



DIPARTIMENTO DI SCIENZE AGRARIE ALIMENTARI E AMBIENTALI

CORSO DI LAUREA IN: SCIENZE FORESTALI, DEL SUOLO E DEL PAESAGGIO

VALUTAZIONE DELLE PERFORMANCE DI UN MICRONIR
PORTATILE PER LA DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO
DI UMIDITÀ DEL CIPPATO INDUSTRIALE

*Evaluation of the performance of a portable micronir for determining the moisture
content of industrial wood*

TIPO TESI: sperimentale

Studente:
CARMINE DE FRANCESCO

Relatore:
PROF. GIUSEPPE TOSCANO

Correlatore:
PROF. DANIELE DUCA

ANNO ACCADEMICO 2020-2021

Ai miei nonni, esempi di vita.

INDICE

ELENCO DELLE TABELLE.....	5
ELENCO DELLE FIGURE	6
ACRONIMI E ABBREVIAZIONI	8
INTRODUZIONE E SCOPO DELLA TESI	10
CAPITOLO 1 - LE BIOMASSE E BIOCOMBUSTIBILI SOLIDI.....	12
1.1 Classificazione delle biomasse.....	13
1.1.1 Combustione	14
1.2 Aspetti normativi.....	15
1.3 Parametri di caratterizzazione delle biomasse	18
1.3.1 Metodi di analisi.....	21
1.3.2 Campionamento e problematiche del monitoraggio	23
1.3.3 Tecniche per la misura rapida dell'umidità nelle biomasse ad uso energetico.....	25
CAPITOLO 2 - IL CIPPATO DI LEGNO	28
2.1 Filiera di approvvigionamento	29
2.2 La cippatura	32
2.3 Qualità del cippato	36
2.4 Utilizzo del cippato	37
CAPITOLO 3 - SPETTROSCOPIA INFRAROSSA	42
3.1 Interazione tra materia e radiazione infrarossa	44
3.2 Vantaggi operativi ed applicazioni della spettroscopia infrarossa	46
3.3 Chemiometria.....	48
CAPITOLO 4 - MATERIALI E METODI	52
4.1 Piano di lavoro	52
4.2 Sviluppo dei modelli	54
4.3 Valutazione performance predittiva dei modelli.....	56
CAPITOLO 5 - RISULTATI.....	58
CONSIDERAZIONI.....	71
CONCLUSIONI	73

BIBLIOGRAFIA..... 75

ELENCO DELLE TABELLE

Tabella 1-1: Tipologie commerciali di biocombustibili solidi.....	14
Tabella 1-2: Elenco delle attuali normative e delle rispettive norme sostituite.....	16
Tabella 1-3: materia prima delle diverse classi di qualità del cippato come previsto da norma	19
Tabella 1-4: normative tecniche relative ai metodi di misura dei principali parametri qualitativi della biomassa solida.....	21
Tabella 4-1: Parametri di valutazione dei modelli	55
Tabella 4-2: Esempio di una parte del database utilizzato (esempio rispetto al MOD1) ..	56
Tabella 5-1: confronto dei valori dei modelli e di stufa.....	58
Tabella 5-2: distribuzione delle umidità suddivise per classi	59
Tabella 5-3: suddivisione degli errori in quattro classi.....	61
Tabella 5-4: Tendenze di stima dei modelli	62
Tabella 5-5: valori minimi e massimi degli errori	63

ELENCO DELLE FIGURE

Figura 1-1: legna da ardere	17
Figura 1-2: Bricchette di legno (sx-A) e pellet di legno (dx-B).....	18
Figura 1-3: Relazione tra PCS e % di umidità del legno	20
Figura 2-1: Cippato di legno (sx) cumulo in piazzale (dx)	29
Figura 2-2: Esempio di sistemi utilizzati durante la fase di raccolta.....	30
Figura 2-3: esempio di cumuli di cippato	31
Figura 2-4: scarico di cippato in centrale	32
Figura 2-5: Disco rotante con coltelli (sx) cippatrice a disco portata collegata a p.d.p (dx)	33
Figura 2-6: Esempi di cippatrici a tamburo	34
Figura 2-7: Esempio cippatrice a vite senza fine	35
Figura 2-8: Esempi di sistemi di alimentazione.....	36
Figura 2-9: espulsione a nastro (sx) espulsione a "collo d'oca" (dx).....	36
Figura 2-10: Esempio di caldaia a grata fissa (sito AIEL: www.aielenergia.it).....	38
Figura 2-11: Esempio di caldaia a grata mobile inclinata (sito AIEL: www.aielenergia.it)	39
Figura 2-12: Esempio di caldaia a grata mobile orizzontale (sito AIEL: www.aielenergia.it)	40
Figura 3-1: esempio di spettro elettromagnetico lungo tutti i range spettrali.....	43
Figura 3-2: schematizzazione dello spettro elettromagnetico con enfattizzazione della zona dell'infrarosso.....	44
Figura 3-3: stretching simmetrico (sx) stretching asimmetrico (dx).....	45
Figura 3-4: esempi di vibrazioni di bending.....	46
Figura 4-1: MicroNIR Pro 1700.....	53
Figura 4-2: Schema descrittivo dell'analisi.....	54
Figura 5-1: Distribuzione dell'umidita in classi.....	60
Figura 5-2: Distribuzione degli scarti nei tre modelli	64
Figura 5-3: Distribuzione degli scarti ponderati nelle classi di frequenza.	66

Figura 5-4: Scarti ponderati dei modelli con frequenza dell'umidità calcolata in stufa67
Figura 5-5: Scarti dei modelli con frequenza dell'umidità calcolata in stufa.....68
Figura 5-6: Correlazione dei modelli tra umidità predette e di stufa in percentuale69

ACRONIMI E ABBREVIAZIONI

FIG	Figura
TAB	Tabella
SFR	Short Forestry Rotation
PCN	Potere calorifico netto
PCI	Potere calorifico inferiore
PCS	Potere calorifico superiore
UC	Umidità di correzione
SX	Sinistra
DX	Destra
IR	Spettroscopia infrarossi
NIR	Infrarosso vicino
MIR	Infrarosso medio
FIR	Infrarosso lontano
PCA	Principal Component Analysis
PLS	Partial Least Squares
PCs	Principal components
LVs	Latent variables
SNV	Standard Normal Variate
MSC	Multiplicative Scatter Correction
R ²	Coefficiente di determinazione
RMSECV	Root Mean Square Error of Cross Validation
RMSEP	Root Mean Square Error of Prediction

RER	Range Error Ratio
RPD	Ratio of Performance to Deviation
MOD1	Primo modello
MOD2	Secondo modello
MOD3	Terzo modello

INTRODUZIONE E SCOPO DELLA TESI

La filiera bioenergetica per la generazione di energia elettrica, basata sull'utilizzo di biomasse residuali legnose, sia agricole che forestali, sul territorio nazionale conta un elevato numero di centrali. Quelle di grandi dimensioni sono circa 20-25, a cui si associa un consumo di oltre 4 milioni di tonnellate di materia prima. Generalmente la valutazione economica del cippato di legno si basa sul parametro dell'umidità, noto per avere una forte influenza sul PCN (potere calorifico netto). Per questo motivo la misura dell'umidità è un aspetto cruciale nel campo della definizione dei parametri energetici delle biomasse. Sebbene l'analisi sia di facile applicazione, la misura deve considerare l'insidia dell'eterogeneità del materiale. La variabilità del contenuto di umidità risulta essere molto rilevante durante il corso del tempo e dipende della provenienza, specie nel cippato di origine forestale. Il monitoraggio di questo parametro richiede uno sforzo importante per garantire la rappresentatività delle misure e del monitoraggio delle biomasse. Una strada per ridurre l'errore generato dalla mancanza di rappresentatività del campione (errore di campionamento) è aumentare il numero di misure. Questa possibilità si raggiunge se il metodo adottato è caratterizzato da bassi costi e rapidità di risposta. Infatti, attualmente il metodo di analisi dell'umidità è basato sull'essiccazione della biomassa in stufa termoventilata a 105 °C per circa 24 ore (metodo termogravimetrico). Tale procedura è caratterizzata quindi da tempi lunghi, dalla necessità di dedicare tempo alla preparazione del campione e dall'esigenza di contare su personale adeguato, che comporta quindi un aumento significativo dei costi. Le attuali carenze potrebbero essere colmate a pieno con le potenzialità di spettrofotometri nel campo del vicino infrarosso (NIRS). Si tratta di sistemi ampiamente utilizzati in molti contesti, partendo dal settore alimentare fino a quello farmaceutico, ma che solo negli ultimi anni sta trovando spazio nell'ambito del settore delle biomasse solide. Questo tipo di analisi, caratterizzata dalla non distruttività del campione, si basa sull'interazione tra la materia e le radiazioni elettromagnetiche, considerando la lunghezza d'onda compresa tra 0,75-2,5 μm . Gli strumenti NIRS, che svolgono analisi qualitative e quantitative, hanno anche il vantaggio di restituire risposte rapide (pochi secondi) e poter essere implementati in dispositivi portatili o da linea, oltre che rappresentare macchine tradizionali da banco laboratorio.

Data questa premessa il lavoro svolto si propone di valutare le performance di tre diversi modelli, sviluppati su di un ampio pool di dati di laboratorio, che hanno lo scopo di stimare il valore dell'umidità. Lo strumento impiegato è il modello portatile MicroNIR Pro 1700. Questo studio rientra in un lavoro molto più ampio, portato avanti dal Laboratorio Biomasse dell'Università Politecnica delle Marche, sull'applicazione delle tecniche NIRS per la caratterizzazione dei biocombustibili solidi.

Capitolo 1

-

LE BIOMASSE E BIOCOMBUSTIBILI SOLIDI

Con il termine "biomassa" si fa riferimento ad un ampio range di materiali eterogenei, in genere organici non fossili originati da piante, animali e microrganismi. La biomassa deriva principalmente da agricoltura, foreste e mari. I componenti base che costituiscono la biomassa sono principalmente cellulosa, emicellulosa, lignina, estrattivi, lipidi, grassi, proteine, zuccheri semplici, amidi, acqua, idrocarburi, cenere ed altri composti. La presenza di questi componenti varia in funzione della tipologia di biomassa. Le emicellulose, la cellulosa e la lignina sono le tre principali componenti presenti in biomassa lignocellulosica, come biomasse legnose forestali e quelle derivanti dall'agricoltura.

La costituzione della biomassa è estremamente variabile in funzione della tipologia di prodotto e della parte anatomica dell'organismo di provenienza (es. fusto, ramo, foglia, culmo, guscio, radice ecc.). Esistono altre componenti minori come pectine, sostanze estrattive, resine, terpeni, gomme ed altro che aumentano ulteriormente l'eterogeneità di queste matrici anche nell'ambito dello stesso materiale. Le stesse macromolecole, quali lignina, cellulosa ed emicellulosa, presentano ampia variabilità sia in termini di lunghezza del polimero che in termini di composizione, con differenze sensibili in particolare tra legni duri e teneri.

Il termine biomassa, sotto un punto di vista energetico, indica la materia organica non fossile, prodotta o residuale, utilizzabile generalmente come fonte di energia in processi di generazione di elettricità e calore. L'espressione biomassa si riferisce ad una materia prima grezza senza specificarne caratteristiche particolari. Il termine biocombustibile invece si riferisce ad una biomassa che ha subito un processo e presenta proprietà specifiche, rispondendo quindi ad una specifica collocazione in classi di qualità. Essendo prodotta dalla fotosintesi, dove l'energia radiante si trasforma in energia chimica, rappresenta una forma elaborata di stoccaggio dell'energia solare riproducibile in tempi molto brevi. Al contempo la biomassa è anche una fonte energetica che può essere considerata neutrale ai fini dell'incremento delle emissioni di gas a effetto serra. La sua combustione genera, evidentemente, emissioni di anidride carbonica, che viene tuttavia emessa in quantità pari a quella assorbita dalla pianta, rientrando pertanto nel ciclo naturale.

1.1 Classificazione delle biomasse

L'ampio ventaglio di materie prime utilizzabili come biomasse a fini energetici permette di individuare una classificazione basata su diversi criteri, che si riferiscono:

- allo stato fisico;
- al settore di provenienza;
- al ruolo nell'ambito del processo produttivo.

Partendo dallo **stato fisico**, possono essere classificate come di seguito:

- Biomasse solide: principalmente di natura lignocellulosica dove il legno rappresenta la materia prima maggiormente diffusa ed utilizzata;
- Biomasse liquide: prevalentemente costituite da oli vegetali estratti dai semi delle specie vegetali oleaginose o grassi animali. Vengono inclusi anche prodotti ricavati da processi di trasformazione industriali, ottenuti a partire da biocombustibili solidi, come il biodiesel, etanolo, oli pirolitici, ecc.;
- Biomasse gassose: ottenute attraverso processi fisici o biochimici, dove il gas di gassificazione (syn-gas) ed il biogas ottenuto da fermentazione anaerobica sono i due prodotti più rappresentativi.

Le biomasse possono essere classificate secondo i **settori di provenienza**, in particolare:

- Settore forestale: la biomassa è composta da legno derivante dalle utilizzazioni forestali e/o da residui delle operazioni selvicolturali;
- Settore agricolo: le materie prime sono maggiori e variano dalle matrici dominanti: lignocellulosica, zuccherina e oleaginosa;
- Settore zootecnico: produzione di reflui animali negli allevamenti intensivi;
- Settore industriale: materiali residui di prima lavorazione industriale di prodotti forestali ed agricoli;
- Settore urbano: materiali residuali delle operazioni di manutenzione del verde pubblico e privato e la frazione organica dei rifiuti solidi urbani.

La classificazione delle biomasse in base al loro **ruolo nell'ambito del processo produttivo** si riferiscono principalmente a derivazioni del settore forestale ed agricolo. Vengono così distinte in:

- Biomasse da colture principali: materie prime ottenute da piante destinate alla produzione di biomasse ad uso energetico, quindi le "colture energetiche";
- Biomasse residuali: biomasse che costituiscono un residuo o un sottoprodotto della lavorazione del prodotto principale (il quale ha una destinazione diversa da quella energetica).

Una classificazione molto importante è quella delle diverse tipologie commerciali dei biocombustibili solidi, che come descritto nella seguente tabella (tabella 1-1), ci permette di differenziarli per dimensioni e per il metodo di preparazione del prodotto stesso.

Tabella 1-1: Tipologie commerciali di biocombustibili solidi

Nome del combustibile	Dimensione Tipica	Metodo di preparazione
Bricchette	$\varnothing > 25$ mm	Compressione in una pressa a pistone
Pellet	$\varnothing < 25$ mm	Estrusione
Agglomerati sferoidali	$\varnothing < 50$ mm	Centrifugazione
Segatura	1-5mm	Taglio con strumenti affilati
Cippato	5-100 mm	Taglio con strumenti affilati
Scaglie	varia	Frantumazione con strumenti non affilati
Ciocchi/tronchetti/tondelli	100-1000mm	Taglio con strumenti affilati

Le biomasse possono essere trasformate in energia utile, sia elettrica che termica, attraverso dei processi che possono essere divisi in due grandi gruppi: processi biochimici e termochimici. Nei primi, che interessano biomassa molto umida e ricca in azoto, partecipano in maniera principale microrganismi che trasformano la biomassa (che possiede anche alti valori di umidità) in prodotti gassosi valorizzabili energeticamente, e tra questi è noto il biogas. I processi termochimici sono invece applicabili sulle matrici legnose o lignocellulosiche con un'umidità inferiore al 50%, quindi si fa riferimento a combustione, pirolisi e gassificazione; di particolare interesse è la combustione, la cui diffusione, nell'ambito degli impianti termici, è superiore al 90%.

1.1.1 Combustione

La combustione è quel processo fisico-chimico che, attraverso una serie di reazioni complesse, porta ad una rapida ossidazione di un combustibile. La reazione è comunemente rappresentata dal fenomeno fisico visibile denominato “fiamma” e dalla produzione di energia sottoforma di “calore”. La produzione di calore avviene sia dalla combinazione del carbonio con l'ossigeno per formare anidride carbonica, sia dalla combinazione dell'idrogeno con l'ossigeno per formare vapore acqueo.

Tutto il processo può essere diviso in diverse fasi principali: essiccazione, pirolisi, gassificazione e la combustione vera e propria. Questa serie di fasi può essere sequenziale e quindi continua, ma può anche svolgersi in diversi step. Molto importante è la presenza dell'ossigeno che prende parte alla combustione, modificando notevolmente la quantità di

prodotti emessi ed influenzando direttamente sui rapporti stechiometrici. Teoricamente per avere una combustione completa, quindi una totale ossidazione del materiale, deve essere presente una miscela ben definita tra la quantità di aria e di combustibile immessi. Gli eccessi o i difetti di aria rispetto al combustibile determinano infatti inefficienze di processo e problematiche ambientali.

