentre all'aumentare della potenza termica l'emissione di carbonio decresce sensibilmente.

5.3.4 CONCENTRAZIONE DEGLI IPA

La *Figura 5.16* rappresenta i fattori di emissione per qualità di pellet e potenza di funzionamento della stufa della sommatoria degli IPA analizzati: Fluorantene, Pirene, Benzo(a)antracene, Crisene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Benzo(a)pirene, Dibenzo(a,h)antracene, Benzo(g,h,i)perilene, Indeno(1,2,3-c,d)pirene.

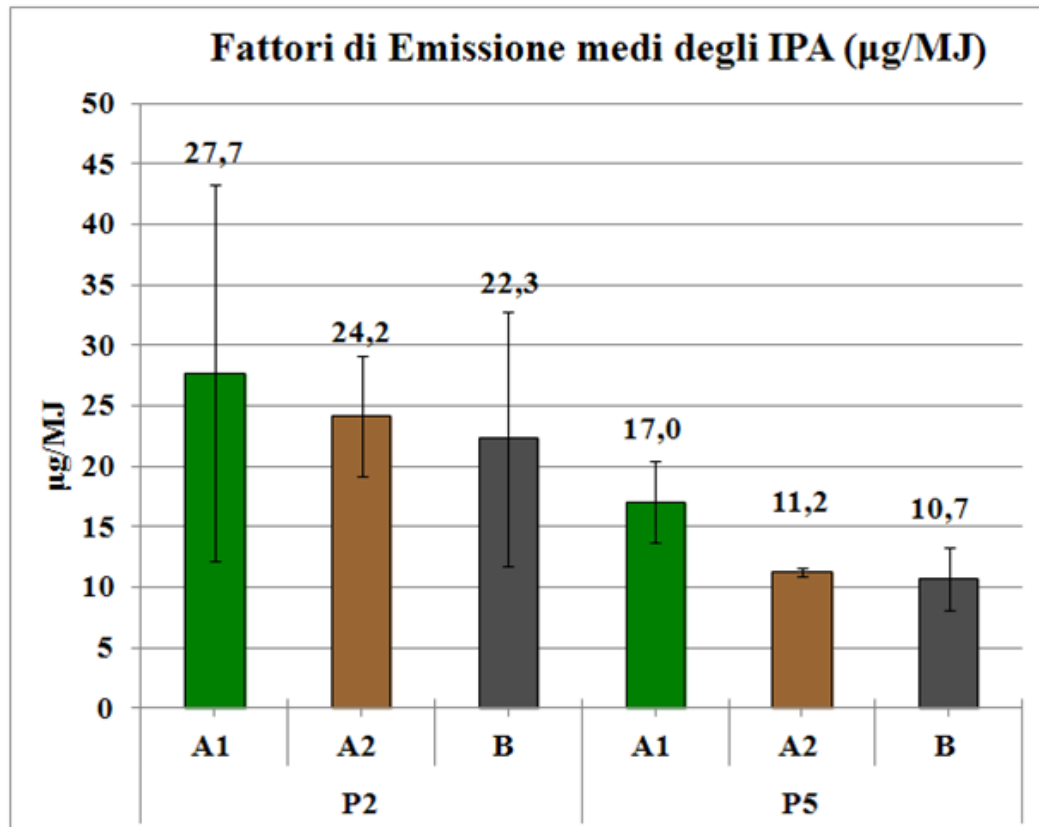


Figura 5.16. Media sui tre test dei fattori di emissione degli IPA ($\mu\text{g}/\text{MJ}$).

Le emissioni di IPA presentano un'alta variabilità nella misura; per questo motivo con lo scopo di capire se le medie calcolate sono significativamente differenti si è applicato il TEST-t (livello di significatività del 5%) per confrontare le medie della sommatoria degli IPA fra le qualità di pellet e fra le potenze termiche della stufa. Le uniche differenze significative rilevate dal TEST-t sono fra il pellet A2 P2 e il pellet A2 P5, e fra il pellet A2 P2 e il pellet B P5.

Sebbene quindi vi sia una bassa significatività delle differenze tra le emissioni medie, si nota comunque un trend emissivo.

In generale l'emissione di IPA diminuisce al passaggio dalla potenza 2 alla potenza 5 (Figura 5.16), chiaro indice di miglioramento del processo di combustione, con andamenti simili a quelli del carbonio totale. Fra le diverse qualità di pellet invece non si notano trend di alcun tipo, ma i valori medi sono molto simili.

Andando a studiare più in dettaglio la miscela di IPA (Figura 5.17) si può notare che Fluorantene e Pirene, sono i due IPA emessi in maggior percentuale da quasi tutte le qualità di pellet. I due pellet di qualità minore (A2 e B) alla potenza massima di funzionamento della stufa (P5) mostrano una maggior emissione di IPA con un maggior peso molecolare e tossicità rispetto a fluorantene e pirene.

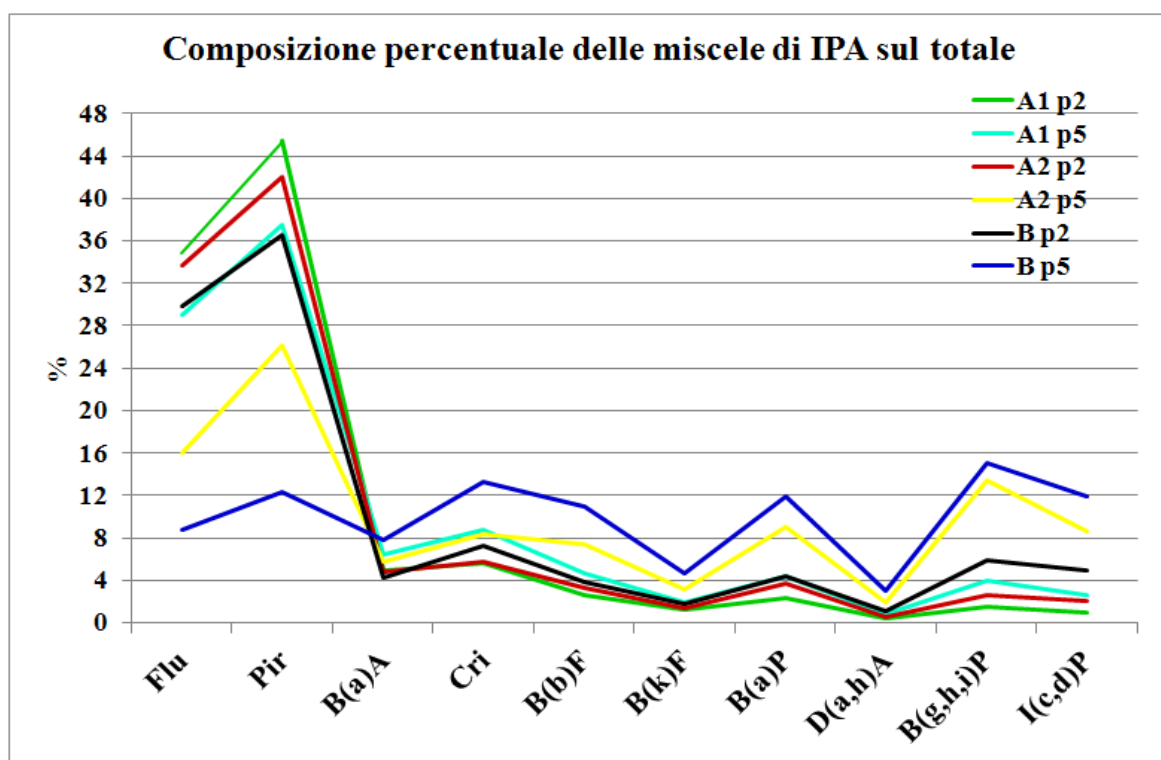


Figura 5.17. Composizione percentuale delle miscele di IPA sul totale.

Esprimendo i fattori di emissione in B(a)P equivalente (Figura 5.18), secondo i fattori di tossicità equivalente riportati in Tabella 3.7 è possibile confrontare le qualità di pellet in base alla reale tossicità di IPA emessi, dando significato alle differenze di composizione viste in Figura 5.17.

I due principali IPA emessi ossia fluorantene e pirene sono anche i meno tossici (TEF=0,001); mentre Benzo(a)Pirene e il Dibenzo(a,h)Antracene hanno elevata tossicità (TEF=1).

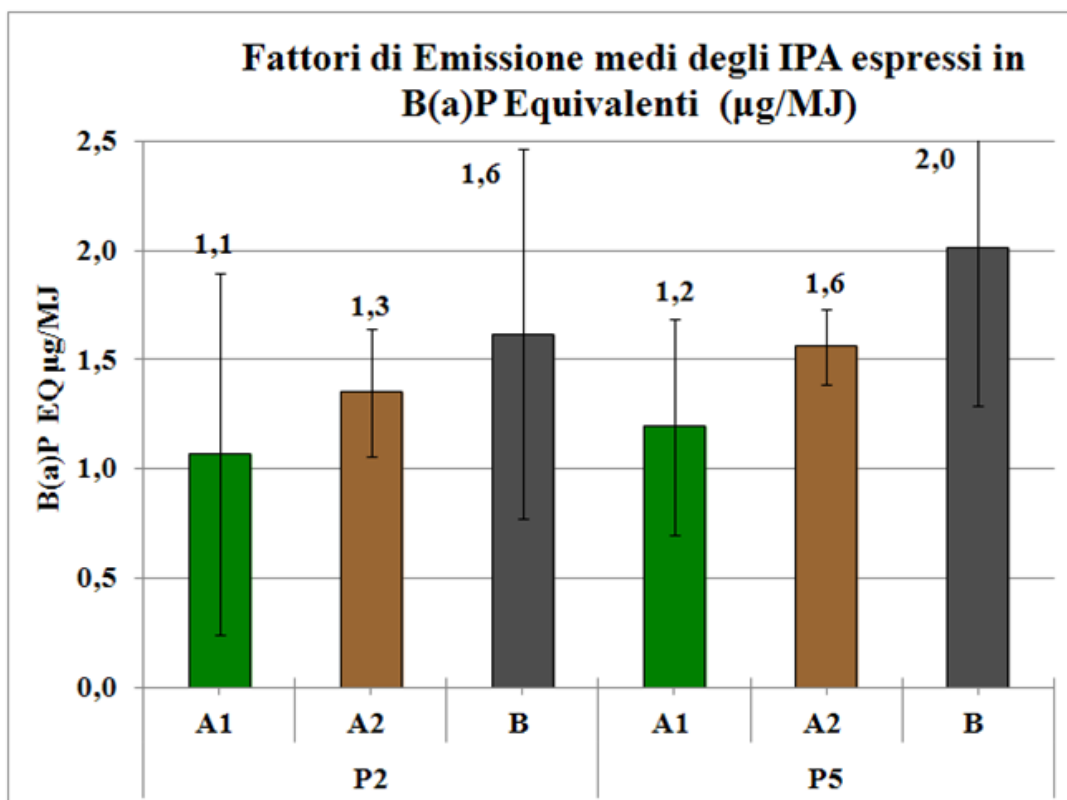


Figura 5.18 Fattori di emissione medi espressi in B(a)P Equivalenti.