La biomassa, durante la prima fase di essiccazione, viene riscaldata gradualmente ad alte temperature mentre l'acqua presente all'interno del materiale evapora a temperature relativamente basse ($\leq 100^{\circ}\text{C}$), sfruttando l'energia proveniente dalla combustione, così da ottenere un abbassamento della temperatura della camera di combustione; per questo motivo non si dovrebbero usare materiali con un contenuto di umidità maggiori del 60% per evitare di ottenere un eccessivo abbassamento della temperatura della camera di combustione fino ad un livello troppo basso da non riuscire a sostenere la reazione. Dopo la prima fase si ha un rilascio di composti volatili, anche definiti "tar", ovvero quei composti che si trovano allo stato gassoso alle temperature del processo, ma tendono a condensare alla temperatura ambientale circostante e che si formano a causa delle trasformazioni chimiche che avvengono all'interno della struttura del materiale, con la rottura dei legami chimici presenti (legami carbonio-carbonio e carbonio-ossigeno in particolare), in una fase che viene anche definita pirolisi o devolatilizzazione. Le temperature che si raggiungono in questa fase sono maggiori di 300°C . I gas rilasciati incontrano l'ossigeno dell'ambiente circostante ed avviene la combustione che inizialmente risulta essere una combustione in fase gassosa. Contestualmente, si ha la formazione di un residuo carbonioso estremamente deidrogenato, definito "char". Il char non è più in grado di rilasciare composti volatili e quindi di alimentare la combustione ma il suo consumo avviene per ossidazione prodotta grazie all'ossigeno presente che si diffonde all'interno della matrice porosa, reagendo con il carbonio residuo. Questa ossidazione risulta essere favorita dal processo precedente di volatilizzazione, in quanto il rilascio dei composti volatili ha permesso un aumento della porosità del materiale e quindi aumenta anche la superficie a diretto contatto con l'area circostante, così da permettere un aumento degli scambi tra gas e solido. Questa ultima fase prende proprio il nome di combustione e le temperature delle particelle risultano superiori ai 200°C (Francescato, 2014)

1.2 Aspetti normativi

La norma madre del settore delle biomasse ad uso energetico è la UNI EN ISO 17225 "Biocombustibili solidi - Specifiche e classificazione del combustibile", che permette di classificare i biocombustibili partendo dall'origine della biomassa utilizzata per produrli e

rispetto a determinate caratteristiche qualitative essenziali per ogni tipologia specifica di prodotto. Pertanto, si ha la possibilità di distinguere e classificare i biocombustibili per scopi energetici e quindi sulla forma commerciale che possiedono, permettendo anche di promuovere una differenziazione basata sulla diversa natura della biomassa e sua origine.

Tabella 1-2: Elenco delle attuali normative e delle rispettive norme sostituite

Norma UNI EN ISO	Titolo generico	Vecchia norma UNI EN sostituita
UNI EN ISO 17225-1:2014	Biocombustibili solidi -Specifiche e classificazione del combustibile - Parte 1: Requisiti generali	UNI EN 14961-1:2010
UNI EN ISO 17225-2:2014	Biocombustibili solidi -Specifiche e classificazione del combustibile - Parte 2: Definizione delle classi di pellet di legno	UNI EN 14961-2:2011
UNI EN ISO 17225-3:2014	Biocombustibili solidi -Specifiche e classificazione del combustibile - Parte 3: Definizione delle classi di bricchette di legno	UNI EN 14961-3:2011
UNI EN ISO 17225-4:2014	Biocombustibili solidi -Specifiche e classificazione del combustibile - Parte 4: Definizione delle classi di cippato di legno	UNI EN 14961-4:2011
UNI EN ISO 17225-5:2014	Biocombustibili solidi - Specifiche e classificazione del combustibile - Parte 5: Definizione delle classi di legna da ardere	UNI EN 14961-5:2011
UNI EN ISO 17225-6:2014	Biocombustibili solidi - Specifiche e classificazione del combustibile - Parte 6: Definizione delle classi di pellet non legnoso	UNI EN 14961-6:2012
UNI EN ISO 17225-7:2014	Biocombustibili solidi - Specifiche e classificazione del combustibile - Parte 7: Definizione delle classi di bricchette non legnose	Nessuna norma

Come riportato in tabella 1-2, la suddivisione dei biocombustibili permette di individuare delle normative specifiche per ogni tipologia di materiale e permette di promuovere un'ulteriore classificazione del materiale della stessa tipologia in classi qualitative differenti. Si può per questo suddividere in:

- Legna da ardere: (figura 1-1) la norma di riferimento è la UNI EN ISO 17225-5 che definisce tre classi di qualità (A1, A2 e B) per la legna in ciocchi per uso non industriale, e per ogni classe definisce delle specifiche chimico-fisiche sulla base di alcune grandezze considerate rilevanti.



Figura 1-1: legna da ardere

- Pellet di legno: (figura 1-2-B) la norma di riferimento è la UNI EN ISO 17225-2 che definisce tre classi di qualità: A1, A2 e B. In particolare, la classe A1 e la classe A2 identificano il pellet derivante da legna vergine o da residui legnosi non trattati chimicamente. Queste ultime differiscono tra loro principalmente per il contenuto di ceneri, mentre la classe B consentirebbe anche l'utilizzo di residui legnosi trattati chimicamente. Oltre a queste classi di prodotto, la nuova norma, rispetto alla precedente UNI EN 14961, considera anche qualità di tipo industriale: I1, I2 ed I3. Invece la norma UNI EN ISO 17225-6 definisce due classi di qualità (A e B) per il pellet per uso non industriale prodotto da biomassa erbacea, frutta o semi, e residui della loro lavorazione e dalle loro miscele e miscugli.
- Bricchette di legno: (figura 1-2-A) la norma di riferimento è la UNI EN ISO 17225-3 con tre classi di qualità (A1, A2 e B) per uso non industriale, e per ogni classe definisce delle specifiche chimico-fisiche sulla base di alcune grandezze considerate rilevanti. Mentre la UNI EN ISO 17225-7 classifica le bricchette di materiale diverso dal legno.

La bricchettatura e la pellettizzazione sono processi che nell'ambito della produzione di biomasse ad uso energetico sono stati sviluppati su prodotto di scarto della prima lavorazione del legno. Le bricchette (sono prodotti simili a tronchetti di legno e presentano diametri variabili tra i 30 ed i 100 mm) sono generalmente utilizzate negli impianti

domestici di piccola dimensione e, al momento, risultano ancora poco interessanti per gli impianti di grandi dimensioni. I pellets, cilindri di diametri compresi tra i 6 ed i 10 mm, sono invece prodotti di larga diffusione e interessano anche materiali diversi dal legno.



Figura 1-2: Bricchette di legno (sx-A) e pellet di legno (dx-B)

1.3 Parametri di caratterizzazione delle biomasse

Nella trasformazione energetica delle biomasse solide, le caratteristiche del combustibile giocano un ruolo molto importante in relazione ad una serie di aspetti tecnici, economici ed ambientali. Determinare queste caratteristiche ci permette di misurare la qualità per prevedere le prestazioni derivanti dalla biomassa utilizzata. La qualità delle biomasse legnose è determinata attraverso la misura di una serie di parametri di tipo geometrico, fisico e chimico. Tali misure vengono effettuate da specifici laboratori su campioni di biomassa rappresentativi del lotto di cui si vogliono conoscere le proprietà qualitative.

La presenza di una normativa che, oltre a definire gli strumenti di lavoro attraverso delle specifiche di prodotto e delle norme tecniche riguardanti i metodi di misura dei principali parametri qualitativi, permette di definire delle classi di qualità del biocombustibile, diventa fondamentale.

Le classi di qualità si diversificano al variare del biocombustibile (cippato, pellet, bricchette di legno e legna da ardere) secondo parametri differenti anche in base alla tipologia di utilizzo (residenziale, industriale).

Nel caso del cippato di legno, oggetto di studio della presente tesi, la norma di riferimento è la UNI EN ISO 17225-4 nella quale, come nella precedente versione, sono definite 4 classi di qualità del biocombustibile: A1, A2, B1 e B2. Per ciascuna di queste classi la norma specifica una serie di informazioni, tra cui l'origine della materia prima legnosa, che di per sé

già garantisce l'assegnazione ad un determinato livello qualitativo del prodotto, ed i limiti dei diversi parametri qualitativi da rispettare.

Tabella 1-3: materia prima delle diverse classi di qualità del cippato come previsto da norma

	CLASSE DI QUALITA'			
	A1	A2	B1	B2
Origine del prodotto	Albero intero senza radice Tronco di legno Legno residuo in pezzi Legno residuale non trattato chimicamente		Piante forestale e legni vergini Residuo legnoso non trattato chimicamente	Piante forestale e legni vergini Sottoprodotti e residui della lavorazione del legno Residuo legnoso non trattato chimicamente

I parametri che vengono analizzati sono:

- *Granulometria*: la distribuzione in peso delle diverse classi dimensionali del cippato ci permette di definire quali sono le dimensioni medie del prodotto e come variano. Questo aspetto condiziona il corretto funzionamento degli impianti termici in tutti i processi, dal trasporto e stoccaggio ai processi di trasformazione termica.
- *Massa volumica (Bulk density)*: indica la quantità di prodotto presente nell'unità di volume. Questo parametro permette, conoscendo il valore di umidità, di stimare grossolanamente la quantità di energia su volume. L'aspetto energetico è solo un elemento che va ad interessare la massa volumica; infatti, quest'ultima ha una grande importanza nel dimensionamento dei sistemi di trasporto e stoccaggio e quindi sui aspetti economici, dato che le biomasse non densificate, come il cippato, presentano elevati costi di trasporto proprio per la ridotta massa volumica.
- *Contenuto di umidità*: incide principalmente su aspetti di carattere energetico e sul comportamento termico del cippato negli impianti. Maggiore quantità di acqua è presente nella biomassa, minore sarà l'energia prodotta (Figura 1-3), con un abbassamento delle temperature della camera di combustione ed un aumento di inquinanti. Anche in fase di stoccaggio l'eccessiva umidità favorisce la formazione di componenti microbiche che degradano il combustibile, che, se in combinazione con un riscaldamento generale della biomassa stoccata, può portare, in rari casi, a fenomeni di autocombustione.

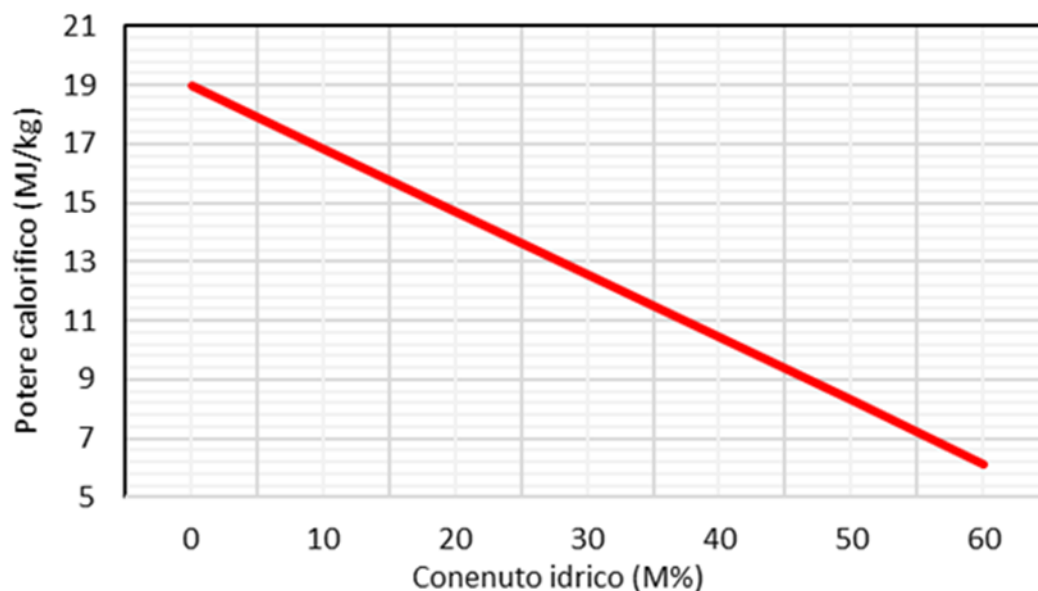


Figura 1-3: Relazione tra PCS e % di umidità del legno

- *Contenuto di ceneri*: le ceneri rappresentano la parte inorganica di un biocombustibile che rimane al termine del processo di combustione. Le ceneri non contribuiscono alla produzione di energia. Le principali problematiche di questo parametro sono lo smaltimento, la produzione di aggregati solidi e stabili in caldaia, che può determinare deterioramenti di alcune componenti delle caldaie, e generazione di polveri sottili, ovvero componenti inquinanti. Questo parametro dipende sia dal tipo di biomassa ma anche da aspetti operativi della filiera di produzione, come lo strascico del materiale sul terreno che può far aderire sulla superficie delle piante terra e sabbia, che aumentano la componente inorganica e quindi le ceneri.
- *Potere calorifico*: viene suddiviso in superiore e inferiore ed è il parametro che definisce il contenuto energetico del biocombustibile. Il potere calorifico superiore viene misurato in laboratorio con una strumentazione adatta e successivamente, attraverso la determinazione del contenuto di idrogeno, si definisce l'energia potenziale utilizzabile dalla combustione (potere calorifico inferiore). Il potere calorifico inferiore ed il contenuto di umidità permettono di calcolare il potere calorifico netto, che rappresenta il valore energetico reale di una biomassa, quindi utile a fini economici e per il computo dell'efficienza energetica.
- *Contenuto di azoto, cloro e zolfo*: sono elementi normalmente presenti all'interno del cippato. Il contenuto varia a seconda del tipo di biomassa, ma nel caso del cippato di legno, le variazioni possono essere legate a vari aspetti, tra cui presenza di corteccia e

parti di piante giovani. Se i valori risultano essere molto elevati si riferiscono a un prodotto che contiene inerti o derivati di trattamenti chimici. Le problematiche della elevata presenza di questi composti riguardano sia l'aumento dei processi di corrosione, sia il rischio legato alla componente ambientale, come il rilascio di inquinanti.

- *Contenuto metalli pesanti*: sono elementi chimici normalmente presenti a basse concentrazioni nelle biomasse solide. Valori elevati comportano la presenza di inerti o trattamenti chimici industriali. Il problema legato alla presenza di una grande quantità di questi composti è soprattutto di carattere ambientale a causa della produzione di ceneri, ma anche di polveri che fuoriescono dal camino.

1.3.1 Metodi di analisi

La conoscenza delle proprietà del cippato di legno si realizza attraverso l'esecuzione di specifiche misure di laboratorio, ciascuna delle quali supportata dalle normative tecniche contenenti i materiali e metodi per la corretta misurazione. Nella tabella 1-4 si riportano i riferimenti normativi per l'esecuzione delle analisi dei più importanti parametri di interesse del settore.

Tabella 1-4: normative tecniche relative ai metodi di misura dei principali parametri qualitativi della biomassa solida

Proprietà	Norma ISO
Diametro e lunghezza (pellet)	ISO 17829
Contenuto di umidità	ISO 18134 1-2
Contenuto di ceneri	ISO 18122
Durabilità meccanica (pellet)	ISO 17831-1
Polveri (pellet)	ISO 18846
Potere calorifico inferiore	ISO 18125
Contenuto di azoto	ISO 16984
Contenuto di cloro e zolfo	ISO 16994
Contenuto di elementi minori	ISO 16968
Massa volumica	ISO 17828
Granulometria	ISO 17827-1
Temperatura di fusione	UNI CEN/TS 15370:2006

Contenuto di umidità

Essendo questo parametro il principale oggetto di questo documento, si riporta nel dettaglio il metodo per la sua misura e qualche considerazione di carattere operativo.

L'umidità viene calcolata secondo metodo termo gravimetrico trattando il campione all'interno di una stufa termo ventilata a 105 °C. Viene quindi calcolata la differenza di peso successivamente al trattamento in stufa per un periodo massimo di 24 ore (Figura 1-5). Si calcola quindi la quantità di acqua presente nel campione, che poi va rapportata alla massa iniziale tal quale. Il dato viene espresso come percentuale in peso di umidità sul campione tal quale.

Strumentazione e condizioni:

- Stufa termo ventilata
- Bilancia tecnica
- Temperatura di lavoro: 105 °C
- Quantità campione: > 300g

Il contenuto di umidità è un parametro che, assieme al potere calorifico inferiore, consente di valutare il contenuto energetico della biomassa e, quindi la capacità di generare energia in combustione. Questo aspetto si riflette dunque anche su elementi di carattere economico della produzione energetica degli impianti termici, sia di taglia piccola che grande. Tale tecnica non è sempre compatibile con le esigenze degli operatori del settore, talvolta con riflessi economici non trascurabili. Aspetto da tenere in considerazione sono sicuramente le tempistiche richieste: come descritto dalla norma, si prevede un'attesa massima di 24 ore, diminuendo di conseguenza anche la ripetibilità. Infatti, una volta che il campione ha terminato il processo, questo non può essere nuovamente riutilizzato, e quindi analisi rapide e a basso costo si traducono anche nella possibilità di condurre un ampio numero di rilevazioni su un lotto, potenziando quindi la rappresentatività dei risultati delle analisi.

Il dato dell'umidità è importante anche in relazione:

- all'efficienza energetica dell'impianto di combustione a causa degli effetti sulle temperature di combustione;
- ad aspetti logistici: trasporto e stoccaggio della biomassa;
- ad aspetti di stabilità biologica: la biomassa umida è soggetta a fenomeni degradativi.



Figura 1-4: stufa termo ventilata (Laboratorio biomasse).

1.3.2 Campionamento e problematiche del monitoraggio

Le attività necessarie per il controllo della qualità della biomassa richiedono importanti strutture, risorse umane ed economiche spesso non compatibili con le possibilità ed esigenze degli impianti termici. Le analisi di laboratorio sulla biomassa sono spesso costose e producono risposte in tempi non sempre compatibili con le esigenze degli operatori del settore. Tuttavia, si è visto come la valutazione delle caratteristiche del cippato ed in generale dei biocombustibili solidi sia uno strumento importante per chi gestisce gli impianti termici al fine di limitare una serie di problematiche.

L'attività di indagine analitica comincia sempre dalla fase di campionamento che si svolge con il prelievo dei campioni da un lotto di prodotto. Questa fase dovrebbe essere eseguita secondo una metodologia definita da norma. Il campione prelevato deve rispondere a requisiti ben precisi di rappresentatività considerando soprattutto la variabilità dei diversi prodotti energetici interessati. La norma di riferimento è la UNI EN ISO 18135:2018, che descrive i metodi per il campionamento e per il prelievo di campioni di biocombustibili solidi, per esempio, da aree di coltivazione della materia prima, impianti di produzione, camion o stoccaggi (Figura 1-5). In tutti i contesti lo scopo del campionamento è quello di ottenere un campione da analizzare in laboratorio che sia il più rappresentativo possibile delle caratteristiche e delle proprietà di un lotto, ovvero una porzione omogenea di biomassa in termini di tipologia e di gestione della filiera produttiva.



Figura 1-5: esempio di cumulo di cippato in piazzale

La norma definisce il lotto come una massa eterogenea non superiore alle 2500 t di prodotto tal quale contraddistinto da specifiche caratteristiche omogenee (es. luogo di origine, periodo di consegna, fornitore, ecc.). Il lotto individuato può essere suddiviso in “sotto-lotti” di uguale quantità per poter gestire al meglio il materiale da sottoporre alle analisi di laboratorio - per quanto riguarda pesi e volumi - e che sia in grado di restituire più informazioni sulla variabilità del lotto. Da ciascun sotto-lotto si prelevano dei campioni, ognuno formato da una serie di incrementi, ovvero porzioni di biomassa prelevate da una singola operazione dal cumulo. Le caratteristiche dei sotto-lotti e degli incrementi dipendono dal tipo di biomassa, dalla sua variabilità e dal grado di accuratezza che si desidera ricevere dalle analisi. Su un cumulo di cippato (Figura 1-6) il prelievo degli incrementi è distribuito a seconda della distribuzione della massa del campione, ovvero si prelevano più campioni in basso e meno in alto, considerando una forma a piramide.

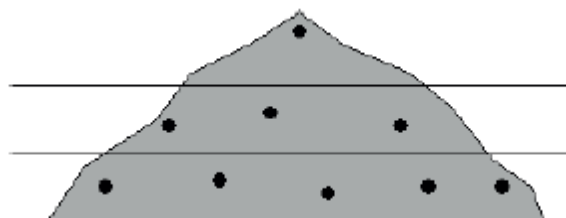


Figura 1-6: esempio di campionamento su un cumulo

La procedura del campionamento, se eseguita correttamente, possiede delle tempistiche e dei costi non indifferenti. L'accuratezza di questo step influenza i risultati finali, motivo per cui il campione deve rispondere a requisiti ben precisi di rappresentatività considerando la variabilità dei diversi prodotti energetici (in relazione sia alle condizioni ambientali,

generalmente alla stagionalità, sia alla diversa tipologia di materiale considerato). Pertanto, l'errore che viene generato nel campionamento si ripercuote a cascata sui risultati di tutte le successive analisi, soprattutto sul parametro dell'umidità.

1.3.3 *Tecniche per la misura rapida dell'umidità nelle biomasse ad uso energetico*

Il contenuto di umidità delle biomasse solide, e nello specifico del cippato di legno, biocombustibile oggetto della presente tesi, rappresenta il più importante parametro per definire il contenuto energetico e di conseguenza il valore economico del prodotto energetico. Le problematiche già discusse inerenti alla sua determinazione hanno contribuito allo sviluppo di tecniche per la misura rapida di tale parametro, attualmente non ancora normate, ma che permettono di conoscere il suo valore in tempistiche notevolmente ridotte rispetto al procedimento secondo norma. Le tecniche disponibili basate su principi diversi possono essere classificate in dirette, che misurano l'effettivo contenuto di acqua nel campione, o indirette, che definiscono invece l'umidità in relazione alla presenza di differenti e determinati parametri. Sicuramente, le tecniche indirette potrebbero risultare meno precise e necessitare di calibrazioni, ma sono notevolmente più rapide e non distruggono né alterano minimamente il campione, permettendo il vantaggio di una garantita ripetibilità d'analisi nel caso di valori non considerati idonei. Le strumentazioni utilizzate in queste metodologie sono differenti e sfruttano principi specifici. Di seguito sono descritte le principali:

- Essiccazione a raggi infrarossi: la tecnica si basa sul principio della duplice pesata del campione, eseguita sia prima che dopo la sua essiccazione. Il processo che provoca la perdita di peso è favorito dalla presenza di una fonte di riscaldamento rappresentata dai raggi infrarossi, i quali vengono assorbiti dalle molecole di acqua, che aumentano il proprio contenuto energetico favorendone così l'evaporazione (Jensen et al., 2006).
- Essiccazione con microonde: la tecnica si avvale dell'uso delle microonde (lunghezza d'onda compresa tra 1 mm e 30 cm), alle quali, oltre che un campo magnetico, è associato anche un campo elettrico soggetto a variazioni di direzioni nel tempo. Si osserva quindi il variare del comportamento delle molecole di acqua esposte ad un campo elettromagnetico, considerando che le molecole di acqua sono formate da cariche elettriche di segno opposto presenti alle estremità, le quali tendono a comportarsi come dei dipoli elettrici. Pertanto, in presenza di microonde, tendono ad allinearsi con la direzione del campo elettrico, entrando in rapida oscillazione e urtandosi a vicenda con conseguente produzione di calore. L'energia assorbita dall'acqua ne provoca la sua evaporazione con conseguente perdita di peso del

campione. Il contenuto di umidità, così come per la tecnica precedente, viene determinato per differenza ma con tempistiche di essiccazione più rapide.

- Misurazione della resistenza elettrica/conducibilità: questa tecnica non ha possibilità applicative concrete per la determinazione dell'umidità delle biomasse solide, ma trova un più ampio utilizzo nel campo della produzione di trasformati del legno. In questa tecnica l'umidità viene determinata rilevando la resistenza elettrica di un materiale o al contrario, la sua conducibilità. Questa grandezza fisica, infatti, misura la tendenza di un corpo ad opporsi al passaggio di una corrente elettrica, quando sottoposto ad una tensione elettrica. Occorre tuttavia tenere in considerazione che la conducibilità elettrica è in relazione, oltre al contenuto di umidità, anche alla temperatura del materiale, e si deve quindi valutare anche questo parametro applicando delle correzioni al risultato finale.
- Effetto elettromagnetico del microonde: questa metodologia fonda le proprie basi sull'effetto preponderante dell'acqua nei confronti delle caratteristiche dielettriche dei materiali nei quali essa è presente. Si vanno a misurare l'attenuazione dell'ampiezza d'onda e lo slittamento di fase del fascio di microonde che passa attraverso il campione. Andando ad analizzare questi due parametri, mediante determinate strumentazioni, è possibile misurare il contenuto di acqua attraverso delle precise equazioni di calibrazione. Ma dato che il contenuto dell'umidità difficilmente è indipendente da altri parametri che possono influenzare l'analisi, bisogna definire dei sistemi di compensazione per la misura in diverse condizioni (per esempio, di temperatura)(Kraszewski et al., 1999).
- Time domain reflectometric (TDR): questa tecnologia è ancora piuttosto recente anche se trova numerosi riscontri pratici per quanto riguarda le applicazioni nel settore ambientale, dove viene sfruttata spesso per la misura nel terreno di acqua o di inquinanti. Necessita quindi di ulteriori test rispetto alle altre metodologie maggiormente validate. Si basa sul fatto che i materiali che presentano un'elevata costante dielettrica, ad esempio l'acqua, riducono la velocità di disseminazione di un impulso elettromagnetico con più intensità rispetto ad altre tipologie di materiali. Variando quindi l'umidità del materiale, viene influenzata la costante dielettrica del sistema.
- Spettroscopia del vicino infrarosso (NIR): tra le metodologie di misura rapida dell'umidità, particolare interesse riveste la tecnica della spettroscopia a raggi infrarossi, oggetto di studio durante la tesi per la valutazione delle performance dello

strumento utilizzato (MicroNIR Pro 1700), e che sarà approfondita in un capitolo successivo (capitolo 3) (Toscano & LaboratorioBiomasse, 2020).

Capitolo 2

-

IL CIPPATO DI LEGNO

Nel seguente capitolo viene presentato il cippato di legno (Figura 2-1), in quanto oggetto di studio della tesi. Questo prodotto energetico di origine legnosa è un biocombustibile eterogeneo, se comparato al pellet di legno, ma versatile per essere utilizzato in impianti termici civili ed industriali. L'etimologia del termine cippato nasce dal termine inglese "chipping" che intende la fase di riduzione in scaglie di diverse dimensioni del legno originario.

La trasformazione della biomassa solida, ad esempio quella residuale derivante dalla manutenzione in bosco, in questa tipologia di prodotto determina diversi vantaggi, tra cui quello di movimentare agilmente la materia prima, migliorandone aspetti logistici, ed aumentare la superficie specifica del prodotto iniziale per favorire la fase di combustione. Inoltre, la dimensione ridotta delle scaglie permette di recuperare materiale che altrimenti non potrebbe essere trasformato in alcun assortimento convenzionale. Esistono anche degli svantaggi, legati principalmente a problemi di conservazione, con la proliferazione di microrganismi e la conseguente perdita di sostanza secca, soprattutto durante la fase di stoccaggio di materiale molto umido, che in alcuni casi può raggiungere anche il 10% in peso in tempi molto brevi (anche pochi mesi di stoccaggio). A questo fenomeno si aggiunge un'indesiderata produzione eccessiva di calore interno al cumulo, che in alcuni casi provoca autocombustione con conseguente formazione di incendi ed inevitabilmente perdita di materia prima utilizzabile nell'impianto.

I parametri da considerare per produrre un cippato accettabile dal mercato sono principalmente:

- Omogeneità: tale parametro deve essere garantito mediante vagliatura attraverso sistemi di trasporto del combustibile alla caldaia che operino in sicurezza nell'ambito di alcuni limiti dimensionali;
- Umidità: altro aspetto particolarmente rilevante è il contenuto di umidità, sia per il valore energetico che per la stabilità del prodotto nei cumuli di stoccaggio. La perdita del contenuto di acqua nella fase di stoccaggio è infatti un aspetto

particolarmente rilevante per evitare la proliferazione di microrganismi xilofagi, i quali si diffondono generalmente con determinati livelli di temperatura e umidità. Al di sotto del 30 % infatti il loro sviluppo viene fortemente contenuto;

- Qualità: facendo riferimento al legno di partenza si possono distinguere:
 - “Cippato bianco”, ottenuto dalla sminuzzatura di solo legno, ossia di tronchetti o fusti scortecciati;
 - “Cippato marrone o con corteccia”, presenta un colore più scuro del precedente e, a parità di altre condizioni, una massa volumica appena superiore a causa della presenza di corteccia, fratturandosi in particelle di dimensioni più piccole e riempiendo quindi gli interstizi.



Figura 2-1: Cippato di legno (sx) cumulo in piazzale (dx)

2.1 Filiera di approvvigionamento

Con il termine “filiera di approvvigionamento” si intende l’insieme dei passaggi operativi che consente il trasferimento della materia prima dal sito di produzione/raccolta fino ai siti di utilizzazione. Normalmente, facendo riferimento al materiale forestale e agricolo, la filiera è costituita dai seguenti passaggi:

- Fase di raccolta: è presumibilmente la fase più critica sotto l’aspetto tecnico ed economico. I sistemi e le modalità di raccolta dipendono sia dal tipo di biomassa solida considerata sia dalle condizioni operative. Inoltre, ha un forte impatto sugli aspetti economici del processo di approvvigionamento del prodotto e sulla sua qualità. Nel caso dei prodotti residuali, la scelta del mezzo e delle modalità di lavoro può incidere, ad esempio, sulla presenza o meno di sostanze inerti prelevate assieme alla biomassa (es. pietre, terra, ecc.) e/o sul successivo sviluppo logistico tecnico della filiera (per esempio, sui volumi di prodotto, il tipo di scelta

tecnologica, ecc.). Le macchine utilizzate per la raccolta, infatti, incidono sulle dimensioni del materiale e di conseguenza sull'individuazione delle successive soluzioni tecnologiche inerenti al trasporto, allo stoccaggio, all'eventuale trattamento di pre-combustione e alla tipologia tecnologica per la valorizzazione energetica. In diversi casi i mezzi sono quelli già presenti nelle filiere agricole per uso non energetico mentre in altri casi le macchine sono state progettate appositamente per la raccolta del prodotto (come nel caso delle macchine per la cippatura) (Figura 2-2).



Figura 2-2: Esempio di sistemi utilizzati durante la fase di raccolta

- Movimentazione: si intendono quelle operazioni che possono essere eseguite in campo o in bosco relative a limitati spostamenti del materiale. Nel caso di prodotti forestali generalmente si parla di operazioni di esbosco.
- Stoccaggio: è una fase necessaria tra la raccolta del prodotto e il suo utilizzo finale. L'introduzione di questa fase nelle filiere energetiche ha una funzione strategica nell'ottica di consentire l'omogenizzazione del prodotto e di garantire la continuità di disponibilità della materia prima per l'impianto termico. Lo stoccaggio della biomassa può avvenire all'aperto o in strutture completamente al chiuso o in situazioni miste con copertura superiore ed aperture da uno o più lati della struttura. Lo stoccaggio all'aperto del cippato può essere distinto in cumuli o pile di piccole dimensioni, di maggiore utilità per la biomassa forestale in quanto con volumi ridotti la perdita di umidità tende ad essere più rapida; ciò determina anche il distacco di foglie e di rami di piccole dimensioni responsabili del maggior

contenuto in ceneri per questa tipologia di prodotto. Si tratta di cumuli di 2-3 m di altezza che possono estendersi in larghezza in misura variabile a seconda dello spazio disponibile. Questo sistema, per esempio, è utile con cimali di alberi o con branche. Nei cumuli o pile di grandi dimensioni l'umidità rimane invece più a lungo presente nella biomassa e pertanto, non vengono perse foglie e rami, considerata la maggiore altezza dei cumuli (anche di 5-6 metri), che permette però di stoccare più prodotto per unità di superficie. Date le dimensioni, esiste un maggior rischio di fenomeni di degradazione biologica con possibili inneschi di incendi (Figura 2-3).



Figura 2-3: esempio di cumuli di cippato

- Carico, scarico e trasporto: sono fasi normalmente collegate tra loro che possono necessitare di tempi relativamente lunghi ed impegnativi, incidendo significativamente sui costi di approvvigionamento della biomassa. I sistemi utilizzati sono strettamente connessi al tipo di prodotto e in particolare alle caratteristiche meccanico-dimensionali e al contesto operativo (Figura 2-4).