Seppur le differenze riscontrate dal TEST-t non siano significative, pare che pellet di minor qualità abbiano fattori di emissione espressi come B(a)P equivalenti maggiori. Comparando invece le potenze di funzionamento della stufa si rileva un leggero aumento dei fattori di emissione espressi come B(a)P a potenza 5 comportamento opposto se confrontato con la *Figura 5.13*, in cui a potenza 5 i fattori di emissione quasi dimezzano; infatti dalle composizioni percentuali (*Figura 5.17*) si vede chiaramente che a potenza 5, tranne che per il pellet A1, vengono emessi IPA con tossicità maggiore e in particolare B(a)P.

In sintesi, nonostante l'alta variabilità nelle emissioni porta a delle differenze non significative tra i vari test, pare che la combustione di pellet di migliore qualità emette più IPA ma con bassa tossicità (fluorantene e pirene), mentre pellet di qualità peggiore emettono meno IPA ma con maggiore tossicità. Anche la potenza di funzionamento della stufa influisce sulla formazione di IPA, anche se in maniera limitata: infatti a potenza 5 vengono emessi meno IPA ma con tossicità maggiore rispetto alla potenza 2 alla quale fluorantene e pirene risultano i maggiori IPA emessi.

5.3.5 DETERMINAZIONE QUALITATIVA COV

La Tabella 5.6 mostra i composti organici volatili determinati.

Tabella 5.6 COV determinati mediante la libreria del software NIST08 LIBRARY, NIST/EPA/NIH, Mass Spectral Database. TSE indica trimetil-silil-etero/estere

Composti organici	% Similarità	Ioni caratteristici	Riferimenti bibliografici
n-Acidi alcanoici			
Acido propanoico TSE	89	73,117,147	
Acido esanoico TSE	91	75, 117,173	
Acido ottanoico TSE	84	73,75,117,201	56,58
Acido decanoico TSE	76	73,75,117,229	56,58,59
Acido eicosaneico	75	55,57,82	56,58,59
Acido pentadecanoico	84	57,71,85	56,58,59
Acido octadecanoico TSE	87	69,81,95	56,58,59
Acido nonanoico TSE	87	73,75,117,215	56,58,59
n-Alcani, n-Alcheni			
Dodecano	86	57,71,85	56
Pentadecano	91	57,71,85	56
Hexadecano	80	57,71,85	59
Eicosano	78	73,117,132,313	56,58,59
Tetradecano	89	57,71,85	
Undecil-ciclopentano	84	69,55,68,83	
1-Hexadecene	91	55,69,56,70	
Metossifenoli e benzene sostituito			
Cinnamaldeide (E)	83	131,51,78,103	59
P-Tert-butil Fenolo	90	105,179,135,77	
Acido benzoico TSE	92	105,179,135,77	56,59
2,5-Diterbutil Benzochinone	72	57,165,55	
2,4-diterbutil-fenolo	93	191,57,192	
3,5-diterbutil-4-idrossibenzaldeide	93	219,57,191,234	56,59
1,5-Difenil-4-penten-1-one	87	74,87,55	
Di-isobutil-ftalato	89	149,57,150,	
n-Esteri, n-chetoni, n-alcoli			
Eptadecanone	72	105,236,91	
Metil estere dell'acido 10-octadecenoico	93	57,73,55	56,59
Geranilgeraniolo	87	69,81,95	
Nonanale	88	57,69,82,98	56,58
Exadecanoato di metile (palmitato)	91	60,57,73,55,129	56

In Allegato 1 sono riportate le formule di struttura delle molecole determinate.

Attraverso la libreria del software (NIST08 LIBRARY, NIST/EPA/NIH, Mass Spectral Database), che confronta lo spettro di massa registrato con spettri simili presenti nel suo database è stato possibile individuare la corrispondente molecola organica.

La libreria indica anche la percentuale di similarità, ossia la somiglianza fra lo spettro di massa rilevato e quello presente nel database; per il seguente lavoro è stata scelta come percentuale minima di similarità sopra alla quale si può stabilire che la molecola corrispondente allo spettro di massa della libreria ha una corrispondenza accettabile con la molecola da identificare, il 70%. Spesso può capitare che la molecola non abbia la medesima formula bruta o formula di struttura, ma generalmente è caratterizzata da medesimi gruppi funzionali e quindi il match con la libreria permette una caratterizzazione qualitativa di screening utile.

Anche qualora la libreria individuasse delle corrispondenze fra lo spettro presente nel database del software con lo spettro sperimentale, per stabilire se l'identificazione ha una sua validità. è stato utile verificare la presenza o meno di alcune frammentazioni caratteristiche.

Infine l'utilizzo di standard certificati sarebbe il passo successivo per confermare la struttura della molecola valutando se i tempi di ritenzione degli standard coincidano con i composti incogniti.

Dalla *Tabella 5.6* nella colonna riferimenti bibliografici sono riportati altri studi in cui vengono rilevati gli stessi composti organici nel particolato; da sottolineare che questi studi non utilizzano stufe a pellet per i test di combustione ma stufe a legna o a cippato impiegando varie qualità e tipologie di legno. Non sono invece presenti in letteratura studi simili sulle emissioni di stufe a pellet.

In questo studio anche ottimizzando al meglio l'estrazione e l'analisi, e concentrando il più possibile il campione, il rapporto segnale rumore non è risultato ottimale; si può capire perciò che i COV siano decisamente poco concentrati nel PM a causa dell'elevata efficienza di combustione delle stufe a pellet.

La *Figura 5.19* riporta la sommatoria dei valori delle aree dei composti determinati (definite mediante l'integrazione dei picchi nello spettro di massa TIC) suddivisi per classi di composti come in *Tabella 5.7*.

I valori delle aree determinate sono un utile strumento di comparazione fra le varie qualità di pellet, ma singolarmente forniscono poche informazioni.

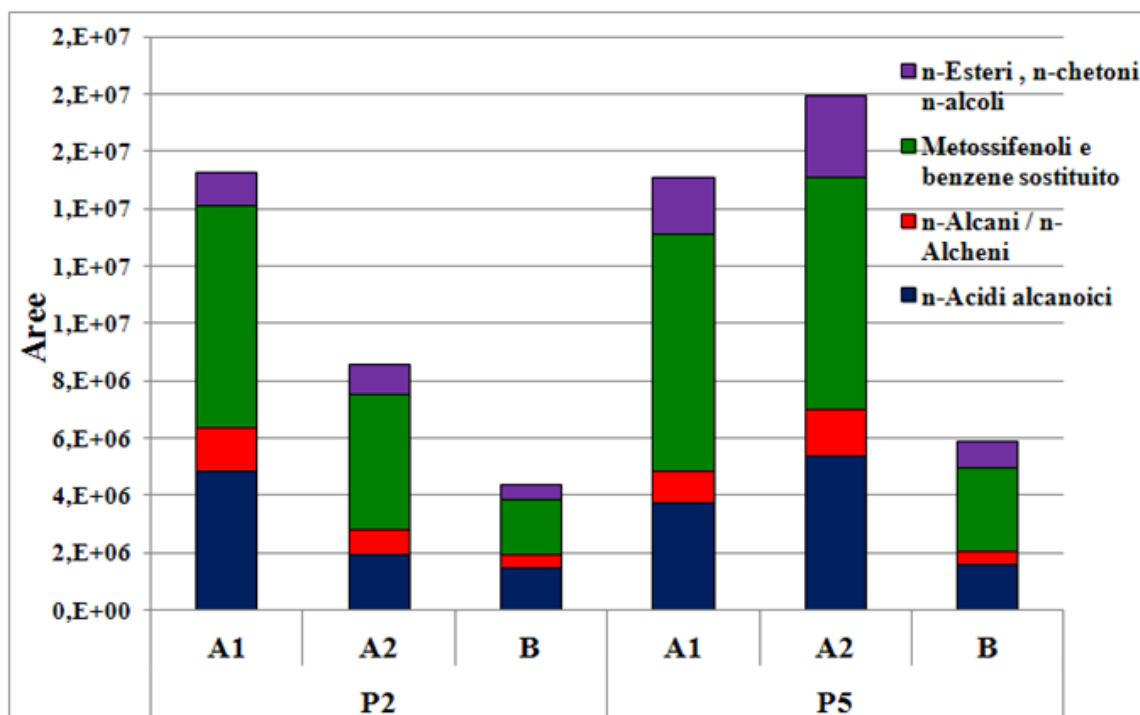


Figura 5.19 Sommatoria dei valori delle aree dei composti determinate suddivisi per classi di composti.

Confrontando le tipologie di pellet si nota che il pellet B ha una sommatoria delle aree di tutti i composti minore per le due potenze; la potenza di funzionamento invece sembra non influire sulle aree tranne che per il pellet A2, le quali aumentano alla P5.

Concentrando l'attenzione sulle categorie di molecole si osserva che la classe di composti la cui sommatoria delle aree mostrano valori maggiori in tutte le qualità di pellet sono i metossifenoli e benzeni sostituiti cioè composti derivanti dalla combustione della lignina; i secondi per sommatoria delle aree sono gli *n-Acidi alcanoici*, seguiti da *n-esteri, n-chetoni e n-alcoli* e da *n-alcani e n-alcheni* cioè tutti composti che derivano da deidratazioni, degradazioni termiche, cracking di cere, oli, fosfolipidi e grassi presenti nel legno.

Molti studi ^{53;54;55;56;58;60;80;81} rilevano, nel particolato derivante dalla combustione di varie tipologie di legno con varie pezzature del combustibile e in molte tipologie di stufa domestica, alte concentrazioni di zuccheri anidri quali levoglucosano, mannosano e galattosano; queste molecole derivano dalla combustione della cellulosa ed dell'emicellulosa (*sottoparagrafo 3.4.2.1*), e vengono impiegati come marker per studi sul trasporto e il destino delle emissioni di particolato da combustione di biomasse. In questo studio tali anidro zuccheri non vengono rilevati anche utilizzando la modalità SIM

nella quale si sono selezionati gli ioni caratteristici del levoglucosano, aumentando la sensibilità dell'analisi di circa 100 volte.

Questo risultato è analogo con le conclusioni uno studio presente in letteratura⁸², che confronta le concentrazioni nel particolato di vari analiti fra cui gli anidro zuccheri, fra differenti tipologie di combustibile (pellet, chips, bricchette di legno) di qualità differenti, e utilizzando per i test di combustione 4 diverse stufe e boiler domestici fra cui una moderna stufa a pellet automatica simile a quella utilizzata in questo lavoro. Le conclusioni indicano che per la stufa a pellet automatica in condizioni di regime gli anidro zuccheri non sono emessi in quantità determinabili per tutte le qualità di pellet utilizzato, mentre vengono rilevati utilizzando per i test gli altri sistemi di combustione. Quindi gli anidro zuccheri non sono molecole adatte per essere utilizzate come traccianti di moderne stufe a pellet automatiche.

In questo studio anche altri composti determinati frequentemente in altri studi come acidi resinosi e fitosteroli non vengono rilevati.

5.3.6 COMPOSIZIONE PERCENTUALE DEL PM

Calcolando la concentrazione di ogni analita nelle polveri è stato possibile definire la composizione percentuale del PM per ogni qualità del pellet e potenza di funzionamento della stufa.

In *Figura 5.20* sono riportate i principali composti presenti nel particolato: WSOC (water solve organic carbon) e WSIC (water solve inorganic carbon) sono le componenti solubili del carbonio organico e di quello inorganico (determinati da altri membri del gruppo di ricerca); TC insolubile è il carbonio insolubile prevalentemente formato da carbonio elementare e da composti organici apolari; la percentuale della parte inorganica è suddivisa in: K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , e in “Altri minerali”, dove sono inclusi Na^+ , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- .