Figura 2-4: scarico di cippato in centrale

- Trattamenti fisico meccanici: si intendono tutti i processi che possono modificare le condizioni geometriche, meccaniche ed energetiche del materiale. Con questi trattamenti si mira a rendere più omogenea la biomassa grezza di partenza, aumentare la densità energetica del combustibile, rendere il prodotto più maneggevole, conferendone scorrevolezza, migliorandone la stabilità meccanica e riducendo il contenuto idrico, la produzione di polveri e di particolato sottile.

2.2 La cippatura

Con il termine cippatura si intende quella lavorazione meccanica del materiale lignocellulosico che riduce il prodotto di partenza in materiale omogeneo le cui dimensioni possono variare da alcuni millimetri a 50-60 mm circa (*chips*). Tradizionalmente applicata nel settore forestale, sia su prodotto residuale che su materia prima principalmente destinata all'uso energetico o alla produzione di fibra, la cippatura è un'operazione estesa anche ai materiali di derivazione agricola (potature o short rotation forestry). I chips sono classificati in funzione della loro lunghezza media. Quando il cippato è di piccole dimensioni si associa al termine "fine" (inferiore ai 20 mm); viceversa, il cippato di più grandi dimensioni prende il nome di "grossolano" (superiore ai 50 mm). Le dimensioni delle particelle incidono su una serie di aspetti di carattere tecnico ed operativo. I parametri più importanti sono la densità del materiale ed il tempo di essiccazione. Di conseguenza, per ottenere un prodotto di una certa qualità dimensionale occorre selezionare adeguatamente il tipo di cippatrice e regolare il dispositivo di taglio, in particolare la velocità di rotazione, le distanze tra le lame e l'affilatura dei coltelli.

Sul mercato sono disponibili numerosi tipi di cippatrici. Una delle prime differenze riguarda il tipo di organo di taglio: a tamburo, a disco, a vite senza fine. In genere le cippatrici di piccole e medie dimensioni sono a disco, mentre quelle di grandi dimensioni sono a tamburo.

- Cippatrice a disco (Figura 2-5): è dotata di un disco rotante in acciaio su cui sono montati dei coltelli in posizione radiale. Il disco ha un diametro superiore a 80 cm e può sminuzzare tronchi di diametro pari a 1/4 di quello del disco, perciò di dimensioni minori rispetto alle macchine a tamburo; le scaglie di legno, ottenute con l'uso di questo tipo di macchina, hanno dimensioni comprese fra 0,3 e 4,5 cm (Amirante & Guerrieri, 2019).

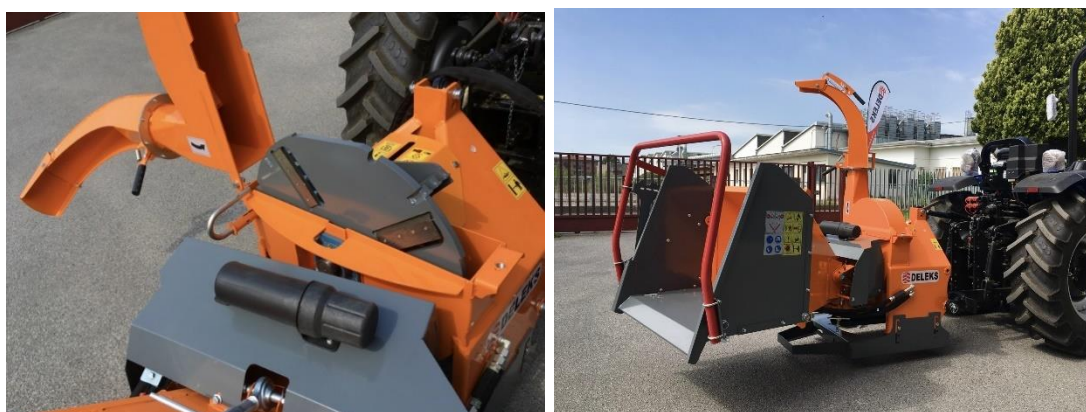


Figura 2-5: Disco rotante con coltelli (sx) cippatrice a disco portata collegata a p.d.p (dx)

- Cippatrice a tamburo (Figura 2-6): è formata da un cilindro ruotante attorno al proprio asse longitudinale che giace su un piano orizzontale; sulla superficie esterna del cilindro possono essere montati dei coltelli e il loro numero può variare da uno a più, oppure possono essere montati dei martelli o una combinazione di coltelli e martelli. Solitamente i sistemi a tamburo necessitano di una ventola aggiuntiva posta a valle del tamburo per lo scarico del materiale, soprattutto nelle macchine di grandi dimensioni. Nel caso il tamburo sia composto da coltelli, la macchina potrà essere considerata una cippatrice pura, nel caso invece ci sia la presenza solo di martelli si può definire un biotrituratore, mentre infine, nel caso di combinazione nello stesso dispositivo di taglio di martelli e coltelli, si parla di biocippatore (Amirante & Guerrieri, 2019).



Figura 2-6: Esempi di cippatrici a tamburo

- Cippatrice a vite senza fine (Figura 2-7): l'organo di taglio è costituito da una coclea a bordi taglienti che ruota su un asse orizzontale. Non sono presenti coltelli e non è possibile regolare la dimensione delle scaglie, che in genere è piuttosto elevata (50-80 mm di lunghezza). In commercio sono presenti pochi modelli di questo tipo scarsamente diffusi nelle ditte boschive (Magagnotti, 2012).

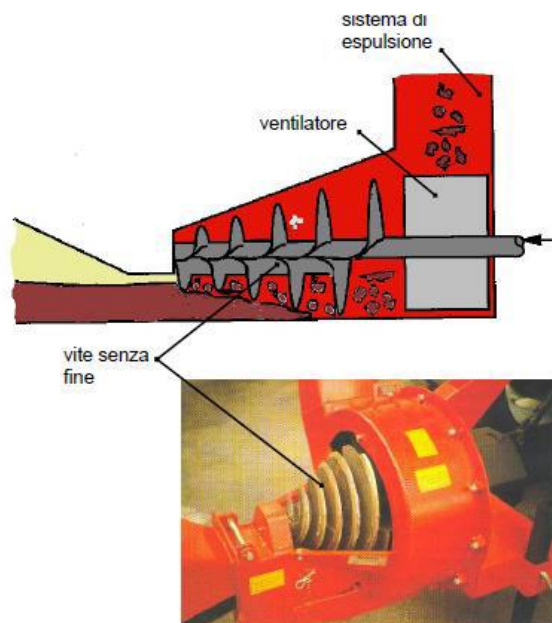


Figura 2-7: Esempio cippatrice a vite senza fine

Andando ad analizzare nel complesso una cippatrice, bisogna definire i sistemi di alimentazione (Figura 2-8), che possono essere manuali, soprattutto per piccole cippatrici, o mediante braccio idraulico nel caso di strumentazione professionale. Generalmente il sistema di alimentazione prevede una imboccatura a sezione tronco-piramidale svasata verso l'esterno. Vi può essere la presenza di rulli che facilitano l'ingresso del materiale verso gli organi di taglio, mentre per sistemi di più piccole dimensioni generalmente l'alimentazione avviene per caduta. Una volta che il materiale viene ridotto di dimensioni, necessariamente deve essere espulso (Figura 2-9) attraverso diverse tipologie di sistemi. Si possono individuare due tipologie, ossia i convogliatori a "collo d'oca", costituiti da un tubo orientabile più o meno ricurvo, con un deflettore che permette di regolare la gittata del materiale in uscita. Questo sistema è soggetto ad intasamenti nel caso in cui la cippatrice venga alimentata con ramaglia molto fine; infatti, i rami più piccoli riescono a transitare attraverso l'organo di taglio senza subire eccessive trasformazioni e questo comporta un intasamento dell'estrusore soprattutto nelle zone con eccessive angolature. Un altro sistema è invece il convogliatore "a nastro", sicuramente meno diffuso perché più ingombrante e pesante, caratteristiche che non si conciliano con la richiesta di buona portabilità, soprattutto per quando si prevede la cippatura in bosco. Il sistema prevede un nastro trasportatore, che può essere di dimensioni differenti ed avere diverse inclinazioni, ma anche azionarsi a diverse velocità in base alla strumentazione a disposizione e al luogo di lavoro, e che permette di allontanare il materiale in uscita dagli organi di taglio. Questo sistema è preferito quando la cippatura avviene vicino ad abitazioni o

direttamente in impianto perché rilascia una minor quantità di polvere di legno e raramente subisce degli intasamenti.



Figura 2-8: Esempi di sistemi di alimentazione



Figura 2-9: espulsione a nastro (sx) espulsione a "collo d'oca" (dx)

2.3 Qualità del cippato

Nel caso del cippato di legno, come già descritto in precedenza, la norma di riferimento è la UNI EN ISO 17225-4 nella quale, come nella precedente versione, sono definiti 4 classi di qualità del biocombustibile: A1, A2, B1 e B2 (Tabella 1-3). Per ciascuna di queste classi la norma specifica una serie di informazioni. Le classi qualitative A1 e A2 racchiudono legno vergine e i residui legnosi non trattati chimicamente. Per la classe A1 il cippato deve avere un contenuto in umidità e in ceneri piuttosto limitato (l'assenza o la limitata presenza di corteccia), mentre nella classe A2 sono accettati valori leggermente più alti. Nella classe B1 si includono materiali provenienti da short rotation forestry (SRF), alcuni residui di potatura

del verde pubblico, e sottoprodotti e residui non trattati chimicamente dell'industria di lavorazione del legno. La classe B2 include anche i sottoprodotti e i residui trattati chimicamente dell'industria di lavorazione del legno, ma anche il legno di recupero non trattato chimicamente, a condizione che non contengano metalli pesanti o composti organici alogenati, derivanti dai trattamenti industriali subiti. Un parametro fondamentale nel cippato è il suo grado di eterogeneità, che viene indagato attraverso l'analisi della granulometria, ed è considerato fondamentale perché permette di conoscere che tipo di materiale si utilizza e se è più o meno idoneo ai sistemi che si hanno a disposizione in base alla diversa destinazione d'uso (uso domestico o industriale).

Nella norma viene riportata:

- frazione principale, che deve corrispondere al 60% minimo del peso totale della materia prima;

- frazione fine, che deve corrispondere a un valore compreso tra 1% e il 10% del peso totale della materia prima;

- frazione grossolana, che deve corrispondere a un valore compreso tra 1% e il 10% del peso totale della materia prima.

Un altro parametro fondamentale per la definizione della qualità del materiale è quello dell'umidità. Difatti può essere considerato come il parametro cardine per la definizione del contenuto energetico del materiale e per la definizione dei costi di trasporto. Infatti, per la sua origine, il legno, e in particolare il cippato, normalmente raggiunge dei livelli di umidità elevati che in alcuni casi superano anche il 50% in peso su tal quale. Questo va ad influenzare sicuramente l'aspetto logistico, perché non si fa altro che trasportare acqua, ma anche l'aspetto energetico, perché elevati contenuti di umidità non permettono una corretta combustione del materiale e quindi anche il rilascio di sostanze inquinanti indesiderate, nonché una diminuzione della resa effettiva dell'impianto. Eccessivi quantitativi di umidità in cumuli di cippato favoriscono anche lo sviluppo di microrganismi che accelerano le attività degradative, come già descritto in precedenza.

2.4 Utilizzo del cippato

Per la combustione della biomassa solida esistono diverse tipologie di apparecchiature che si possono dividere in base alle dimensioni e quindi alla potenza che ogni impianto è in grado di sviluppare, definendo:

- impianti di piccola taglia: indicativamente hanno potenze inferiori ai 500 kW, come stufe e caldaie caricate sia manualmente che automaticamente e sono legate all'uso domestico. Sono prevalentemente alimentate con legna da ardere e pellet;

- impianti di medie dimensioni: presentano potenze inferiori ai 5 MW, generalmente alimentate con cippato e raramente con biomasse densificate;

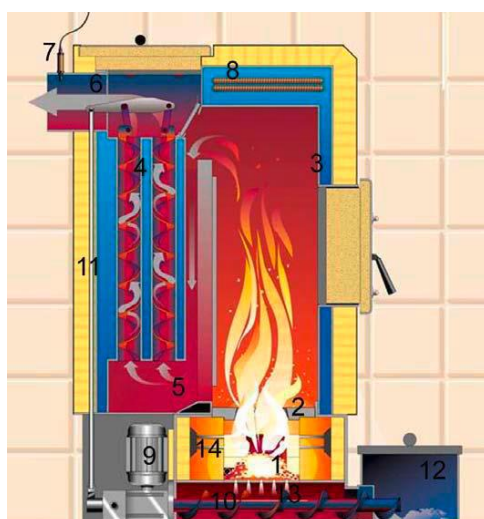
- impianti di grandi dimensioni o grandi centrali: hanno potenze maggiori di 5 MW, per la produzione di vapore e cogenerazione.

Considerando l'efficienza, si può affermare che il progresso tecnologico ha permesso di ottimizzare notevolmente tutti i processi coinvolti; basti pensare che per i piccoli impianti domestici l'efficienza è aumentata dal 50-60% fino agli attuali impianti che hanno rendimenti del 85% circa. Gli impianti più grandi raggiungono efficienze anche superiori. Queste prestazioni consentono di paragonare le caldaie a pellet e a cippato con bruciatori di gas/gasolio. Ma un'ulteriore classificazione delle tecnologie che si basa sulle caratteristiche del letto di combustione, ci permette di definire:

- Caldaie a letto fisso

Come suggerito dal nome, queste caldaie possiedono un letto di combustione fisso, ma esistono varie tipologie di grata o griglia di combustione, ognuna delle quali ha i suoi vantaggi e svantaggi. Le caldaie quindi vengono divise in:

- *Caldaie a grata fissa (fixed grate)*: adatte per combustibili di piccole dimensioni e con basse concentrazioni di umidità, e per questo non sono adatte alla combustione di miscele di vari combustibili. Quindi questa soluzione è proposta per impianti di potenza limitata (domestica) (Figura 2-10).



1. Sottoalimentazione a spinta
2. Piastra di concentrazione fiamma
3. scambiatore
4. turbolatori
5. flusso gas caldi
6. canna fumaria
7. sonda Lambda³
8. scambiatore di sicurezza (EN 303-5)
9. motore coclee e sist. pulizia scambiatore
10. coclea asporto cenere
11. barra comando sist. pulizia scambiatore
12. cassetto cenere
13. aria primaria
14. aria secondaria pre-riscaldata

Figura 2-10: Esempio di caldaia a grata fissa (sito AIEL: www.aielenergia.it)

- *Caldaie a griglie scorrevoli (traveling grate):* usate per l'alimentazione della camera di combustione e utilizzano un nastro trasportatore con barre di acciaio, che, muovendosi all'interno della camera di combustione, permette un'alimentazione costante con biocombustibile. Al termine del tragitto, le barre in acciaio vengono pulite dalle ceneri e raffreddate, permettendo un utilizzo continuo. Le barre scorrevoli, quindi, risultano essere più facili da sostituire rispetto alle griglie fisse o mobili, ed inoltre questa tecnica permette di mantenere condizioni uniformi nel letto di combustione. Viene utilizzata soprattutto per combustibili con miscele standard e controllate che evitino problemi di iniezione del combustibile e successiva degradazione termica.
- *Caldaie a griglie mobili:* permettono di bruciare diverse tipologie di combustibile, anche di pezzatura grossolana e con umidità alta (sempre al di sotto del 50%). Attraverso un movimento delle sezioni che compongono la griglia, ovvero delle barre in leghe di acciaio, si favorisce lo spostamento della biomassa, passando dall'essiccazione fino alla combustione, mescolando il nuovo combustibile con quello già presente nella camera, quindi già parzialmente bruciato. Le ceneri vengono rimosse automaticamente dal movimento stesso delle barre cadendo in nastri metallici al di sotto della camera di combustione. Questo permette di controllare la quantità e la tipologia del combustibile in ingresso. Tra le caldaie a griglie mobili troviamo quelle inclinate (Figura 2-11) e quelle orizzontali (Figura 2-12), con la seconda che ha il vantaggio di favorire il processo di combustione del materiale e di presentare un'altezza delle apparecchiature notevolmente minore.

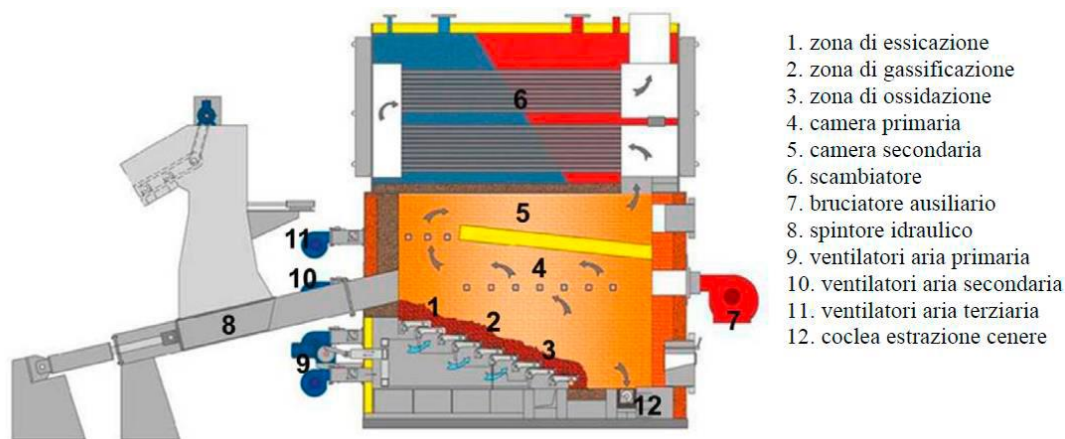


Figura 2-11: Esempio di caldaia a grata mobile inclinata (sito AIEL: www.aielenergia.it)

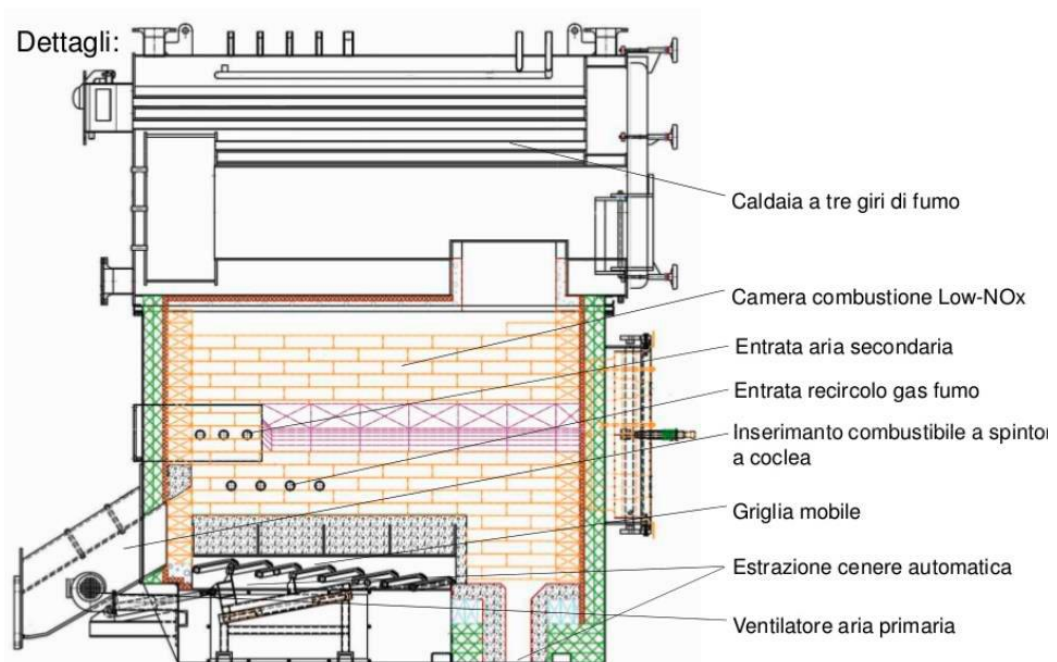


Figura 2-12: Esempio di caldaia a grata mobile orizzontale (sito AIEL: www.aielenergia.it)

- *Caldaia a griglia vibrante:* è la combinazione tra la griglia fissa e quella mobile, grazie ad una vibrazione della griglia stessa. Queste tipologie riescono a gestire meglio la biomassa all'interno della camera, rispetto alla griglia fissa, e possiedono meno parti in movimento, rispetto alla griglia mobile, anche se la combustione risulta essere meno efficiente dato che non si favorisce la completa degradazione del combustibile a causa delle continue vibrazioni. Inoltre, può favorire la dispersione di ceneri volanti e quindi aumentare emissioni della parte gassosa.
- *Caldaie a griglie rotanti alimentate dal basso:* la griglia viene alimentata dal basso attraverso una coclea che manda il combustibile alla griglia che può essere rotante. In questi sistemi si possono bruciare combustibili anche con il 65% di umidità.

- *Caldaie a letto fluido*

Questa tecnologia possiede una grande versatilità rispetto alla biomassa di alimentazione, che può variare dal cippato, segatura e corteccia, passando per i fanghi di carta macinata, fino all'utilizzazione dei rifiuti solidi urbani. Il principio di funzionamento consiste nel massimizzare la superficie di biomassa esposta all'aria comburente, attraverso la sospensione del combustibile su materiale granuloso inerte (tipicamente sabbia silicea e dolomite), che a

sua volta viene mantenuto in costante movimento da aria o gas comburente immesso dal basso della caldaia. Proprio per questa tipologia di funzionamento possono essere anche chiamate forni *Bubbling Bed*. Il materiale inerte è presente in maggior quantità rispetto al combustibile nel letto di combustione e, dato che possiede un'elevata capacità termica, ha il vantaggio di stabilizzare l'intero processo di combustione ed avere la possibilità di utilizzare combustibili con diverse caratteristiche. Gli aspetti negativi di queste tecnologie riguardano la richiesta di un lungo periodo di attivazione del processo, fino a 15 ore, con l'ausilio di bruciatori, ma anche l'elevata concentrazione di polveri nei fumi, che quindi richiede sistemi di abbattimento e più frequenti pulizie delle zone convettive.

Le caldaie a letto fluido possono essere divise in due tipologie:

- *BFB (bubbling fluidized bed)*: applicate in impianti fino a 100 MW di potenza; infatti, il flusso di aria immessa possiede una bassa velocità (1,5 – 2,5m/s) e questo fa sì che le particelle si comportino come un fluido bollente, ma queste ultime rimangono nel letto stesso di combustione.
- *CFB (circulating fluidized bed)*: applicate in impianti a multifuel con potenza fino a 250 MW; in questo caso l'aria immessa raggiunge velocità molto maggiori rispetto al sistema precedente (5-10 m/s). Ciò porta ad una notevole quantità di materiale che lascia il letto, e per questo è richiesta la presenza di un ciclone separatore che permetta la ri-circolazione del materiale nel letto stesso. Tuttavia, la maggior quantità di aria immessa permette una potenza specifica maggiore ed inoltre possono essere utilizzati per combustibili ad alto tenore di zolfo, quindi possono essere utilizzati tutti quei blend di combustibile in cui vi è la presenza di carbone.

- *Caldaie a letto sospeso (pulverized bed)*

Questa tecnologia risulta adatta per combustibile molto fine con umidità presente che non deve superare il 20%. In questo sistema non si distinguono le diverse fasi precedentemente descritte, dato che avviene tutto contemporaneamente. Le particelle di combustibile vengono infatti immesse da un getto di aria che funge anche da aria di combustione, successivamente i gas ottenuti dalla degradazione del combustibile passano in una seconda camera dove viene iniettata ulteriore aria al fine di ossidare tutti i composti. Questo sistema sviluppa molto calore, così che deve essere continuamente raffreddato con dell'acqua.

Capitolo 3

-

SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

Con il termine spettroscopia si intende lo studio delle interazioni tra la materia e la radiazione elettromagnetica. Quest'ultima è un'onda che si propaga nel vuoto o nei materiali, ed è costituita da una onda elettromagnetica (che rappresenta la natura ondulatoria) e da fotoni, ossia pacchetti discreti di energia (quindi natura corpuscolare), legati a diverse frequenze a seconda degli atomi (e quindi della materia considerata). La lunghezza d'onda (λ), ovvero la distanza tra due massimi o due minimi dell'onda, è data dal rapporto tra la velocità della luce (c) e la frequenza (ν), ovvero il numero di onde complete che passano per un punto nell'unità di tempo. L'energia del singolo fotone è quindi data dal prodotto della frequenza con la costante di Planck; perciò, l'energia è direttamente proporzionale alla frequenza di radiazione.

$$\lambda = c/\nu$$

con c = velocità della luce nel vuoto (3×10^8 m s⁻¹)

$$E = h \nu$$

con h = costante di Planck (6.3×10^{-34} J s⁻¹)

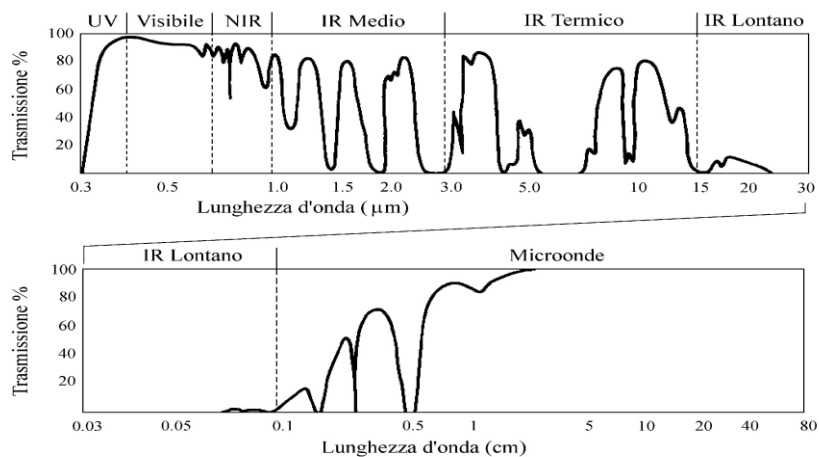


Figura 3-1: esempio di spettro elettromagnetico lungo tutti i range spettrali

Tutti i corpi con temperatura superiore a 0K emettono radiazioni che coprono porzioni di spettro variabili in funzione della lunghezza d'onda. L'energia totale emessa per unità di superficie viene detta eccitanza, quando riferita a tutto lo spettro, mentre si parla di eccitanza spettrale quando è relativa ad una specifica lunghezza d'onda.

La spettroscopia ad infrarossi (IR) promuove lo studio della parte dello spettro elettromagnetico denominato infrarosso con lunghezze d'onda da 0,7 μm a 500 μm, e collocato tra le regioni del visibile e del microonde (Figura 3-2).

In questa porzione dello spettro si possono distinguere tre ulteriori suddivisioni:

- IR vicino (NIR): lunghezza d'onda compresa tra 12.500 e 4.000 cm^{-1} (0,7 μm a 2,5 μm).
- IR medio (MIR): lunghezza d'onda compresa tra 4.000 e 200 cm^{-1} (2,5 μm a 20 μm).
- IR lontano (FIR): lunghezza d'onda compresa tra 200 e 10 cm^{-1} (20 μm a 500 μm).

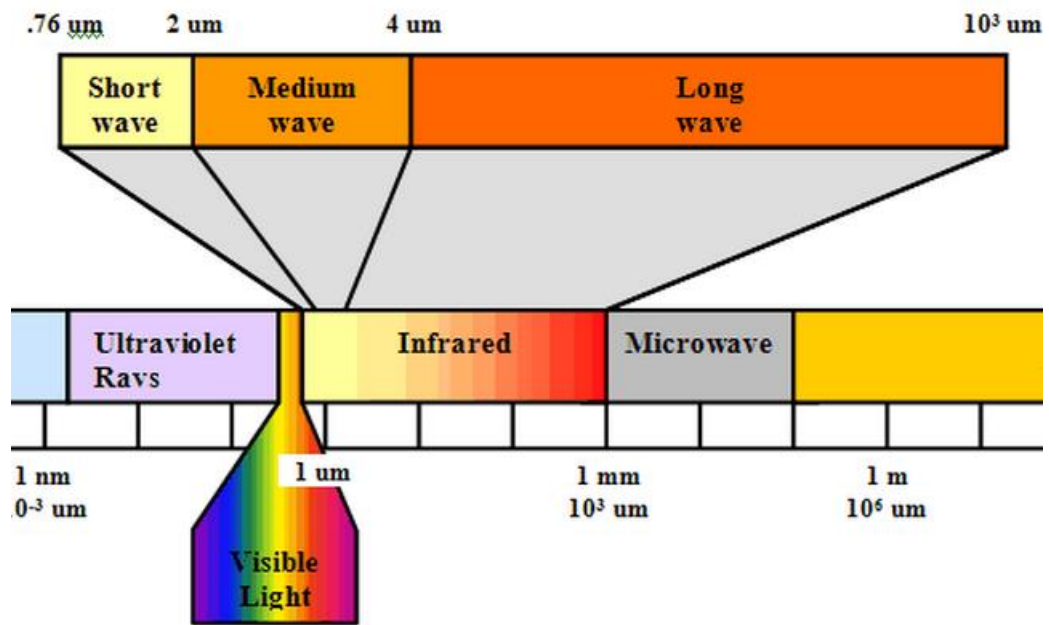


Figura 3-2: schematizzazione dello spettro elettromagnetico con enfattizzazione della zona dell'infrarosso

3.1 Interazione tra materia e radiazione infrarossa

La spettroscopia ad infrarossi è la tecnica che studia l'assorbimento di determinate radiazioni elettromagnetiche nel range dell'infrarosso. Considerando una molecola generica che possiede un numero "n" di atomi, per definire il moto nello spazio compiuto da ogni singolo atomo si fa riferimento alle tre coordinate dello spazio x, y, z, quindi ogni atomo possiede tre gradi di libertà. Questo permette di affermare che il numero di gradi di libertà di una molecola corrisponde a 3n, comprendendo tutti i possibili movimenti: traslazione, rotazione e vibrazione. Ogni movimento possiede tre gradi di libertà, ad esclusione dei moti rotazionali delle molecole lineari che si riducono a due e dei gradi di libertà vibrazionali che si ricavano per differenza dai gradi di libertà totali, secondo la relazione:

Gradi di libertà vibrazionali = Gradi di libertà totali – [gradi libertà traslazionali + gradi di libertà rotazionali]

- Gradi di libertà vibrazionali molecole non lineari = $[3n - (3+3)]$
- Gradi di libertà vibrazionali molecole lineari = $[3n - (3+2)]$

L'energia colpisce i legami delle molecole e viene assorbita dalle stesse, convertendola in energia vibrazionale e passando dallo stato vibrazionale fondamentale ad uno stato

vibrazionale eccitato. L'assorbimento di energia, e quindi la vibrazione dei legami, dipende dalle caratteristiche chimiche e strutturali, come la lunghezza ed il valore degli angoli di legame della molecola. Considerando che i gruppi funzionali più rilevati (C-H, N-H, O-H) presentano un indice di assorbimento a specifiche frequenze, è possibile determinare la presenza di un particolare legame chimico confrontando i picchi d'assorbimento.

I moti vibrazionali fondamentali che ampiamente descrivono il passaggio allo stato vibrazionale eccitato si possono riassumere in:

- **Stretching** (stiramento) (Figura 3-3): è un movimento ritmico lungo l'asse di legame con conseguente aumento e diminuzione della distanza interatomica. Può essere di tipo simmetrico, nel caso in cui gli atomi si allontanano o avvicinano contemporaneamente, oppure asimmetrico quando avviene il contrario.



Figura 3-3: stretching simmetrico (sx) stretching asimmetrico (dx)

- **Bending** (piegamento) (Figura 3-4): può essere dovuto ad una variazione dell'angolo dei legami con un atomo in comune, oppure ad un movimento di un gruppo di atomi rispetto al resto della molecola senza che si muovano gli atomi nel gruppo, uno rispetto all'altro. Anche in questo caso si può assistere ad un movimento di tipo simmetrico o asimmetrico e può avvenire lungo il piano su cui giace l'angolo di legame o fuori dal piano. Il bending simmetrico è chiamato scissoring (ossia apertura e chiusura di una forbice), quella asimmetrica è detta rocking (oscillazione) mentre la deformazione asimmetrica fuori dal piano è denominata twisting (torsione) mentre quella simmetrica fuori dal piano è definita wagging (agitamento).