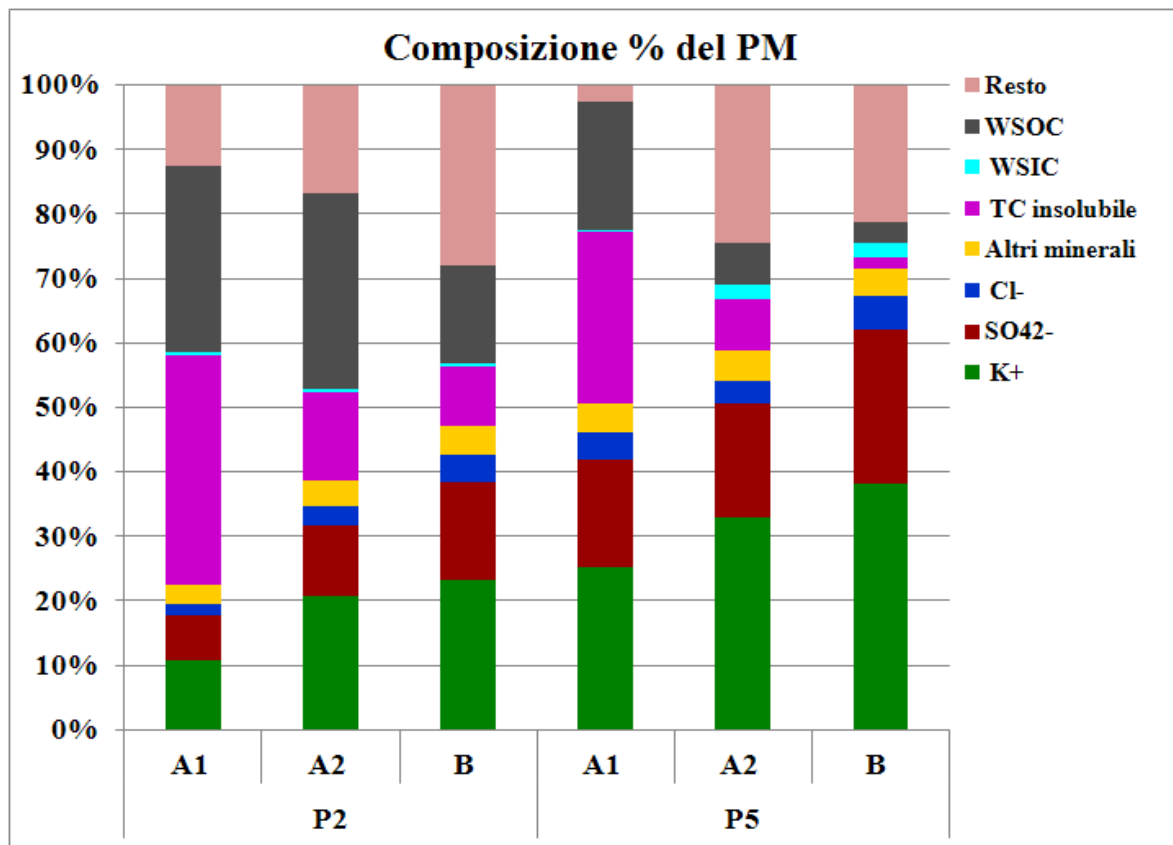


Figura 5.20. Composizione percentuale del particolato.

Dalla *Figura 5.20* si nota che le percentuali di K^+ , SO_4^{2-} sul PM sono influenzate dalla qualità del pellet e dalla potenza di funzionamento della stufa: la minor qualità del pellet e quindi un maggior contenuto di ceneri nella biomassa vergine contribuisce all'aumento

delle percentuali di minerali sul particolato come già determinato con l'analisi dei fattori di emissione; i dati di composizione del particolato paiono in contraddizione con le conclusioni riportate attraverso l'analisi dei fattori di emissione di potassio e solfati (i quali rimanevano costanti alle due potenze di funzionamento della stufa); a potenza 5 si ha un aumento percentuale di potassio e di solfati nel particolato in quanto a potenza 5 i fattori di emissione delle polveri diminuiscono grazie a una migliore ossidazione della materia organica, portando quindi ad un aumento percentuale degli ioni nel PM, in linea con altri studi⁸³.

La percentuale del WSIC è quasi identica per tutti i pellet alla P2, mentre aumenta di più del triplo dalla P2 alla P5 per i pellet A2 e B. Al contrario per il pellet A1 tende a diminuire.

Si può dedurre che la maggior presenza di minerali nel pellet A2 e B, in particolare potassio, unito alla maggior temperatura e turbolenza dei gas alla P5, porti a una maggiore volatilizzazione dei carbonati e bicarbonati, i quali ricodensano poi sul particolato.

La percentuale della parte carboniosa del particolato diminuisce con l'aumentare della potenza termica della stufa, circa del 20 % per il pellet A1 e B e del 30% per il pellet A2; questo è attribuito, come già visto per i fattori di emissione, all'aumento dell'efficienza di combustione a P5.

Il confronto fra le qualità di pellet alla stessa potenza di funzionamento della stufa, mostra una maggiore percentuale di TC insolubile e WSOC all'aumentare della qualità dei pellet, differenze più marcate alla potenza 5 e per il TC insolubile.

Questo comportamento è alquanto insolito per il fatto che nel capitolo 5.2 confrontando i fattori di emissione del CO si è concluso che pellet di qualità peggiore emettono anche una maggior quantità di CO, indice di combustione incompleta e scarsa ossidazione della materia organica. La stessa problematica è stata affrontata in due altri due studi^{73;84}:

nello studio⁸⁴ di *Henrik Wiinikka e Rikard Gebart* la combustione di pellet con un maggior contenuto elementare di ceneri (in particolare con elevati contenuti di K^+ , Na^+) mostravano una minor emissione di particolato organico e in particolare carbonio elementare, mentre i livelli di CO risultavano comparabili fra tutti i pellet; il fenomeno è stato spiegato attraverso due ipotesi:

1. la diversa struttura organica del legno (lignina, cellulosa ed emicellulosa) con cui è formato il pellet influenza la produzione di particelle organiche;

2. l'alta resa di ossidazione e la velocità con cui bruciano le particelle organiche è influenzata dai metalli alcalini presenti nel pellet, i quali hanno un effetto catalitico nel processo di ossidazione e aumentano la velocità di combustione delle particelle di carbonio elementare.

In questo studio la prima ipotesi è da scartare in quanto il legno con cui sono formati i pellet di diversa qualità è sempre abete, mentre la seconda ipotesi è plausibile.

Se l'ipotesi si può considerare corretta, l'aumento della temperatura a potenza 5 accresce l'efficienza catalitica dei metalli alcalini portando a una netta diminuzione del carbonio (TC insolubile e WSOC) nei pellet A2 e B, mentre nel pellet A1 povero di minerali questo effetto non si evidenzia in modo così accentuato. L'effetto catalitico in questo studio si rileva sia per il TC insolubile che ingloba la maggior parte del carbonio elementare ma anche per il WSOC.

Inoltre l'aumento di particelle organiche non sembra connesso con le totali condizioni di combustione gassosa, cioè una maggior emissione di CO non implica anche una maggior emissione di particolato carbonioso.

5.4 CARBONIO ORGANICO E INORGANICO NELLE CENERI PESANTI

Al fine di caratterizzare completamente gli impatti della combustione delle stufe a pellet, si è determinata la percentuale di carbonio totale, inorganico e organico nelle ceneri di combustione.

Come descritto precedentemente, non è stato possibile prelevare le ceneri per potenza di funzionamento della stufa, ma sono state raccolte alla fine di ogni test dopo la combustione del pellet alle due potenze di funzionamento. I problemi di combustione causati dal pellet B, che saranno meglio descritti nel capitolo 5.6, non hanno permesso di raccogliere le ceneri alla fine dei cicli di combustione per due test su tre; perciò per il pellet B è stato considerato un solo dato.

In *Figura 5.21* sono rappresentati i valori percentuali del TOC e in IC nelle ceneri.

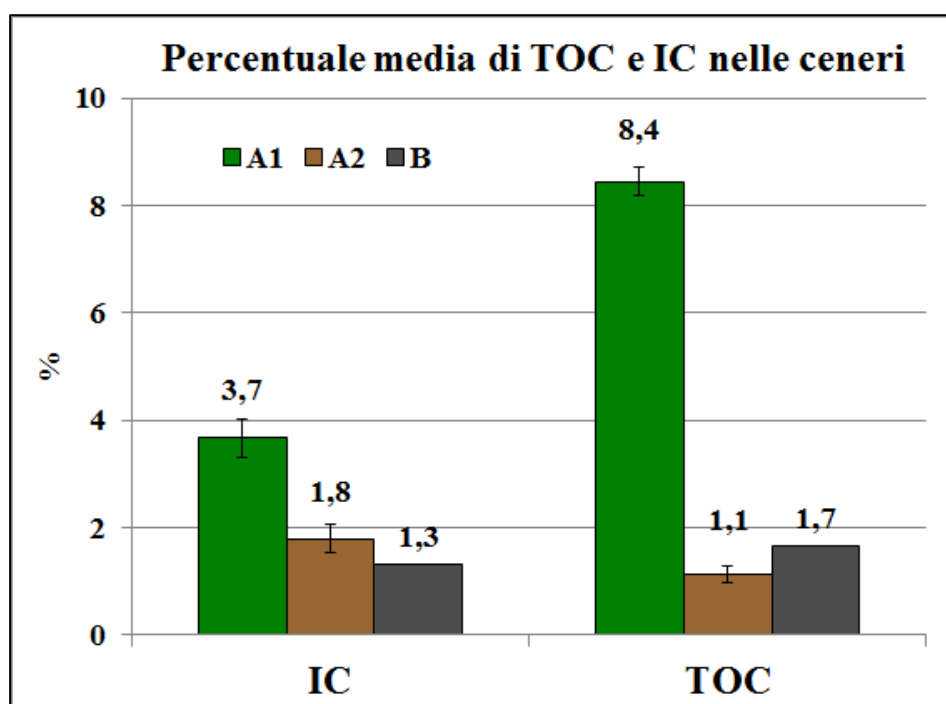


Figura 5.21. Percentuale media del TOC e IC nelle ceneri pesanti.

Come si nota in *Figura 5.21* il TC (cioè la somma del TOC e dell'IC) presente nelle ceneri del pellet A1 è 4 volte più concentrato che nelle ceneri delle qualità A2 e B che mostrano percentuali di TC praticamente uguali. Le differenze percentuali fra il carbonio

organico e inorganico nelle ceneri dei pellet A2 e B sono minime, mentre nelle ceneri del pellet A1 il carbonio organico totale è più del doppio.

Si è applicato il TEST-t (livello di significatività del 5%) fra le percentuali del IC e TOC: le differenze risultano significative fra il pellet di qualità A1 e le altre due tipologie di pellet sia per l'IC, che per il TOC (vedi allegato 2).