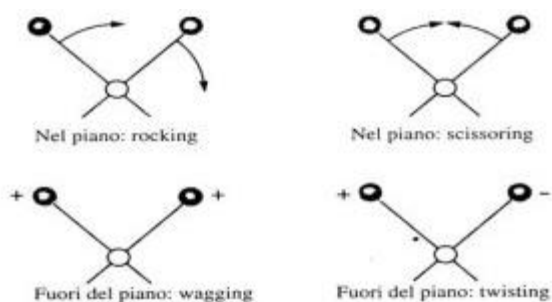


Figura 3-4: esempi di vibrazioni di bending

3.2 Vantaggi operativi ed applicazioni della spettroscopia infrarossa

La spettroscopia NIR nasce nel 1800 con gli esperimenti di Herschel, ma per due secoli circa questa scoperta resta solo come un approfondimento di conoscenza dello spettro elettromagnetico. Solo nel 1973 la spettroscopia NIR viene utilizzata per l'analisi dei prodotti biologici, soprattutto per misurare il contenuto di umidità e di proteine nei cereali. Solo negli anni '90 la spettroscopia NIR si è ampiamente diffusa e ha trovato applicazioni in quasi tutte le attività produttive ed in campo biomedico. Ad oggi questa tecnica si è affermata come una delle tecniche analitiche maggiormente utilizzate per determinare le proprietà chimiche degli alimenti e nell'applicazione nel settore agricolo. Il risultato della spettroscopia NIR si traduce in uno spettro di assorbimento, ovvero un grafico dove sull'asse delle ascisse vengono riportate le lunghezze d'onda, mentre in ordinata la percentuale di assorbanza. Le "firme spettrali" nel NIR sono dominate principalmente dalla presenza di legami idrogeno, quali O-H, C-H, N-H.

Un aspetto fondamentale riguarda la combinazione della spettroscopia NIR con il metodo chemiometrico, quindi all'analisi statistica multivariata dei dati spettrali ricavati. L'insieme di queste tecniche, infatti, permette di mettere in relazione i valori di assorbimento degli spettri NIR con i valori numerici delle analisi di laboratorio ed estrarre informazioni fondamentali per la caratterizzazione qualitativa.

La tecnica consente, oltre quindi all'analisi qualitativa, anche un'indagine quantitativa di molti prodotti in diversi settori di applicazione. La sua ampia utilizzazione è legata ai numerosi vantaggi perché considerato un metodo:

- Rapido: per acquisire l'informazione spettrale di un campione sono necessari pochi secondi;
- Non distruttivo e non invasivo: il campione utilizzato dopo la lettura spettroscopica può essere nuovamente riutilizzato perché la struttura chimica e fisica del materiale non viene alterata, compatibilmente con la ripetibilità dell'analisi. Infatti, le radiazioni utilizzate hanno un contenuto energetico molto basso che non provoca un trasferimento di energia nel campione sotto forma di calore, quindi non altera le sue caratteristiche;
- Semplice: non è necessaria la preparazione del campione (quindi non prevede l'uso di solventi chimici o reagenti) e non esige, considerando adeguate calibrature, l'intervento di personale esperto;

- Ripetibile: non solo permette di effettuare un elevato numero di analisi (non esiste un limite alle letture che possono essere eseguite), ma è in grado di misurare contemporaneamente un gran numero di parametri da un'unica lettura;
- Diretto: considerando la rapidità d'analisi e la possibilità di utilizzare strumentazione portatile, si dimostra valida per l'applicazione in campo per ottenere valori in tempo reale;
- Economico: considerando una strumentazione portatile dai costi più contenuti ed il risparmio temporale dato dalla rapidità dell'analisi, il netto dei costi può essere considerato vantaggioso;
- Ampiamente diffuso: non solo in campo agricolo e forestale, ma la sua applicazione risulta valida come controllo e monitoraggio nel settore alimentare, ma anche in quello chimico, medico e farmaceutico, oltre che nel settore di trasformazione petrolchimica e nei sistemi di telerilevamento.

I campi di applicazione della spettroscopia NIR sono quindi differenti, e di seguito vengono riportati alcuni esempi esplicativi, soffermandosi sul tema delle biomasse, in linea con la tematica di questo lavoro.

In particolare, un primo studio (Mancini et al., 2018) utilizza la spettroscopia NIR per predire i più importanti parametri chimico-fisici di campioni di cippato e pellet utilizzando uno spettrofotometro portatile customizzato per acquisire spettri in laboratorio. I risultati hanno mostrato la possibilità di utilizzare la spettroscopia per ottenere informazioni sulla qualità dei biocombustibili. Nel dettaglio, il contenuto di umidità e il potere calorifico netto nei campioni di cippato hanno presentato buoni risultati, rispettivamente con $R^2 = 0,97\%$ e un errore del 3,78% per il primo parametro, mentre un $R^2 = 0,92\%$ e un errore di 0,37 MJ kg⁻¹ per il secondo. Per quanto riguarda il contenuto di ceneri ed il potere calorifico superiore su campioni di pellet, i risultati hanno mostrato un $R^2 = 0,81\%$ e un errore di 0,44% per le ceneri, mentre un R^2 di 0,78% e un errore di 0,20 MJ kg⁻¹ per il potere calorifico superiore. Risultati migliori sono stati ottenuti sui campioni di pellet macinato: nel dettaglio il modello per la predizione del contenuto in ceneri ottiene $R^2 = 0,78$ e un errore dello 0,47%, mentre quello per la predizione del potere calorifico superiore R^2 di 0,80 e un errore di 0,19 MJ kg⁻¹.

Un differente studio ha esaminato il potenziale della spettroscopia NIR con l'applicazione dell'analisi di regressione multivariata tramite PLS (Partial Least Squares), per la predizione di diversi indici qualitativi di *Miscanthus x giganteus*. L'umidità, il potere calorifico, le ceneri ed il contenuto in carbonio sono stati predetti con un errore rispettivamente dello 0,73 % (R^2

= 0,99), 0,13 MJ/kg ($R^2 = 0,99$), 0,42 % ($R^2 = 0,58$) e 0,57 % ($R^2 = 0,88$). I modelli di predizione del valore di umidità e del potere calorifico presentano un'eccellente precisione, mentre quelli del contenuto di carbonio e ceneri risultano essere accettabili, ma comunque significativi. Anche in questo caso lo studio ha evidenziato le potenzialità del NIR nella predizione di diversi indici qualitativi su colture energetiche. Da tenere in considerazione che i modelli richiedono di essere convalidati su un numero di campioni piuttosto ampio (Fagan et al., 2011).

Il lavoro proposto da diversi autori (Everard et al., 2012) si concentra sulla caratterizzazione di alcune proprietà dei biocombustibili, tra cui il contenuto di umidità, ceneri e il potere calorifico superiore mediante l'impiego della spettroscopia NIR su diversi campioni di miscele di biocombustibili tra cui residui forestali, trucioli di legno, corteccia, segatura e torba. La precisione dei modelli ottenuti a seguito dell'elaborazioni risulta essere soddisfacente ($R^2 = 0,88$ per l'umidità, 0,69 per le ceneri e 0,85 per il PCS), con valori di errore rispettivamente di 2,18%, 0,44% e 0,22 MJ kg⁻¹. Anche in questo studio è stato dimostrato che diverse proprietà dei biocombustibili solidi possono essere misurate mediante spettroscopia NIR con possibilità di un loro impiego anche su scala industriale.

3.3 Chemiometria

La tecnica della chemiometria rappresenta l'insieme di tutte le tecniche matematico-statistiche di analisi multivariata dei dati che permette di interpretare, elaborare e modellare dati spettrali e creare quindi modelli qualitativi (classificazione) e quantitativi (predizione) di specifici parametri di interesse. Infatti, le tecniche della chemiometria permettono di mettere in relazione le proprietà chimiche dei campioni, in questo caso legnosi, con le informazioni spettrali ottenute dallo spettro di assorbimento nell'intervallo del vicino infrarosso.

Le fasi dell'analisi chemiometrica dei dati ha inizio con la misurazione di laboratorio e la raccolta dati, da cui successivamente, attraverso metodi matematico-statistici, si possono estrarre le informazioni relative alla struttura chimica ma anche fisica, della tipologia di materiale indagato. Un problema è quello relativo alla possibile presenza di campioni outliers; infatti, si possono individuare dei falsi outliers (campioni agli estremi del sistema che appaiono raramente all'interno dei dati ma che presentano valori verosimili) che non devono essere rimossi, ma anche veri outliers (campione statisticamente diverso dagli altri generato da un errore o una condizione anomala durante l'analisi) che deve essere invece rimosso. Nella fase di pre-processamento avviene quindi la potenziale rimozione anche di rumore, ossia

informazione non utile, errata e/o ridondante che crea una variazione indesiderata dell'intero dataset di campioni, nascondendo o rendendo meno interpretabile l'informazione utile.

Esistono diversi metodi di caratterizzazione dati dall'applicazione di analisi multivariata. I principali sono la PCA (Principal Component Analysis) e la PLS (Partial Least Squares), che permettono di ottenere rispettivamente risultati di tipo qualitativo (per modelli di classificazione) e di tipo quantitativo (per modelli di predizione).

Il metodo PCA riduce il set di dati in un nuovo set di variabili, definite dalle Principal components (PCs), e permette di esaminare la variabilità del dataset ed indagare la relazione tra campioni a livello di somiglianza/differenza spettrale.

La PLS è invece una tecnica di analisi multivariata di tipo quantitativo che consente di sviluppare modelli predittivi e valutare la relazione tra i valori spettrali indipendenti (definiti X) e una o più variabili non spettrali dipendenti (definite Y), proiettando le variabili predette e le variabili misurate in un nuovo spazio, definito dalle Latent Variables (LVs). La PLS è quindi una tecnica adatta per trovare le relazioni fondamentali che si instaurano tra due tipologie di dato (X e Y), studiando quindi la relazione tra la matrice spettrale ed il parametro di riferimento.

Il processo di modellizzazione è suddivisibile in più passaggi:

1. Selezione di un numero di campioni che sia più possibile rappresentativo, quindi che presentino un'elevata variabilità e che non siano presenti campioni outliers, i cui valori provengono da errori d'analisi o d'operatività. Con la costruzione di una matrice, si dispongono tutte le letture sulle righe e le variabili sia spettrali che numeriche sulle colonne;
2. Sviluppo di un modello di calibrazione, "insegnando" allo strumento come mettere in relazione i valori di assorbanza spettrale con i valori di riferimento delle proprietà analitiche del parametro di interesse su un gruppo di campioni estratto, di solito il 70% dell'intera matrice. Questo gruppo di campioni è nominato "training set";
3. Validazione del modello mediante il processo di validazione con "test set", utilizzando quindi la parte rimanente di campioni impiegati per la validazione del modello, ovvero il 30%.

La divisione tra training e test set può essere effettuata utilizzando sia il sistema "Duplex" che il "Sort". Il primo seleziona i campioni in base alla loro reciproca distanza euclidea. Nello specifico inizia selezionando la coppia di punti più lontana, assegnandola al training set e rimuovendola dall'elenco dei campioni. Quindi, la successiva coppia di punti più lontana viene

assegnata al test set e rimossa dall'elenco. Il data set viene quindi diviso in 70% training-set e 30% test-set. Il secondo algoritmo (Sort) è invece un sistema che mette in ordine crescente i dati Y e definisce la divisione tra training e test considerando un range di 5 campioni, prediligendo una suddivisione sulla base del dato non spettrale rispetto a come lavora il sistema Duplex, che indirizza la scelta sulla base della matrice spettrale.

La costruzione di un affidabile modello PLS può necessitare l'applicazione di pretrattamenti dei dati spettrali, acquisiti come grezzi. Sono applicati per limitare il fenomeno del "rumore" ovvero tutte quelle informazioni di variabilità non utili al fine della predizione del dato di interesse. L'applicazione dei pretrattamenti consente quindi di facilitare l'interpretazione del dato concentrando l'attenzione sull'informazione utile. Tra i più utilizzati sono riportati SNV (Standard Normal Variate) e MSC (Multiplicative Scatter Correction), che essenzialmente svolgono la stessa funzione ma si basano su processi matematici differenti. Sono utilizzati per la riduzione del fenomeno fisico dello scattering, ovvero la deviazione del fascio di radiazione luminosa che colpisce il materiale dalla sua direzione originale, a causa della naturale presenza di granuli ed imperfezioni sulla superficie del materiale. Tale fenomeno è legato essenzialmente alla granulometria del campione.

Altri tipi di pretrattamento spettrale si basano sul processo matematico di derivazione. Le derivate permettono l'accentuazione delle differenze spettrali, consentendo di confrontare le pendenze degli spettri ed annullare gli effetti del rumore tipicamente presenti in quelli non trattati. Per ridurre il rumore, derivante dal processo di derivazione, si applica un filtro di smoothing, il quale permette di sostituire ad ogni valore di intensità nelle varie lunghezze d'onda (partendo da quelle estreme) un valore derivante dalla media dei valori adiacenti.

Si hanno due tipi di derivata:

- Derivata prima: amplifica i valori di assorbanza in regioni di lunghezza d'onda specifiche per evidenziare le differenze, attraverso la misura della pendenza delle curve e dello smoothing (riduzione del rumore);
- Derivata seconda: separa picchi di lunghezza d'onda vicini "nascosti", misurando i cambiamenti di pendenza delle curve e lo smoothing;

A seguito dei singoli pretrattamenti del dato spettrale viene eseguita la media delle repliche. Questo non è considerato essere un vero e proprio pretrattamento anche se tende ad uniformare il dato (considerando che le 10 letture riguardano lo stesso campione).

Per verificare la robustezza del modello PLS vengono valutati determinati parametri che consentono di individuare il modello PLS più performante sulla base dei diversi pretrattamenti testati, quindi:

- R^2 (coefficiente di determinazione): indica in che misura la variabilità dell'insieme dei campioni è spiegata correttamente dal modello. Assume valori compresi tra 0 (valore minimo) e 1 (valore massimo). Valori tendenti ad 1 (100%) confermano una elevata validità del modello, viceversa per valori tendenti a 0.
- RMSECV (Root Mean Square Error of Cross Validation): indica l'entità dell'errore, ossia la divergenza tra i valori predetti dal modello e quelli che sono stati osservati durante la fase di cross-validation;
- RMSEP (Root Mean Square Error of Prediction): indica comunemente la capacità predittiva di un modello, confrontando i valori previsti da un modello con valori osservati sconosciuti, validando la precedente fase di definizione del modello.
- BIAS: indica la distorsione o scostamento dei valori dalla retta; quindi, se tutti i punti sono predetti sopra la retta assume valori positivi, mentre se al di sotto della retta, invece, si hanno valori negativi. Se il suo valore è prossimo allo 0 indica che il modello non sta facendo né errori di sovrastima né di sottostima;
- SLOPE: indica la pendenza della retta di regressione, e quindi l'angolo di pendenza rispetto alla perfect fit, o correlazione perfetta;
- RER (Range Error Ratio): indica il rapporto tra il range dei valori del parametro di riferimento (differenza tra il valore massimo e il valore minimo) e l'errore del modello, e rappresenta un metodo per uniformare l'errore correlandolo all'ampiezza dei valori ricavati.
- RPD (Ratio of Performance to Deviation): esprime il rapporto tra la deviazione standard dei valori del parametro di riferimento e l'errore del modello.

Capitolo 4

-

MATERIALI E METODI

4.1 Piano di lavoro

La finalità del lavoro di tesi è stata quella di valutare le performance di tre diversi modelli predittivi per la determinazione del contenuto di umidità su cippato industriale mediante spettrofotometro portatile MicroNIR. Per la validazione dei modelli sono stati analizzati 817 campioni provenienti da una centrale a biomasse del centro Italia, che si approvvigiona da diversi fornitori provenienti da gran parte del territorio nazionale. Ciò determina una variabilità piuttosto ampia del parametro indagato.

Per l'ottenimento dell'ampio database messo a disposizione dal Laboratorio Biomasse dell'Università Politecnica delle Marche, l'umidità è stata calcolata secondo norma con il metodo termogravimetrico (ISO 18134 1-2), già descritto in precedenza (cap. 1.3.1), e secondo il metodo della spettroscopia NIR. Di seguito viene descritta la strumentazione e la metodica operativa seguita per lo studio, premettendo che i campioni sono stati prima analizzati con lo spettrofotometro portatile ed immediatamente dopo è stata eseguita l'analisi in stufa. Questa procedura consente di rilevare l'umidità del campione tal quale, associando correttamente gli spettri di assorbimento con le caratteristiche fisico-chimiche del materiale.