La maggior percentuale di TC nelle ceneri del pellet A1, è in linea con le percentuali di carbonio totale ritrovati nel PM (paragrafo 5.3.6), nel quale il pellet A1 mostrava sempre le maggiori percentuali. Le ipotesi fornite in quel caso possono spiegare anche l'andamento del carbonio totale riscontrato nelle ceneri, cioè la maggior percentuale di metalli alcalini presenti nel pellet, svolgono un'azione catalitica nel processo di ossidazione e aumentano la velocità di combustione delle particelle di carbonio; oltre a questo il maggior sviluppo di ceneri dalla combustione di pellet di scarsa qualità, tende a diluire il carbonio portando a minori percentuali. In Figura 5.22 è rappresentato il contenuto in grammi di IC e TOC nelle ceneri totali prodotte dalla combustione delle diverse qualità di pellet.

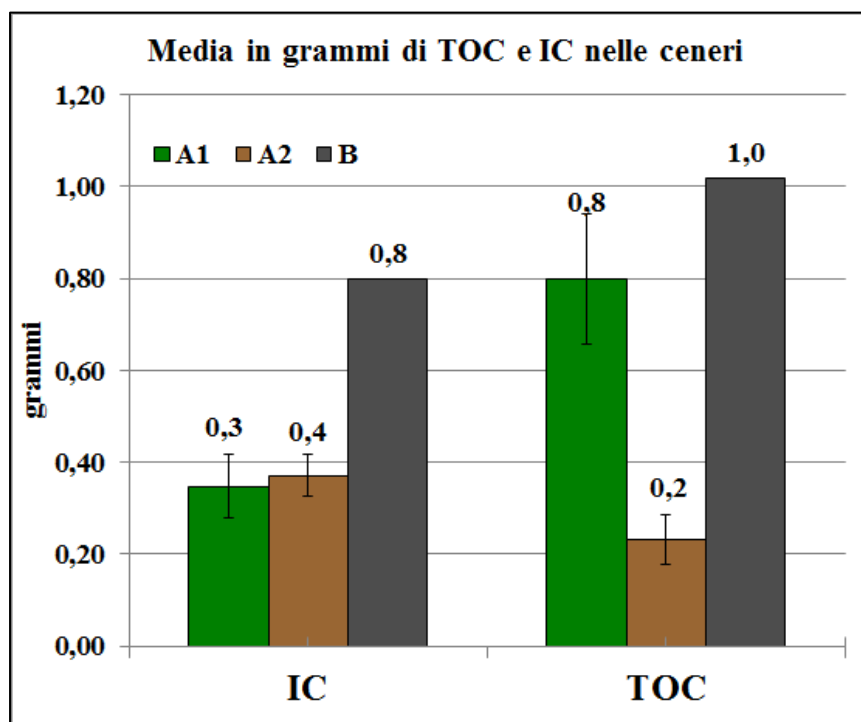


Figura 5.22. Media di carbonio sul totale delle ceneri prodotte.

Il IC nelle ceneri del pellet B è il doppio rispetto agli altri due combustibili che invece mostrano valori simili; questo risultato può essere correlato con quello dei fattori di emissione degli ioni solubili: la combustione di pellet di più scarsa qualità porta sia

maggiori emissioni dei principali ioni solubili sia una maggiore quantità di carbonati e bicarbonati nelle ceneri.

I risultati del TOC sono alquanto inaspettati, in quanto la quantità di carbonio presente nelle ceneri del pellet di migliore e peggiore qualità risulta essere molto simile, mentre per il pellet A2 il TOC cala di circa 5 volte.

5.5 CONFRONTO DEI FATTORI DI EMISSIONE CON LA LETTERATURA SCIENTIFICA

Il principale strumento a livello Europeo per la ricerca e la consultazione dei fattori di emissione è l'Atmospheric Emission Inventory Guidebook (AEIG), curato dall'European Topic Center for Emission Inventory and Projection e pubblicato dall'Agenzia Europea per l'Ambiente (EEA, 2013)⁸⁵. Per i piccoli impianti di combustione a biomassa, l'AEIG fornisce un fattore di emissione medio (Tier 1) ed uno più dettagliato (Tier 2) distinto per le principali tipologie impiantistiche presenti sul mercato.

La *Tabella 6.1* riporta i valori dei fattori di emissione, allo stato stazionario, forniti dall'AEIG sulla base di diversi studi in letteratura (Tier 2) per stufe a pellet, stufe a legna convenzionali, stufe a gas naturale e stufe a combustibile liquido; nella seconda parte della tabella sono riportati invece i fattori di emissione determinati in questo studio divisi sempre per qualità del pellet e potenza della stufa.

Tabella 6.1 Fattori di emissione forniti dall'AEIG e determinati in questo studio. IF 95% indica l'intervallo di fiducia al 95%.

		NO _x g/GJ	CO g/GJ	PTS g/GJ	B(a)P mg/GJ	B(b)F mg/GJ	B(k)F mg/GJ	I(cd)P mg/GJ
Fattori di emissione forniti dall'AEIG								
Stufa pellet	<i>Valore</i>	80	300	31	10	16	5	4
	<i>IF 95%</i>	50-200	10-2500	10-50	5-20	8-32	2-10	2-8
Stufa convenzionale a legna	<i>Valore</i>	50	4000	800	121	111	42	71
	<i>IF 95%</i>	30-150	1000-10000	400-1600	12-1210	11-1110	4-410	7-710
Stufa a gas naturale	<i>Valore</i>	60	30	2.2	0,00056	0,00084	0,00084	0,00084
Stufa a combustibile liquido	<i>Valore</i>	34	111	2.2	0.08	0.04	0.07	0.160
Fattori di emissione determinati in questo studio								
A1P2	<i>Valore</i>	79	259	73,5	0,64	0,72	0,33	0,29
A2P2	<i>Valore</i>	129	616	116,6	0,90	0,79	0,35	0,50
BP2	<i>Valore</i>	148	1039	172,4	0,98	0,85	0,41	1,10
A1P5	<i>Valore</i>	84	171	44,9	0,76	0,79	0,32	0,44
A2P5	<i>Valore</i>	111	357	75,4	1,02	0,83	0,36	0,97
BP5	<i>Valore</i>	185	1119	151,5	1,27	1,18	0,50	1,28

Confrontando in primo luogo i fattori di emissione di stufe a pellet riportati dall'AEIG con quelli determinati in questo studio si possono trarre alcune considerazioni: sia per i fattori di emissione degli NOx (80 g/GJ) che del CO (300 g/GJ) solo il pellet A1 sia a P2 che a P5 si avvicina al valore suggerito, mentre le altre due qualità di pellet mostrano fattori di emissione più elevati ma che rientrano comunque nell'intervallo di fiducia al 95%.

I fattori di emissione determinati in questo studio per le PTS sono per tutte le qualità di pellet più elevate rispetto al valore indicato dall'AEIG e solo il valore del pellet A1 alla potenza 5 rientra nell'intervallo di fiducia indicato.

Al contrario i valori dei fattori di emissione per i quattro IPA riportati sono, per tutte le qualità di pellet, inferiori ai valori riportati dall'AEIG e anche sotto al limite inferiore dell'intervallo di fiducia al 95%.

I fattori di emissione di CO, PTS e IPA (prodotti da combustione incompleta) delle stufe convenzionali a legna e delle stufe a gas naturale e a combustibile liquido sono riportate per confrontare l'efficienza di combustione con le stufe a pellet: stufe convenzionali a legna emettono molto più CO, PTS e IPA mentre stufe a gas naturale e a combustibile liquido ne emettono molto meno sempre in confronto con le stufe a pellet.

Come detto nel *capitolo 3.2*, l'efficienza di combustione dipende da diversi fattori: il gas naturale e i combustibili liquidi hanno un'efficienza maggiore grazie alla loro natura fisica (gas e liquido) che permette una migliore miscelazione con l'ossigeno e una migliore turbolenza nella camera di combustione, ma anche grazie a una maggiore temperatura della fiamma che accelera la cinetica della reazione di combustione mostrando quindi una minor emissione di prodotti da combustione incompleta.

Le stufe convenzionali a legna invece emettono molti più prodotti incombusti probabilmente a causa della maggior pezzatura rispetto al pellet, maggior umidità, alimentazione manuale, regolazione dell'aria non automatico.

5.6 ULTERIORI CRITICITÀ DEI TEST CON PELLETT B

Durante un test TEST di combustione con il pellet B a potenza 2 si sono verificati problemi di combustione a causa dell'accumulo di ceneri nel braciere, le quali hanno provocato anche lo spegnimento della fiamma; nell'analisi fra le tre qualità di pellet questo TEST non è stato riportato in quanto anomalo rispetto agli altri, ma comunque si sono svolte le analisi nel medesimo modo degli altri TEST.

Questo tipo di problemi di combustione con il pellet di qualità B è stato rilevato in un altro TEST di combustione ma essendo avvenuto dopo l'ora di campionamento non ha compromesso il TEST; questo per sottolineare che questo tipo di problemi con pellet di bassa qualità e ricchi di ceneri sono molto frequenti. Un'analisi comparativa fra il TEST di combustione problematico e i TEST andati a buon fine, è molto utile per determinare i cambiamenti nelle emissioni prodotte. In *Figura 7.1* si confrontano gli andamenti dei ppm di CO del TEST 1 del Pellet B a potenza 2 (Bp2) con il tracciato del TEST problematico sempre del pellet B alla potenza 2 (BP2*).

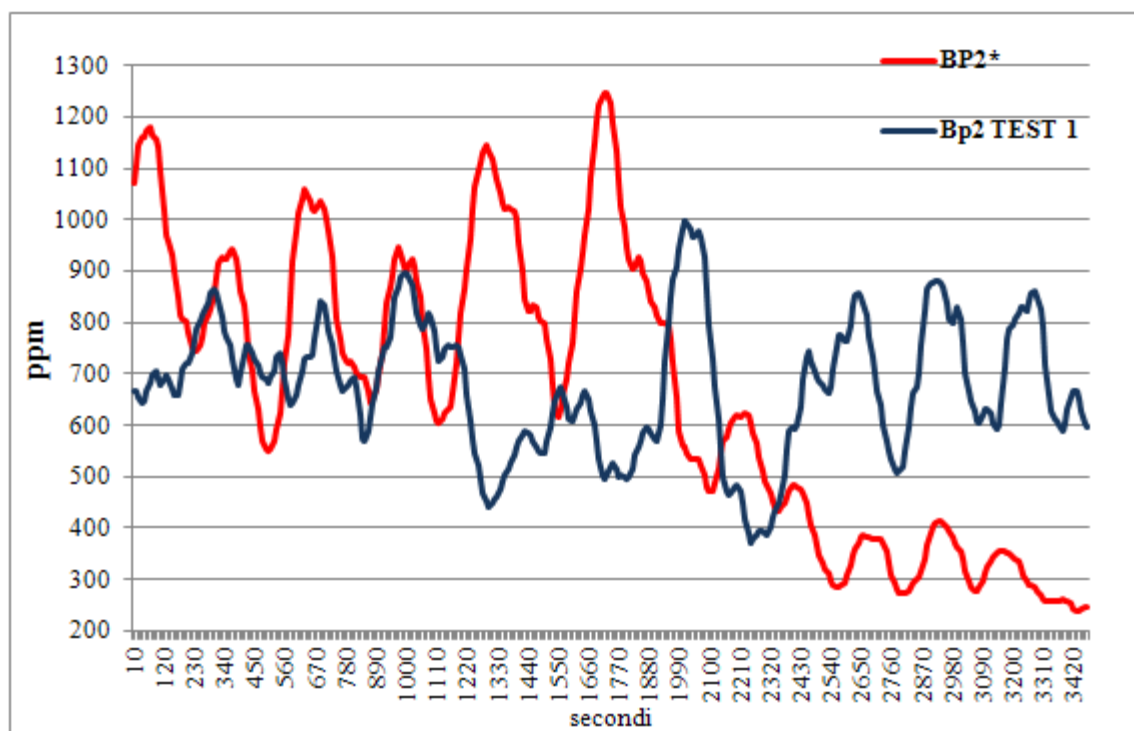


Figura 7.5.1 Confronto dei tracciati di CO del Pellet B a potenza 2 (Bp2) con il tracciato del TEST problematico sempre del pellet B alla potenza 2 (BP2*).

Dalla *Figura 7.1* si nota che gli andamenti dei ppm di CO oscillano per entrambi i pellet attorno ai 600 ppm fino ai 2200 secondi, dopodiché il tracciato del pellet **BP2*** cala fino a circa 200 ppm mentre le emissioni di CO del pellet BP2 rimangono costanti sui 600 ppm; infatti proprio verso la fine del campionamento attorno ai 2200 secondi si è notato che il braciere della stufa si è intasato di ceneri provocando lo spegnimento della fiamma. I tracciati degli NOx e della Temperatura dei gas non sono mostrati poiché non mostrano differenze fra il pellet BP2 e **BP2*** come si vede dalle mediane in *Tabella 7.1*.

Di seguito in *Tabella 7.1* sono riportati i valori determinati per gli analiti del pellet BP2 andato a buon fine (BP2) e quelli del TEST problematico **BP2***.

Tabella 5.1 Fattori di emissioni dei gas e degli analiti determinati nel particolato e mediane dei gas; i valori degli analiti calcolati per il TEST BP2 sono le medie sui tre test effettuati mentre per il pellet **BP2*** è un dato singolo.

Fattori di Emissione dei Gas			
Analita	Unita di misura	BP2 (media su tre test)	BP2*
CO	mg/MJ	1117±41	1071
NOx	mg/MJ	155±5	155
Mediane per Gas e Temperatura			
CO	ppm	616	588
NOx	ppm	63	58
T	°C	107	106
Fattori di Emissione degli Analiti determinati nel Particolato			
TC	mg/MJ	41±15	114
IPA	µg/MJ	22±10	110
IPA	B(a)P EQ µg/MJ	2,6±0,8	7,9
PM	mg/MJ	172±10	230
Cl⁻	mg/MJ	6,8±4,9	8,1
NO₂⁻	mg/MJ	5,1±2,3	2,7
NO₃⁻	mg/MJ	0,8±0,2	0,6
SO₄²⁻	mg/MJ	27±11	27
NH₄⁺	mg/MJ	0,3±0,3	0,3
Na⁺	mg/MJ	1,5±0,7	2,0
K⁺	mg/MJ	41±16	41

Confrontando i fattori di emissione e le mediane di CO e NOx non si rilevano differenze tranne una lieve diminuzione nella mediana del test problematico, in linea con l'andamento riportato in *Figura 7.1*.

Le differenze maggiori si notano invece nei prodotti da combustione incompleta determinati sul particolato: infatti il fattore di emissione del TC triplica, per gli IPA aumenta di 5 volte e per il PM aumenta di un po' meno della metà. Analizzando invece le differenze fra i TEST per gli ioni solubili non si notano grandi differenze.

In *Figura 7.2* è rappresentata la composizione percentuale della miscela di IPA sul totale dei due TEST. Il TEST problematico **BP2*** mostra un andamento molto simile al test BP2 con leggere variazioni percentuali su alcuni IPA; quindi ad influire sul fattore di emissione espresso in B(a)P Equivalente, che come si nota dalla *Tabella 7.1* aumenta del triplo, non è la maggior tossicità degli IPA ma la maggior concentrazione.

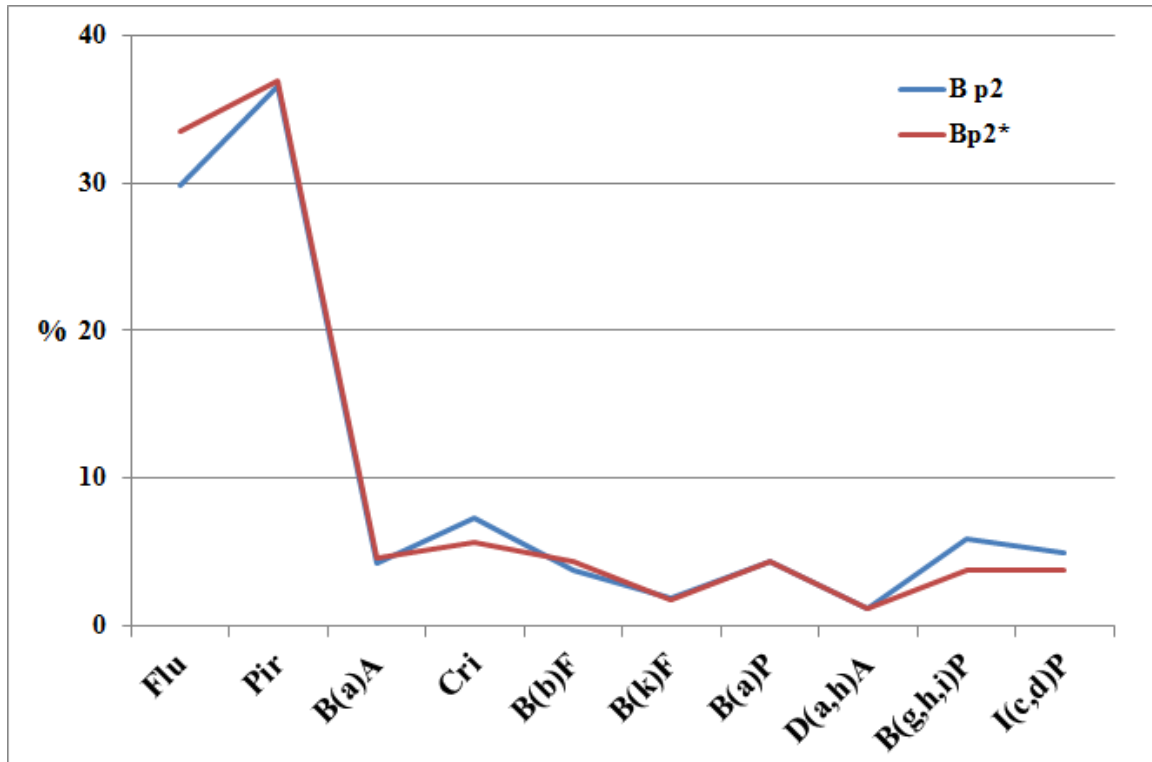


Figura 5.2 Composizione percentuale della miscela di IPA sul totale per i due TEST.

La combustione di pellet di scarsa qualità comporta frequenti problemi di combustione derivanti dall'alta percentuale di ceneri le quali possono intasare la stufa, accumularsi nel braciere portando allo spegnimento della fiamma, oltre a formare incrostazioni vetrose. Questo tipo di problemi di combustione influenza l'efficienza di combustione della stufa portando a emissioni maggiori di prodotti da combustione incompleta.

L'alta tossicità del particolato, molto più concentrato in IPA, comporta un maggiore rischio per l'uomo, mentre la maggior emissione di TC, formato molto probabilmente anche da carbonio elementare, il quale ha un alto potenziale di riscaldamento globale, comporta un più rilevante impatto ambientale.

6. CONCLUSIONI

Questo studio ha permesso di ottenere utili informazioni su come diverse qualità di pellet, tutte prodotte con legno di abete, possano influenzare le relative emissioni durante la combustione in una stufa domestica. Infatti la qualità dei pellet attualmente è basata fondamentalmente sul contenuto di ceneri e il potere calorifico. Questa ricerca mette in evidenza che la qualità del pellet influisce anche sulle emissioni.

I fattori di emissione del CO aumentano molto al diminuire della qualità del pellet, indice di un peggioramento dell'efficienza di combustione; con l'aumento di potenza della stufa le emissioni di CO si riducono grazie alla maggior temperatura e turbolenza dei gas, condizioni che portano al miglioramento della combustione.

Le emissioni degli NOx invece risentono poco della variazione di potenza, essendo prodotti di combustione completa, mentre la qualità del combustibile incide sui fattori di emissione essendo gli NOx prodotti dall'ossidazione dell'azoto presente nel pellet.

Il PM emesso è significativamente influenzato dalla qualità dei combustibili: infatti al diminuire della qualità del pellet aumentano i relativi fattori di emissione; questo trend emissivo del PM è influenzato in modo particolare dai principali ioni solubili (K^+ , SO_4^{2-} , Cl^-), visto che i fattori di emissione seguono il medesimo andamento; il TC invece non incide in modo rilevante, in quanto i fattori di emissione fra i diversi combustibili alla stessa potenza della stufa mostrano valori non significativamente differenti.

Dall'analisi degli IPA adsorbiti sul PM, anche se le differenze non sono significative, sembra che la combustione di pellet di migliore qualità emetta una maggior quantità di IPA con bassa tossicità (principalmente fluorantene e pirene), mentre pellet di qualità peggiore emettono meno IPA ma con maggiore tossicità.

I principali COV emessi per tutte le qualità di pellet sono i Metossifenoli o benzeni sostituiti, tipici composti derivanti dalla combustione della lignina; altre classi di molecole rilevate sono n-acidi alcanoici, n-esteri, n-chetoni e n-alcoli, n-alcani e n-alcheni cioè composti derivanti da deidratazioni, degradazioni termiche e cracking di cere, oli, fosfolipidi e grassi presenti nel legno. Gli zuccheri anidri (levoglucosano, mannosano e galattosano), composti rilevati in alte concentrazioni in molti altri studi in letteratura sulle emissioni di sistemi a legna, in questo lavoro non sono stati identificati per nessuna qualità di pellet; queste molecole essendo impiegate come biomarker, non

sembrano essere adatte per questo scopo se la combustione avviene in moderne stufe a pellet automatiche.

L'aumento di potenza termica della stufa fa registrare una riduzione dei fattori di emissione del PM, dovuta principalmente al miglioramento nell'ossidazione della sostanza organica presente nel pellet; infatti l'emissione di TC cala significativamente alla potenza maggiore, mentre i principali ioni solubili non mostrano variazioni significative con la variazione di potenza.

Il regime di potenza della stufa influisce anche sulla formazione di IPA, anche se in maniera limitata: infatti a potenza 5 vengono emessi meno IPA ma con tossicità maggiore rispetto alla potenza 2, alla quale fluorantene e pirene risultano i maggiori IPA emessi.

Le minori percentuali di carbonio nel PM dei pellet di minor qualità è dovuto sia all'aumento dei fattori di emissione del PM sia alla maggior percentuale di minerali e in particolare di metalli alcalini (K^+ e Na^+), i quali hanno un effetto catalitico nel processo di ossidazione e aumentano la velocità di combustione delle particelle di carbonio.

Il pellet B mostra la maggior quantità di IC e TOC sul totale delle ceneri, mentre in quelle del pellet A1 entrambe le tipologie di carbonio sono più concentrate rispetto agli altri due combustibili di minor qualità: questo deriva principalmente dalla minor quantità di ceneri sviluppate dalla combustione del pellet A1.

In sintesi pellet di scarsa qualità porta a un'emissione maggiore di CO, NO_x, PM, ioni solubili, e alla formazione di IPA con alta tossicità: questo implica un maggior impatto sulla salute dell'uomo e sull'ambiente.