L'analisi mediante spettroscopia infrarossa è stata eseguita usando lo spettrofotometro portatile MicroNIR Pro 1700 (Viavi Solutions®) (Figura 4-1). Questo strumento si sviluppa attorno alla tecnologia brevettata LVF (Linear Variable Filter) unita all'innovazione progettuale dei componenti ottici e della miniaturizzazione complessiva. Il corpo centrale del dispositivo è infatti compatto ed ergonomico e comprende: una doppia sorgente luminosa al tungsteno ($\varnothing \approx 4$ mm) come fonte di radiazione, il filtro LVF come elemento dispersivo che ha il compito di fornire allo strumento un rapporto segnale rumore molto alto, e un detector array di fotodiodi che riesce a leggere singolarmente le diverse lunghezze d'onda. Gli spettri vengono acquisiti nel range di lunghezza d'onda dello strumento di 950-1650 nm, ed ogni spettro corrisponde alla media di 100 scansioni, con un tempo di misura tra 0,25 e 0,5 secondi. Il tutto in un blocco centrale di soli 64 grammi e meno di 50 mm di diametro e ciò rende questo

strumento ideale per applicazioni sul campo o in ambito industriale, consentendo di effettuare analisi rapide e non distruttive su diverse tipologie di materiali. Per l'applicazione descritta in questa tesi, in abbinamento allo strumento è stato utilizzato un computer con il software fornito dalla Viavi, che consente l'acquisizione degli spettri, la calibrazione dello strumento rispetto alle condizioni esterne, l'implementazione dei metodi ed un sistema per la predizione in tempo reale dei parametri di interesse da parte dei modelli applicati.



Figura 4-1: MicroNIR Pro 1700

I benefici del sistema MicroNIR sono molteplici: è dotato di robustezza e riproducibilità nonostante le ridotte dimensioni anche perché non contiene parti in movimento, diventando resistente a vibrazioni e shock meccanici. Consente di svolgere misure ed ottenere risultati

real-time, generando uno spettro contenente un elevato numero di informazioni in pochi secondi da cui si possono ottenere dati di diverso tipo, non solo chimici ma anche fisici. Prima di eseguire l'analisi è necessario accendere la lampada dello strumento almeno 30 minuti prima per raggiungere l'equilibrio termico della sorgente interna (circa 30°C), favorendo quindi che la radiazione emessa rimanga omogenea e costante durante tutto il processo d'analisi. Successivamente si acquisisce uno spettro di riferimento utilizzando lo spectralon, (99% di riflettanza diffusa). Questa acquisizione dello spettro avviene circa ogni dieci minuti durante lo svolgimento della sessione di analisi, per controllare che lo strumento sia sempre tarato rispetto alle normali fluttuazioni ambientali di luce e temperatura. Il campione di cippato viene analizzato tal quale all'arrivo in laboratorio e vengono eseguite 10 scansioni NIR, 9 delle quali procedendo a scacchiera e l'ultima in una posizione a random del vassoio di analisi del campione (Figura 4-2).

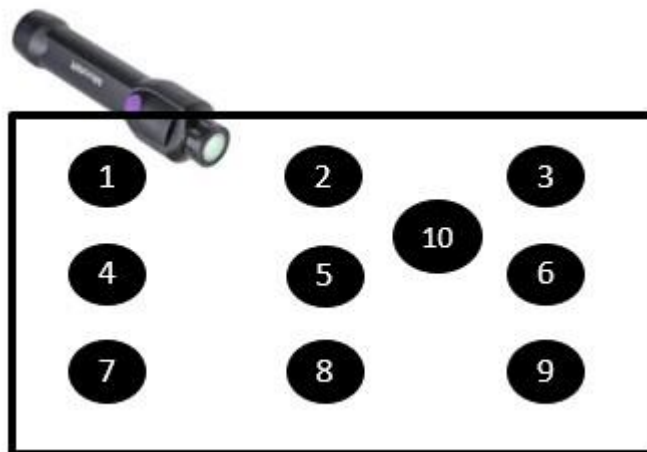


Figura 4-2: Schema descrittivo dell'analisi

Successivamente il vassoio può essere inserito in stufa termo ventilata per l'esecuzione dell'analisi del contenuto d'umidità secondo metodo standard.

4.2 Sviluppo dei modelli

Lo sviluppo dei tre modelli è stato eseguito attraverso diverse elaborazioni chemiometriche, seguendo l'iter di sviluppo e la valutazione delle performance predittive descritte in precedenza (cap.3.3). L'operazione computazionale è stata realizzata mediante il software dedicato Matlab. La tecnica adottata per l'analisi chemiometrica è la PLS (Partial

Least Square Regression) che permette un'analisi quantitativa dei dati a disposizione e la creazione di modelli di predizione di parametri qualitativi come in parte descritto in precedenza. Sono stati considerati due differenti set di dati in ingresso (dataset), uno per il primo modello che conta 642 campioni, ed un altro per i restanti due modelli, di 212 campioni.

Gli spettri di ogni modello (matrice spettrale) sono stati pretrattati utilizzando algoritmi differenti allo scopo di ridurre l'effetto scattering e la quantità di possibile rumore (informazione obsoleta). A tal fine si è valutata la migliore performance di predizione ottenuta secondo i parametri di valutazione descritti nei capitoli precedenti.

Considerato che su tutti i modelli sono state eseguite le medie delle 10 letture per ogni campione, i dati spettrali per il primo modello (MOD1) sono stati pretrattati con la combinazione di derivata (di secondo ordine polinomiale, di primo grado e 5 punti di smoothing) e SNV. Gli spettri del secondo (MOD2) e terzo modello (MOD3) sono stati entrambi pretrattati con la derivata (di secondo ordine polinomiale, di secondo grado e 5 punti di smoothing), con la differenza che per MOD3 è stato combinato con il pretrattamento SNV.

La successiva tabella 4-1 riporta i più importanti parametri di valutazione statistica dei 3 modelli scelti e successivamente valutati.

Tabella 4-1: Parametri di valutazione dei modelli

	<i>N</i>	<i>MIN (%)</i>	<i>MAX (%)</i>	<i>R²</i>	<i>RMSEP (%)</i>	<i>RER</i>	<i>RPD</i>
MOD1	642	4.3	49.1	0.94	2.4	23.46	4.04
MOD2	212	15.2	64.7	0.96	2.0	24.87	4.51
MOD3	212	15.2	64.7	0.94	2.4	19.71	3.77

I modelli dimostrano un'ottima capacità predittiva, considerando la variabilità del cippato legnoso industriale preso in esame. L'alto valore del coefficiente di correlazione insieme al ridotto valore di errore (<2.5%) confermano il risultato, considerando anche i valori di RER e RPD, al di sopra di soglie, definite da letteratura, tali da poter considerare i modelli di tipo applicativo (Fagan et al., 2011) (Sørensen, 2009).

4.3 Valutazione performance predittiva dei modelli

In questa fase è stato utilizzato un terzo database a disposizione, con 817 campioni esterni sui quali sono stati studiati i tre modelli attraverso la comparazione delle predizioni. Bisogna sottolineare che, secondo il metodo di analisi visto precedentemente, per ogni campione si effettuano sempre 10 scansioni, che producono 10 spettri, quindi 10 valori spettrali differenti di uno stesso campione, e sulle quali, anche in questo caso, è stata fatta una media per ottenere il valore rappresentativo. Questa fase è stata molto importante per lavorare in maniera più agevole con una mole di dati sicuramente inferiore in termini quantitativi, ma non in termini qualitativi, decidendo di non soffermarsi sulla variabilità delle singole letture, piuttosto che sui singoli campioni.

Tabella 4-2: Esempio di una parte del database utilizzato (esempio rispetto al MOD1)

		M Lab	M MOD 1	S	S Ass	S Pond		Dev ST	Coef Var	Distr Norm
1	F5434	30.3	30.77	0.47	0.47	1.54	Sovrastima	1.60	0.053	0.522
2	F5438	42.6	44.54	1.93	1.93	4.53	Sovrastima	9.76	0.229	0.680
3	F5442	33.1	32.85	-0.20	0.20	-0.60	Sottostima	3.53	0.107	0.447
4	F5443	29.3	29.71	0.37	0.37	1.26	Sovrastima	1.64	0.056	0.511
5	F5444A	44.5	46.93	2.44	2.44	5.49	Sovrastima	7.16	0.161	0.730
6	F5444B	42.8	42.21	-0.62	0.62	-1.45	Sottostima	4.50	0.105	0.400
7	F5449	45.2	45.32	0.09	0.09	0.21	Sovrastima	8.39	0.186	0.480
8	F5455	32.3	33.80	1.47	1.47	4.54	Sovrastima	2.48	0.077	0.632
9	F5458	29.2	30.36	1.18	1.18	4.03	Sovrastima	1.56	0.054	0.600
10	F5459	29.2	26.15	-3.03	3.03	-10.40	Sottostima	1.27	0.044	0.175
11	F5461	33.1	34.13	1.04	1.04	3.14	Sovrastima	7.76	0.235	0.585
12	F5462	46.0	43.14	-2.88	2.88	-6.26	Sottostima	5.66	0.123	0.187

MLab: contenuto di umidità reale ottenuto da analisi di laboratorio; MMOD1: contenuto di umidità predetto dal modello 1; S: scarto; S Ass: scarto in valore assoluto; S Pond: scarto ponderato rispetto al valore di umidità reale; Dev ST: deviazione standard; Coef Var: coefficiente di varianza; Distr Norm: distribuzione normalizzata.

Come da esempio riportato in tabella 4-2, i dati sono stati revisionati costruendo una matrice dove è stato riportato, oltre al codice identificativo del campione, il valore di umidità ottenuto sia con il metodo definito da norma, utilizzando la stufa, sia con lo spettrofotometro portatile tramite predizione, utilizzando i tre diversi modelli sviluppati precedentemente. È stato quindi riportato lo scarto dei valori di umidità ottenuti, ossia la differenza tra il valore predetto da ogni modello ed il valore ottenuto da stufa; i valori risultano positivi quando il modello ha predetto dei valori maggiori rispetto al valore di stufa (sovrastima), mentre con valori negativi avviene una sottostima. Lo scarto è stato poi portato in valore assoluto, quindi

senza considerare la “direzione” della stima, ma solo la differenza che sussiste tra il valore del modello e quello reale.

È stata considerata una statistica di base (con il calcolo di media, deviazione standard e range) sulle predizioni di ogni modello per il confronto con i dati ottenuti con l’analisi standard, insieme al calcolo del coefficiente di varianza, inteso come rapporto tra la deviazione standard e il valore (assoluto) dell’umidità in stufa; questo dato ha permesso di confrontare tra loro i campioni e verificare la variabilità esistente tra i campioni. La curva di distribuzione degli scarti è stata utile per valutare le tendenze di comportamento dello strumento e dei modelli nel range di umidità dei campioni analizzati. Infine, è stato calcolato l’errore (in percentuale) di ogni modello rispetto all’effettivo valore di umidità misurato con metodo standard (scarto ponderato), utile a verificare il peso dello scarto (importanza) rispetto al valore rilevato dall’analisi in stufa.

È stata fatta una analisi degli scarti e della loro distribuzione, analizzando per ogni modello quanti campioni raggiungono un determinato scarto rispetto al peso che ha quello stesso scarto nella distribuzione dei campioni. Quindi si valuta quanti campioni effettivamente “scartano” con quell’importanza e, quindi, quanto possono contribuire a rendere la predizione meno affidabile.

Capitolo 5

-

RISULTATI

5.1 Statistica generale

Nella tabella 5-1 sono stati riportati i valori di statistica generale rispetto ai campioni analizzati nella fase di valutazione dei tre modelli, per un totale di 817 campioni di cippato legnoso. È stato fatto un confronto tra i valori medi, di deviazione standard, di valore minimo, massimo e range, il quale indica l'intervallo di variabilità dei campioni, confrontati sia tra i tre modelli che rispetto ai valori ottenuti in stufa.

Tabella 5-1: confronto dei valori dei modelli e di stufa

%	STUFA	MOD1	MOD2	MOD3
Media	37,24	37,52	38,45	37,29
Dev.STAN.	8,96	8,14	8,38	8,74
Minimo	12,76	17,29	21,64	9,58
Massimo	69,31	76,61	75,18	64,18
Range	56,55	59,32	53,54	54,60

MOD1: modello 1; MOD2: modello 2; MOD3: modello 3; Dev.STAN.: Deviazione standard.

Si può notare che per quanto riguarda i valori di medie, non c'è una elevata variabilità né tra i tre modelli, né con i valori reali calcolati attraverso l'analisi standard in stufa. Si può sottolineare che il modello che più si avvicina al valore d'umidità medio reale è il MOD3, mentre il MOD2 è quello che maggiormente se ne discosta. Considerando il valore di deviazione standard, è interessante notare che il valore più elevato è espresso rispetto ai valori dati dall'analisi standard, mentre i tre modelli raggiungono valori leggermente inferiori, anche se in generale molto simili; ciò potrebbe indicare che la variabilità riscontrata all'interno di

ogni singolo modello risulta essere lievemente inferiore rispetto al valore standard. Le differenze maggiori si possono notare confrontando i valori di minimo e massimo: il MOD1 e MOD2 tendono verso una lieve sovrastima dei risultati, mentre il MOD3 sottostima entrambi i valori estremi, effetto che si riscontra guardando ai valori di range, che però sono decisamente in linea con il valore di riferimento da analisi standard.

Nella tabella 5-2 è stata analizzata la distribuzione delle umidità divisa per classi, dove viene riportato il numero di campioni presenti in ogni classe ed il valore percentuale di rappresentanza della stessa riferita al numero totale di campioni (817). Questo è stato fatto sia per i tre modelli, sia rispetto all'analisi di riferimento in stufa. La stessa tabella è stata riportata graficamente nella figura 5-1.

Tabella 5-2: distribuzione delle umidità suddivise per classi

<u>IN STUFA</u>			<u>MODELLI</u>		
CLASSI	N	%	MOD1	MOD2	MOD3
<10	0	0,0	0	0	2
10-20	23	2,8	3	0	25
20-30	138	16,9	126	125	134
30-40	353	43,2	418	383	325
40-50	249	30,5	206	237	285
50-60	42	5,1	54	58	44
60-70	12	1,5	9	12	2
70-80	0	0,0	1	2	0

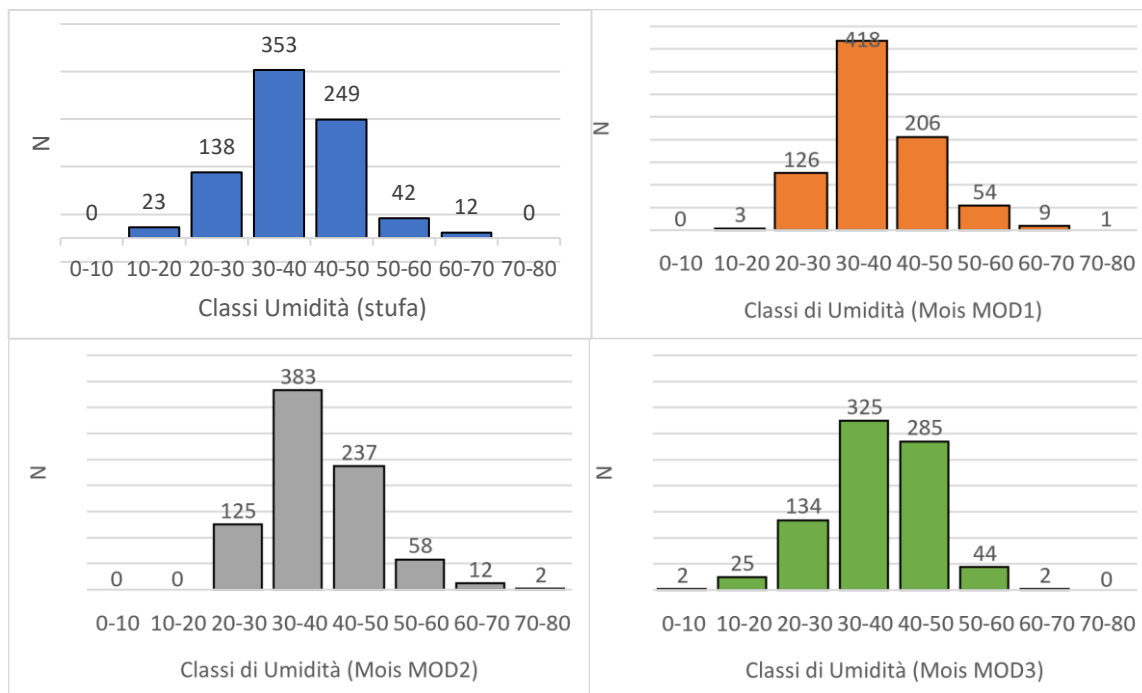


Figura 5-1: Distribuzione dell'umidità in classi

Dall'analisi della distribuzione dell'umidità in classi, si nota che il MOD3 risulta più performante nella classe 20-30 ed il numero di campioni predetti per quella classe è molto simile al numero individuato per l'analisi standard, mentre risulta invece più estremo nella classe 60-70, mostrando un andamento opposto a quello dei MOD1 e MOD2. La classe 20-30, però, risulta essere quella in cui le predizioni per tutti i modelli sono risultate più corrette. Nelle altre classi di umidità centrali (30-40 e 40-50) si assiste, invece, ad una più marcata differenza tra modelli rispetto all'andamento da analisi standard, anche se non sono da sottolineare evidenti differenze. Nella classe 50-60, tutti i modelli mostrano una maggiore rappresentanza di campioni, mentre il MOD3 si avvicina maggiormente al valore di riferimento. Mentre nelle classi superiori al 60%, i MOD2 e MOD3 mostrano una frequenza di classificazione più simile alla collocazione data dall'analisi standard, mentre il MOD3, come già detto, risulta più distante dalla corretta distribuzione. Questo permette di considerare che esistono delle differenze nelle performance predittive dei tre modelli, ma non sono tali da identificarne uno come assolutamente migliore rispetto agli altri, bensì si possono utilizzare su materiali con range di umidità differenti, considerando la migliore capacità di un modello rispetto ad un altro di stimare correttamente campioni più secchi o più umidi. Infatti, nel caso del MOD3, si riescono a individuare più correttamente i campioni ad umidità inferiore, a

differenza degli altri due modelli che considerano campioni con umidità anche elevate in modo più corretto.