Inoltre durante alcuni TEST con pellet B sono stati osservati problemi di combustione derivanti dall'alta percentuale di ceneri nel combustibile, le quali hanno intasato la stufa, accumulandosi nel braciere e causando lo spegnimento della fiamma; queste complicazioni hanno avuto luogo molto frequentemente con pellet di scarsa qualità e ricchi di ceneri e influenzano la qualità della combustione portando a maggiori emissioni di prodotti da combustione incompleta (TC, IPA, PM). La maggior potenza di funzionamento della stufa limita l'emissione di TC, CO, PM e IPA, ma aumenta la tossicità di quest'ultimi.

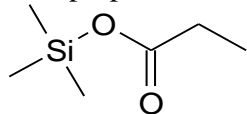
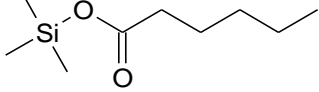
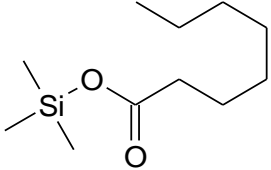
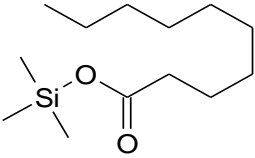
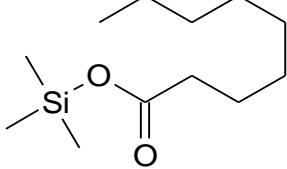
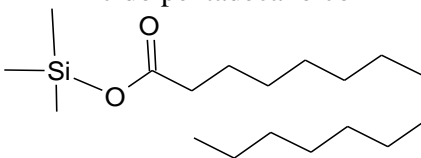
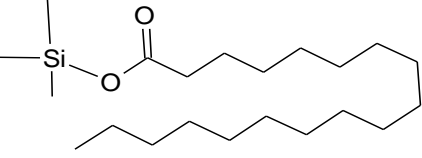
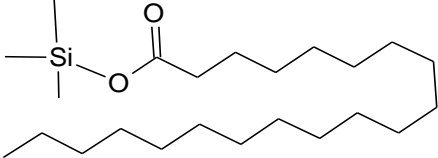
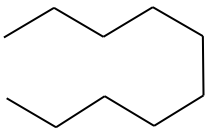
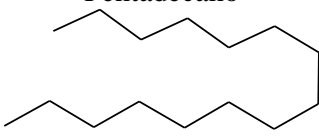
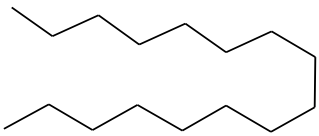
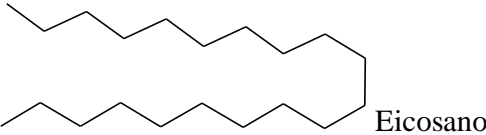
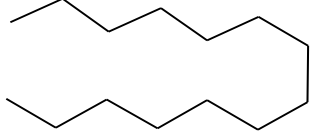
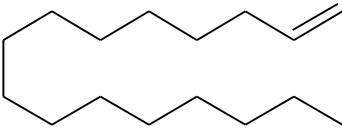
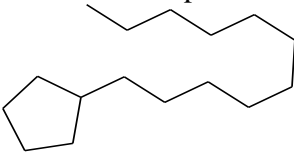
Le informazioni ottenute, sebbene abbiano il limite di considerare un numero limitato di pellet, dimostrano chiaramente che al fine di definire la qualità di un pellet potrebbe essere importante associare agli attuali parametri di combustione anche indicazioni sulle emissioni. Inoltre questi dati primari potranno essere di fondamentale importanza per una

valutazione più ponderata dell'impatto ambientale associato all'uso di stufe a pellet domestiche.

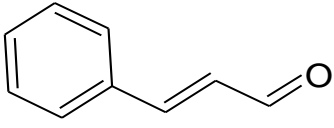
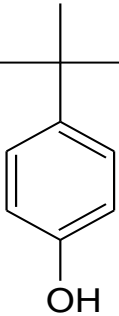
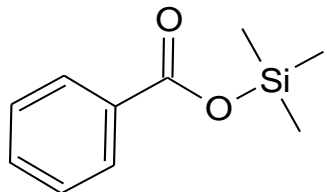
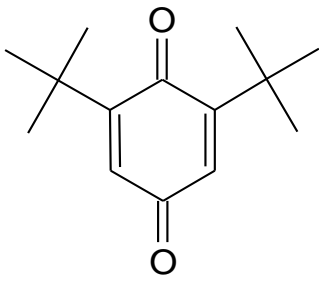
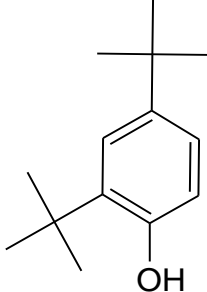
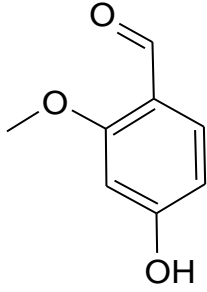
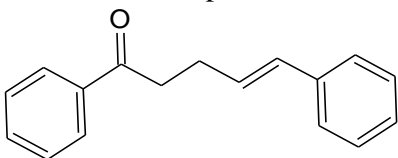
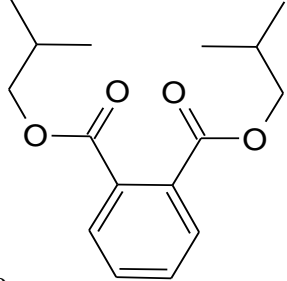
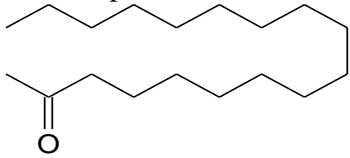
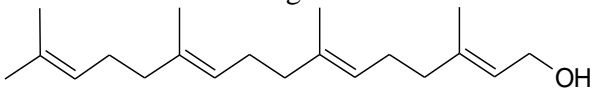
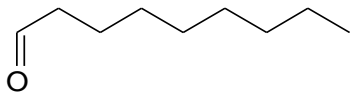
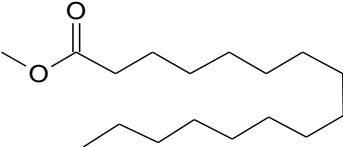
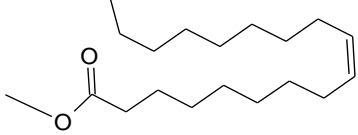
7. ALLEGATO 1

La Tabella 7.1 riporta le formule di struttura delle molecole organiche rilevate nel particolato.

Tabella 7.1 Formule di struttura delle molecole determinate nel PM divise per classi di composti.

n-Acidi alcanoici		
Acido propanoico TSE 	Acido esanoico TSE 	Acido ottanoico TSE 
Acido decanoico TSE 	Acido nonanoico TSE 	Acido pentadecanoico 
Acido octadecanoico TSE 	Acido eicosanico 	
n-Alcani, n-Alcheni		
Dodecano 	Pentadecano 	Hexadecano 
 Eicosano		 Tetradecano
1-Hexadecene 		Undecil-ciclopentano 

Metossifenoli e benzene sostituito

<p style="text-align: center;">Cinnamaldehyde (E)</p> 	<p style="text-align: center;">P-Tert-butyl Phenol</p> 	<p style="text-align: center;">Acido benzoico TSE</p> 
<p style="text-align: center;">2,5-Diterbutyl Benzochinone</p> 	<p style="text-align: center;">2,4-diterbutil-fenolo</p> 	<p style="text-align: center;">3,5-diterbutil-4-idrossibenzaldeide</p> 
<p style="text-align: center;">1,5-Difenil-4-penten-1-one</p> 	<p style="text-align: center;">Di-isobutil-ftalato</p> 	
n-Esteri, n-chetoni, n-alcoli		
<p style="text-align: center;">Eptadecanone</p> 	<p style="text-align: center;">Geranilgeraniolo</p> 	
<p style="text-align: center;">Nonanale</p> 	<p style="text-align: center;">Esadecanoato di metile (palmitato)</p> 	<p style="text-align: center;">Metil estere dell'acido 10-octadecenoico</p> 

8. ALLEGATO 2

La Figura seguente riporta i risultati del TEST-t e del TEST F per tutti gli analiti determinati in questo studio. La casella rossa indica sia per il TEST-t che per il TEST F che le varianze o le medie rispettivamente sono differenti per un livello di significatività del 5%.

Legenda: TEST-F		Varianze diverse
		Varianze uguali
TEST-t		Medie diverse
		Medie uguali

Fattori di Emissione CO						
TEST F	A1p2	A1p5	A2p2	A2p5	Bp2	Bp5
A1p2						
A1p5	Yellow					
A2p2	Yellow	Red				
A2p5	Yellow	Yellow	Yellow			
Bp2	Red	Red	Yellow	Red		
Bp5	Yellow	Red	Yellow	Yellow	Yellow	
TEST t	A1p2	A1p5	A2p2	A2p5	Bp2	Bp5
A1p2						
A1p5	Red					
A2p2	Red	Red				
A2p5	Red	Red	Red			
Bp2	Red	Red	Red	Red		
Bp5	Red	Red	Red	Red	Red	

Fattori di Emissione NOx						
TEST F	A1p2	A1p5	A2p2	A2p5	Bp2	Bp5
A1p2						
A1p5	Yellow					
A2p2	Yellow	Yellow				
A2p5	Yellow	Yellow	Red			
Bp2	Yellow	Yellow	Yellow	Red		
Bp5	Red	Red	Yellow	Red	Yellow	
TEST t	A1p2	A1p5	A2p2	A2p5	Bp2	Bp5
A1p2						
A1p5	Yellow					
A2p2	Red	Red				
A2p5	Red	Red	Red			
Bp2	Red	Red	Red	Red		
Bp5	Red	Red	Red	Red	Yellow	

Fattori di Emissione PTS						
TEST F	A1 p2	A1 p5	A2 p2	A2 p5	B p2	B p5
A1 p2						
A1 p5	Yellow					
A2 p2	Yellow	Yellow				
A2 p5	Red	Red	Red			
B p2	Yellow	Yellow	Yellow	Red		
B p5	Yellow	Yellow	Yellow	Red	Yellow	
TEST t	A1 p2	A1 p5	A2 p2	A2 p5	B p2	B p5
A1 p2						
A1 p5	Red					
A2 p2	Red	Red				
A2 p5	Yellow	Red	Red			
B p2	Red	Red	Red	Red		
B p5	Red	Red	Red	Red	Red	

Concentrazioni in Aria del PTS						
TEST F	A1 p2	A1 p5	A2 p2	A2 p5	B p2	B p5
A1 p2						
A1 p5	Yellow					
A2 p2	Yellow	Yellow				
A2 p5	Yellow	Red	Yellow			
B p2	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow		
B p5	Yellow	Yellow	Yellow	Red	Yellow	
TEST t	A1 p2	A1 p5	A2 p2	A2 p5	B p2	B p5
A1 p2						
A1 p5	Red					
A2 p2	Red	Yellow				
A2 p5	Red	Red	Red			
B p2	Red	Red	Red	Red		
B p5	Red	Red	Red	Red	Red	

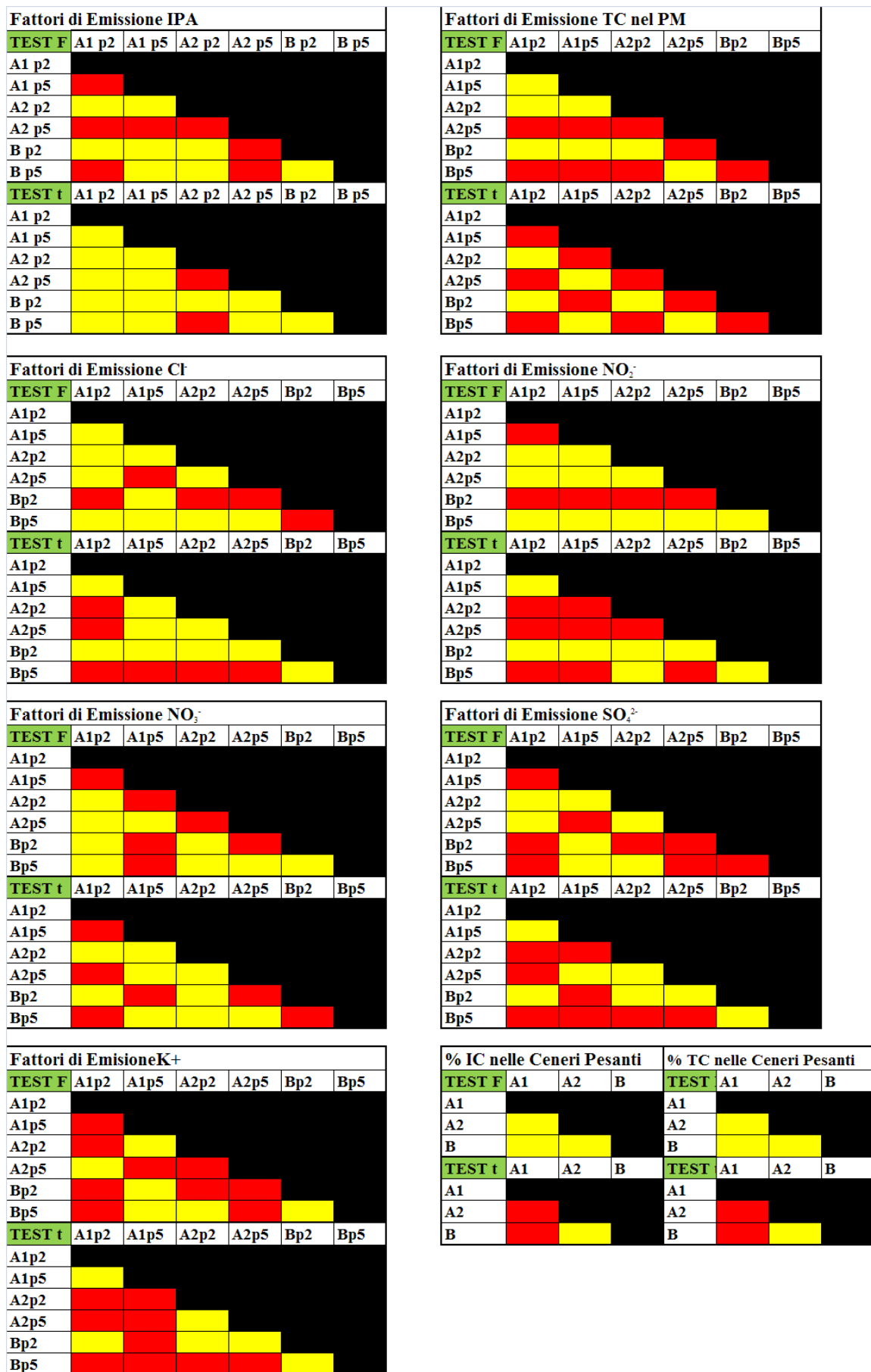


Figura 8.1 Risultati del TEST-t e del TEST F

9. BIBLIOGRAFIA

- ¹ COM(2014) Quadro per le politiche dell'energia e del clima per il periodo dal 2020 al 2030
- ² IEA. Resource store serves 2013. Paris, France: International Energy Agency;2013
- ³ (COM (2011) Una tabella di marcia verso un'economia competitiva a basse emissioni di carbonio nel 2050)
- ⁴ Renewable Energy Directive (2009/28/EC)
- ⁵ COM(2014) Quadro per le politiche dell'energia e del clima per il periodo dal 2020 al 2030
- ⁶ Eurostat Statistical books Agriculture, forestry and fishery statistics 2014 edition
- ⁷ The suitability of wood pellet heating for domestic house holds: A review of literature Harriet Thomson, Christine Liddell
- ⁸ RENAEL (Rete Nazionale delle Agenzie Locali per l'Energia), Vademecum fonti rinnovabili: energia da biomasse, monografia redatta nell'ambito della campagna di informazione, comunicazione ed educazione a sostegno delle fonti rinnovabili, del risparmio e dell'uso efficiente dell'energia, 2009.
- ⁹ EUBIA. Biomass for electricity, heating and cooling.
- ¹⁰ European Bioenergy Outlook 2012. AEBIOM
- ¹¹ Development and promotion of a transparent European Pellets Market Creation of a European real-time Pellets Atlas Final report on producers, traders and consumers of wood pellet -December 2009
- ¹² Production and trading of biomass for energy. An overview of the global status. J. Heinimo , M. Junginger.
- ¹³ DEVELOPMENTS IN THE GLOBAL TRADE OF WOOD PELLETS. Alberto Goetzl Office of Industries U.S. International Trade Commission -January 2015
- ¹⁴ Eurostat Statistical books Agriculture, forestry and fishery statistics 2014 edition
- ¹⁵ AEBIOM . europeAn bioenergy outlook 2014
- ¹⁶ Wood pellet market and trade a global perspective:Chun Sheng Goh, Martin Junginger, Maurizio Cocchi, Didier Marchal, Daniela Thrän, Christiane Hennig, Jussi Heinimö, Peter-Paul Richard Hess, Jacob Jacobson, Leslie Ovard. Bioprod. Bioref. 7:24–42 (2013)
- ¹⁷ Developments in international solid biofuel trade. An analysis of volumes, policies, and market factors Patrick Lamersa,b, Martin Jungingerb, Carlo Hamelinckc, André Faaij. Renewable and Sustainable Energy Reviews 16 (2012), 3176–3199
- ¹⁸ D.M. 28 dicembre 2012, Incentivazione della produzione di energia termica da fonti rinnovabili ed interventi di efficienza energetica di piccole dimensioni.
- ¹⁹ Safe pellet-Martin Hoeft Dr. rernat. Annett Pollex Project Report Report on market research, national incidents, problems and lacks within national guidelines 28.06.2013
- ²⁰ A. Paniz, Associazione Italiana Energie Agroforestali, Guida all'acquisto del pellet di qualità, 2012
- ²¹ M. Ståhl, K. Granström, J. Berghel, R. Renström. Industrial processes for biomass drying and their effects on the quality properties of wood pellets, Biomass and Bioenergy 27 (621 - 628), 2004

-
- ²² Determination of effective thermal conductivity and specific heat capacity of wood pellets Wendi Guo, C. Jim Lima, Xiaotao Bia, Shahab Sokhansanj, Staffan Melin. *Fuel* Volume 103, Pages 347–355
- ²³ La nuova certificazione europea del pellet Enplus- Annalisa Paniz AIEL
- ²⁴ The suitability of wood pellet heating for domestic households: A review of literature Harriet Thomson, Christine Liddell. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 42 (2015) 1362–1369
- ²⁵ Wood pellet quality with respect to EN 14961-2 standard and certifications D. Duca, G. Riva, E. Foppa Pedretti, G. Toscano *Biomass and bioenergy* 56 (2013) 317e322
- ²⁶ A review of European standards for pellet quality. A. García-Maraver, V. Popov, M. Zamorano *Renewable Energy* Volume: v. 36, no. 12 Extent: p. 3537-3540.
- ²⁷ UNI EN 14961-2: Biocombustibili solidi. Specifiche e classificazione del combustibile. Pellet di legno per uso non industriale, 2011
- ²⁸ EN 15234-2:2012 Fuel Quality Assurance – Part 2: Wood Pellets for Non industrial Use
- ²⁹ ISO 17225-2: Solid biofuels- Fuel specifications and classes-Part 2: Graded wood pellets, 2014
- ³⁰ Particulate matter emissions from combustion of wood in district heating applications. Ghafghazi S, Sowlati T, Sokhansanj S, Bi X, Melin S. *Renew Sust Energy Rev* 2011;15(6):3019e28
- ³¹ Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview .A. Demeyer, J.C. Voundi Nkana, M.G. Verloo. *Bioresource Technology* 77 (2001) 287±295
- ³² Effect of Wood Fuel on the Emissions from a Top-Feed Pellet Stove- Olli Sippula, Kati Hytönen, Jarkko Tissari, Taisto Raunemaa, and Jorma Jokiniemi. *Energy Fuels*, 2007, 21(2), pp 1151–1160
- ³³ Investigation on wood pellet quality and relationship between ash content and the most important chemical elements. G. Toscano, G. Riva, E. Foppa Pedretti, F. Corinaldesi, C. Mengarelli, D. Duca. *Biomass and Bioenergy* Volume 56, September 2013, Pages 317–322
- ³⁴ Emission factors from small scale appliances burning wood and pellets. S. Ozgen, S. Caserini, S. Galante, M. Giugliano, E. Angelino, A. Marongiu, F. Hugony, G. Migliavacca, C. Morreale. *Atmospheric Environment* 94 (2014) 144-153
- ³⁵ Thermal events during the combustion of agricultural and forestry lopping residues A. Garcia-Maraver, L.C. Terron, M. Zamorano, A.F. Ramos-Ridao. *Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments* (A. Méndez-Vilas, Ed.)
- ³⁶ Relationship between fuel quality and gaseous and particulate matter emissions in a domestic pellet-fired boiler A. Garcia-Maraver, M. Zamorano, U. Fernandes, M. Rabaçal, M. Costa. 2014. *Fuel* 119, 141-152.
- ³⁷ Comparison of inorganic constituents in bottom and fly residues from pelletised wood pyro-gasification. J.A. Tafur-Marinos, M. Ginepro, L. Pastero, A. Torazzo, E. Paschetta, D. Fabbri, V. Zelano. 2014. *Fuel* 119, 157–162.
- ³⁸ Emissions from domestic solid fuel burning appliances (wood-heaters, open fireplaces). Technical Report No. 5. Gras, J., Meyer, C., Weeks, I., Gillett, R., Galbally, I, Todd, J., Carnovale, F., Joynt, R., Hinwood, A., Berko, S., and Brown, S. 2002. *Environment Australia*, March 2002 ISBN 0 6425 4867 6

-
- ³⁹ Polycyclic aromatic hydrocarbon size distributions in aerosols from appliances of residential wood combustion as determined by direct thermal desorption GC/MS.M. D. Hays, N. D. Smith, J. Kinsey, Y. Dong, P. Kariher 2003. *Journal of Aerosol Science* 34, 1061-1084.
- ⁴⁰ Consiglio Europeo del Pellet Manuale per la Certificazione ENplus del pellet di legno da riscaldamento Versione 2.0 Aprile 2013- Editore European Pellet Council (EPC) c/o AEBIOM
- ⁴¹ Fine particle and gaseous emissions from normal and smouldering wood combustion in a conventional masonry heater. Tissari J., Lyyräinen, J., Hytönen, K., Sippula, O., Tapper, U., Frey, A., Saarnio, K., Pennanen, A.S., Hillamo, R., Salonen, R.O., Hirvonen, M.-., Jokiniemi, J., 2008. *Atmospheric Environment* 42, 7862-7873
- ⁴² Thomas Nussbaumer. *Overview on Technologies for Biomass Combustion and Emission Levels of Particulate*, 7 May 2010 ISBN 3-908705-21-5
- ⁴³ Emissions From Residential Wood Combustion Tissari, Jarkko. *Fine Particle*. Kuopio University Publications C. Natural and Environmental Sciences 237. 2008. 63 p.
- ⁴⁴ Health effects of residential wood smoke particles: the importance of combustion conditions and physicochemical particle properties. Bolling A., Pagels J., Yttri K.E., Barregard L., Sallsten G., Schwarze P.E., Boman C., 2009. *Particle and Fibre Toxicology* 6: 29.
- ⁴⁵ Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. Ravindra K., Sokhi R., Van Grieken R., 2008. *Atmospheric Environment* 42, 2895-2921
- ⁴⁶ Evaluation of Biomass Combustion based Energy Systems by Cumulative Energy Demand and Energy Yield Coefficient Thomas Nussbaumer Michael Oser. Final report prepared for International Energy Agency (IEA) Bioenergy Task 32: Biomass Combustion and Co-firing and Swiss Federal Office of Energy (SFOE) ISBN 3-908705-07-X
- ⁴⁷ Particulate and gaseous emissions from residential biomass combustion Energy Boman C. *Technology and Thermal Process Chemistry*. Umeå, Sweden Umeå University; 2005.
- ⁴⁸ Pollutants from the combustion of solid biomass fuels A. Williams, J.M. Jones, L. Ma, M. Pourkashanian *Progress in Energy and Combustion Science* 38 (2012) 113e137
- ⁴⁹ "Directive 2004/42/CE of the European Parliament and the Council" EUR-Lex. European Union Publications Office. Retrieved on 2007-09-27.
- ⁵⁰ World Health Organization, 1989. "Indoor air quality: organic pollutants." Report on a WHO Meeting, Berlin, 23-27 August 1987. EURO Reports and Studies 111. Copenhagen, World Health Organization Regional Office for Europe.
- ⁵¹ Biomass burning. A review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry*. March 2002, Pages 129–162.
- ⁵² An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass Stanislav V. Vassilev, David Baxter, Lars K. Andersen, Christina G. Vassileva, Trevor J. Morgan. *Fuel* 94 (2012) 1–33
- ⁵³ Biomass burning. A review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. Bernd R.T. Simoneit. *Applied Geochemistry* 17 (2002) 129–162.

-
- ⁵⁴ Wood smoke as a source of particle-phase organic compounds in residential areas. Md. Aynul Baria, Guenter Baumbach, Bertram Kuch, Guenter Scheffknecht. *Atmospheric Environment* 43 (2009) 4722–4732.
- ⁵⁵ Chemical characterisation of fine particle emissions from woodstove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions. Christoph Schmidl, Iain L. Marr, Alexandre Caseiro, Petra Kotianova, Axel Berner, Heidi Bauer, Anne Kasper-Giebl, Hans Puxbaum. *Atmospheric Environment* 42 (2008) 126–141.
- ⁵⁶ Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Wood Stove Combustion of Prevalent United States Tree Species Philip M. Fine, Glen R. Cass, Bernd R.T. Simoneit. *ENVIRONMENTAL ENGINEERING SCIENCE* Volume 21, Number 6, 2004
- ⁵⁷ Characterisation of PM10 emissions from woodstove combustion of common woods grown in Portugal. Cátia Gonçalves, Célia Alves, Margarita Evtugina, Fátima Mirante, Casimiro Pio, Alexandre Caseiro, Christoph Schmidl, Heidi Bauer, Fernando Carvalho. *Atmospheric Environment* 44 (2010) 4474e4480.
- ⁵⁸ Sources of Fine Organic Aerosol. Pine, Oak, and Synthetic Log Combustion in Residential Fireplaces. WOLFGANG F. ROGGE, LYNN M. HILDEMANN, MONICA A. MAZUREK, AND GLEN R. CASS. Environmental Engineering Science Department, California Institute of Technology, Pasadena, California 91125 *Environ. Sci. Technol.* 1998, 32, 13-22
- ⁵⁹ Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from Fireplace Combustion of Woods Grown in the Northeastern United States. PHILIP M. FINE Environmental Engineering Science Department, California Institute of Technology, Pasadena, California 91125. *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 2665-2675
- ⁶⁰ Levoglucosan and other cellulose and lignin markers in emissions from burning of Miocene lignites. Daniele Fabbri, Cristian Torri, Bernd R.T. Simoneit, Leszek Marynowski, Ahmed I. Rushdi, Monika J. Fabianska. *Atmospheric Environment* 43 (2009) 2286–2295.
- ⁶¹ Characterization and evaluation of smoke tracers in PM: Results from the 2003 Montana wildfire season. Tony J. Ward, Raymond F. Hamilton Jr, Roy W. Dixon, Michael Paulsen, Christopher D. Simpson. *Atmospheric Environment* 40 (2006) 7005–7017
- ⁶² PM-10 High-Volume Collection and Quantitation of Semi- and Nonvolatile Phenols, Methoxylated Phenols, Alkanes, and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Winter Urban Air and Their Relationship to Wood Smoke Emissions. Steven B. Hawthorne, David J. Miller, John J. Langenfeld, and Mark S. Krings. *Environ. Sci. Technol.* 1992, 26, 2251-2262
- ⁶³ VOC emissions from residential combustion of Southern and mid European woods. Margarita Evtugina, Célia Alves, Ana Calvo, Teresa Nunes, Luís Tarelh, Márcio Duarte, Sónia O. Prozil, Dmitry V. Evtugin, Casimiro Pio. *Atmospheric Environment* 48 (2014) 90-98.
- ⁶⁴ Identification of Methoxylated Phenols as Candidate Tracers for Atmospheric Wood Smoke Pollution Steven B. Hawthorne, David J. Miller, Robert M. Barkley, Mark S. Kriegert *Environ. Sci. Technol.* 1988, 22, 1191-1196
- ⁶⁵ Detecting organic tracer from biomass burning in the atmosphere. Bernd.T. Simoneit, V.O. Elias. *Marine pollution bulletin* Volume 42. N°10 pp. 805-810, 2001.

-
- ⁶⁶ A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects Ki-Hyun Kim, Shamin Ara Jaha, Ehsanul Kabir, Richard J.C. Brown. *Environment International* 60 (2013) 71–80
- ⁶⁷ Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in domestic pellet stove emissions
G. Riva, E. Foppa Pedretti, G. Toscano, D. Duca, A. Pizzi. *Biomass and Bioenergy* 35 (2011) 4261e4267
- ⁶⁸ Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Nisbet ICT, LaGoy PK. *Regul Toxicol Pharmacol* 1992;16(3):290e300.
- ⁶⁹ US EPA, Air quality criteria for particulate matter, Volume I & II, 2004.
- ⁷⁰ The Health Relevance of Ambient Particulate Matter Characteristics: Coherence of Toxicological and Epidemiological Inferences. Schlesinger R, Kunzli N, Hidy G, Gotschi T, Jerrett M. *Inhalation Toxicology* 2006, 18, 95-125.
- ⁷¹ Ultrafine particulate pollutants induce oxidative stress and mitochondrial damage. Li N, Sioutas C, Cho A, Schmitz DM, C, Sempf J, Wang M, et al. *Environmental Health Perspectives* 2003, 111, 455-460.
- ⁷² Derivatization Reactions and Reagents for Gas Chromatography Analysis. Francis Orata Masinde Muliro. University of Science and Technology, Kenya
- ⁷³ Particulate and gaseous emissions from the combustion of different biofuels in a pellet stove
E.D. Vicente, M.A. Duarte, L.A.C. Tarelho, T.F. Nunes, F. Amato, X. Querol C. Colombi, V. Gianelle, C.A. Alves. *Atmospheric Environment* 120 (2015) 15e27
- ⁷⁴ Characterization and combustion behaviour of commercial and experimental wood pellets in South West Europe J.I. Arranz, M.T. Miranda, I. Montero, F.J. Sepúlveda, C.V. Rojas. *Fuel* 142 (2015) 199–207
- ⁷⁵ Characterization of Gaseous- and Particle-Phase Emissions from the Combustion of Biomass-Residue Derived Fuels in a Small Residential Boiler. Edvinas Krugly, Dainius Martuzevicius, Egidijus Puida, Kestutis Buinevicius, Inga Stasiulaitiene, Inga Radziuniene, Algirdas Minikauskas, and Linas Kliucininka. *Energy Fuels*, 2014, 28 (8), pp 5057–5066
- ⁷⁶ Emission factors from small scale appliances burning wood and pellets. Senem Ozgen, Stefano Caserini, Silvia Galante, Michele Giugliano, Elisabetta Angelino, Alessandro Marongiu, Francesca Hugony, Gabriele Migliavacca, Carmen Morreale. *Atmospheric Environment* 94 (2014) 144e153
- ⁷⁷ Stove Performance and Emission Characteristics in Residential Wood Log and Pellet Combustion, Part 1: Pellet Stoves. Christoffer Boman, Esbjorn Pettersson, Roger Westerholm, Dan Bostrom, and Anders Nordin. *Energy Fuels* 2011, 25, 307–31
- ⁷⁸ Characterization of Inorganic Particulate Matter from Residential Combustion of Pelletized Biomass Fuels Christoffer Boman, Anders Nordin, Dan Bostrom, and Marcus Ohman *Energy & Fuels* 2004, 18, 338-348
- ⁷⁹ Evaluation of non-steady state condition contribution to the total emissions of residential wood pellet stove. Elisa Venturini, Ivano Vassura, Cristian Zanetti, Andrea Pizzi, Giuseppe Toscano, Fabrizio Passarini. *Energy* 88 (2015) 650e657
- ⁸⁰ Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles B.R.T. Simoneit, J.J. Schauer, C.G. Nolte, D.R. Oros, V.O. Elias, M.P. Fraser, W.F. Rogge, G.R. Cass. *Atmospheric Environment* 33 (1999) 173D182

⁸¹ Wood burning impact on PM10 in three Austrian regions Alexandre Caseiro, Heidi Bauer, Christoph Schmidl, Casimiro A. Pio, Hans Puxbaum. Atmospheric Environment 43 (2009) 2186–2195

⁸² Particulate and gaseous emissions from manually and automatically fired small scale combustion systems Christoph Schmidl, Markus Lüsser, Emmanuel Padouvas, Leopold Lasselsberger Magdalena Rzaca, Carlos Ramirez-Santa Cruz, Markus Handler, Ge Peng, Heidi Bauer*, Hans Puxbaum. Atmospheric Environment 45 (2011) 7443e7454

⁸³ A Review on Particle Emissions from Small Scale Biomass Combustion M. Obaidullah, S. Bram, V.K. Verma, J. De Ruyck. INTERNATIONAL JOURNAL of RENEWABLE ENERGY RESEARCH M. Obaidullah et al., Vol.2, No.1, 2012

⁸⁴ THE INFLUENCE OF FUEL TYPE ON PARTICLE EMISSIONS IN COMBUSTION OF BIOMASS PELLETS. HENRIK WIINIKKA* RIKARD GEBART Energy Technology Centre, Pitea, Sweden

⁸⁵ EMEP/EEA emission inventory guidebook 2013