5.2 Valutazione dello scarto

È stata sviluppata una suddivisione quantitativa basata sugli errori dei tre modelli durante la fase di predizione, ossia sulla base della differenza tra il valore di umidità predetto e quello misurato da analisi standard di laboratorio. Sono stati quindi assegnati dei range di scarto, ipotizzando una realtà industriale e valutando, quindi, l'entità dell'errore di valutazione, proponendo una suddivisione con diverse colorazioni:

- Scarto verde: $0 \leq x \leq 1,5\%$;
- Scarto giallo: $1,5 < x \leq 2,5\%$;
- Scarto rosso: $2,5 < x \leq 3,9\%$;
- Scarto elevato: $> 3,9\%$.

Per ogni limite impostato viene riportato il numero di campioni in cui si verifica quel determinato scarto e la relativa rappresentanza espressa in percentuale. Questo permette di identificare in modo rapido se il modello predice in maniera corretta, quindi al di sotto di un certo limite di errore, una buona percentuale di campioni e, al contrario, quanti sono i campioni per cui lo scarto è decisamente elevato, rendendo la predizione poco affidabile (Tabella 5-3).

Tabella 5-3: suddivisione degli errori in quattro classi

	N. campioni Lim. VERDE	N. campioni Lim. GIALLO	N. campioni Lim. ROSSO	N. campioni Lim. ELEVATO
MODELLO 1	289 (35,4%)	172 (21,1%)	167 (20,4%)	189 (23,1%)
MODELLO 2	303 (37,1%)	149 (18,2%)	179 (21,9%)	186 (22,8%)
MODELLO 3	299 (36,6%)	148 (18,1%)	157 (19,2%)	213 (26,1%)

Dalla tabella 5-3 si evince che tutti i modelli producono un numero di errore simile in ogni range di scarto, considerando la percentuale di presenza nei diversi limiti impostati. In particolare, nel limite verde, dove compaiono tutti gli errori minori del 1,5%, si concentrano la maggior parte dei campioni, superando il 30%, quindi rilevando che circa un terzo dei campioni raggiunge una predizione affidabile. Ma andando a considerare anche il limite giallo

di errore, si raggiunge un valore totale dei campioni predetti con un errore inferiore a 2,5% che sfiora il 60% per tutti i modelli, dimostrando che più della metà dei campioni analizzati possiede un errore relativamente basso, considerando l'eterogeneità del cippato legnoso industriale analizzato e le molteplici variabili esterne che potrebbero intervenire durante la predizione. Il contenuto d'umidità della restante parte dei campioni viene tuttavia predetto con un errore medio-elevato, raggiungendo e superando anche il limite del 5% per più del 20% dei campioni, in tutti i modelli. In questa analisi non si riesce ad individuare un modello più prestante rispetto ad un altro, dato che i valori ottenuti sono molto simili tra loro. Le possibili ipotesi per scarti considerati rossi ed elevati potrebbero riguardare:

- Granulometria: dovuto da un effetto scattering, dalla presenza di polvere e/o dalla presenza di materiale grossolano;
- Operatore: errore umano durante il processo di analisi, che potrebbe produrre spettri irregolari dati dalla vibrazione della mano o in un posizionamento scorretto dello spettrofotometro;
- Campionamento: errore "accumulato" in centrale e durante i diversi step della filiera produttiva, per cui le condizioni e le modalità di raccolta e di trasporto del materiale possono non garantire il mantenimento della rappresentatività del dato.

Inoltre, è stato anche valutato il numero di campioni sovra e sottostimati rispetto al valore d'umidità ottenuto da analisi standard dai tre modelli riportando le percentuali nella tabella 5-4.

Tabella 5-4: Tendenze di stima dei modelli

	Sovrastima	Sottostima
MOD1	450 (55,1%)	367 (44,9%)
MOD2	535 (65,5%)	282 (34,5%)
MOD3	446 (54,6%)	371 (45,4%)

Come descritto in tabella 1-4, tutti i modelli tendono a sovrastimare, ma se per il MOD1 e MOD3 si raggiunge quasi un bilanciamento tra i campioni sovrastimati e sottostimati, lo stesso non può essere detto per il MOD2, che possiede un'elevata quantità di campioni sovrastimati (65,5%). Per questo certamente il secondo modello tende inevitabilmente a produrre dei valori

di umidità che, nella maggior parte dei casi, risulteranno maggiori rispetto al reale valore ottenuto in stufa.

Nella seguente tabella vengono riportati i valori minimi e massimi degli errori effettuati da ogni modello. È interessante notare che è stata fatta una correzione del dato per il MOD1, in quanto uno dei valori risultava essere eccessivamente estremo, quindi considerato come un probabile outlier, che non risulta essere idoneo ai fini della validazione del modello. Il modello corretto prende il nome di MOD1 C (Tabella 5-5). I valori minimi di errore, come descritto, tendono a 0 in tutti i modelli, ma si raggiungono dei valori di errore anche molto elevati; infatti, i massimi in tutti i modelli superano il 10% fino ad un errore di quasi il 15% per il MOD1. Anche in questo caso non è possibile definire un miglior modello come capacità predittiva, ma sicuramente il MOD1, rispetto agli altri due, risulta il meno performante, anche se i valori di errore massimo restano sempre decisamente elevati in tutti i modelli.

Tabella 5-5: valori minimi e massimi degli errori

	MIN	MAX
MOD1	0,01	35,83
MOD1 C	0,01	14,96
MOD2	0,01	10,32
MOD3	0,00	11,79

5.3 Distribuzione degli scarti

Nei seguenti grafici (Figura 5-2) sono riportate le distribuzioni dell'errore (scarto) per ogni modello. I modelli evidenziano scarti più rilevati con umidità maggiori, generalmente superiori al 50-60%. Le differenze tra i modelli sono riscontrabili in base al livello di aggregazione dei singoli scarti; infatti, si può notare come nei MOD1 e MOD2 si riesce a raggiungere un buon livello di raggruppamento soprattutto per umidità tra il 30 e 50%, mentre ad umidità maggiori (>50%), l'errore aumenta e i campioni tendono a disperdersi. Anche nel MOD3 questo andamento è evidente, anche se la concentrazione degli scarti minori riguarda anche la classe 20-30%. Nella distribuzione del MOD1 si può notare la presenza di valori limite ad umidità elevate, tanto che uno di questi è stato considerato come outlier (a umidità

del 60% produce una sottostima del risultato del 40% circa). Per il MOD3 si può invece notare un buon raggruppamento degli scarti per umidità inferiori (20-30%). In generale la tendenza è quella di sovrastimare, soprattutto per il MOD2.

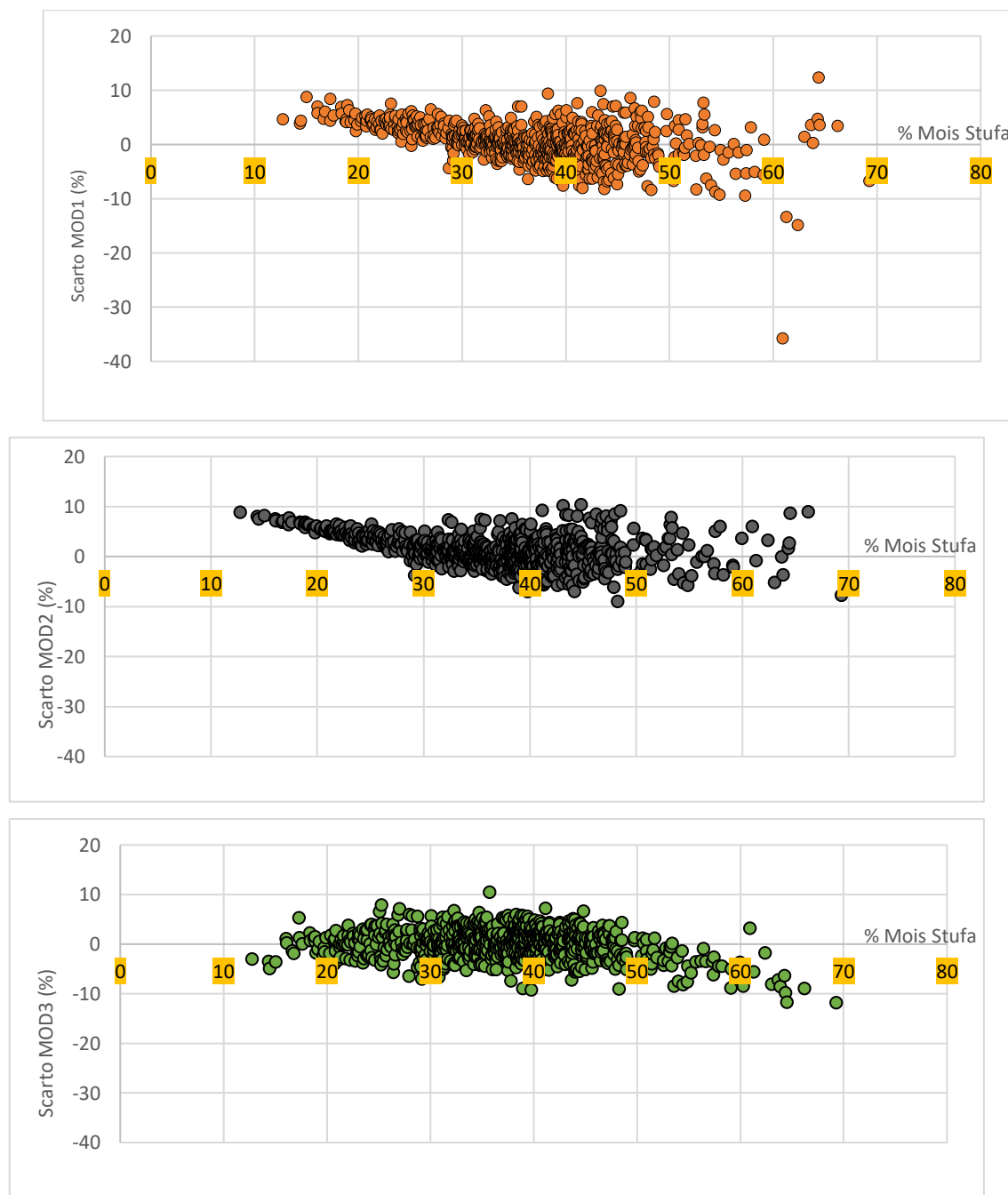


Figura 5-2: Distribuzione degli scarti nei tre modelli

Come descritto dalla seguente figura 5-3, le classi a frequenze maggiori sono quelle con umidità da 30-50% in tutti i modelli. Analizzando il MOD1, si può notare come il peso degli scarti, nelle classi ad umidità inferiore (tra il 10% ed il 30%) sia decisamente importante, ma la frequenza dei campioni in quelle classi risulta essere decisamente bassa; quindi, sono pochi i campioni che producono uno scarto elevato, quindi peggiore in predizione. Stessa condizione è stata valutata per il MOD2, anche se in questo caso aumenta l'importanza degli scarti nelle classi ad umidità 10-30%, dove aumenta anche il numero di campioni presenti, però diminuisce in quelle ad umidità maggiore (50-70%). Le dinamiche sono totalmente differenti nel MOD3: infatti, si può notare come l'importanza dell'errore è maggiore nelle classi ad elevata umidità (50-70%), ma notevolmente inferiore in quelle a bassa umidità (10-30%), caratteristica che lo differenzia totalmente dai precedenti modelli. In generale si nota che nelle classi centrali lo scarto è molto ridotto, ma risultano essere quelle dove si concentra la maggior parte dei campioni predetti, dimostrando che tutti i modelli riescono ad essere affidabili nella predizione di umidità tra il 30 ed il 50%.

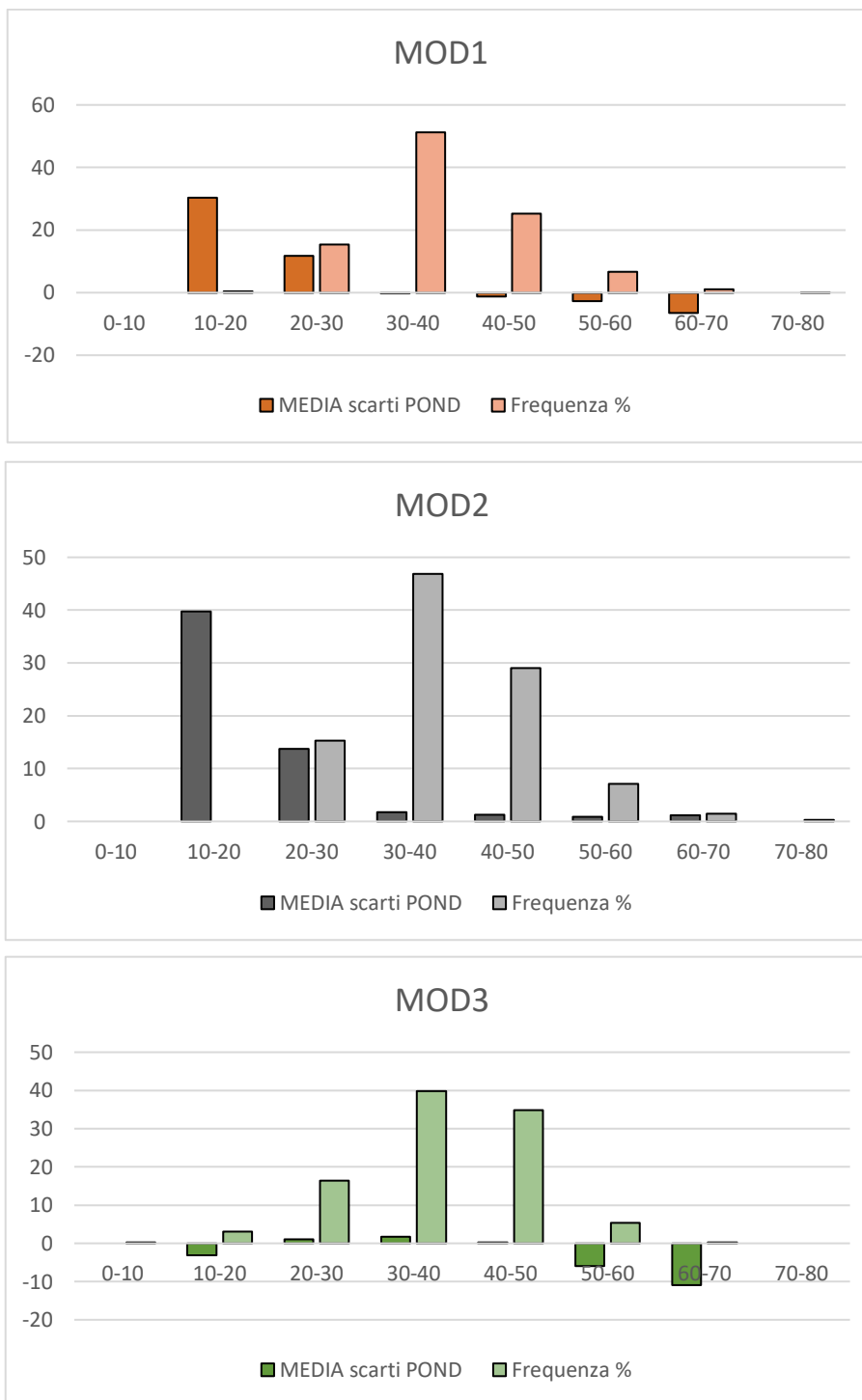


Figura 5-3: Distribuzione degli scarti ponderati nelle classi di frequenza.

Con MEDIA scarti POND s'intende il rapporto (in valore assoluto) tra lo scarto ed il valore di umidità reale (ottenuto tramite metodo standard di laboratorio).

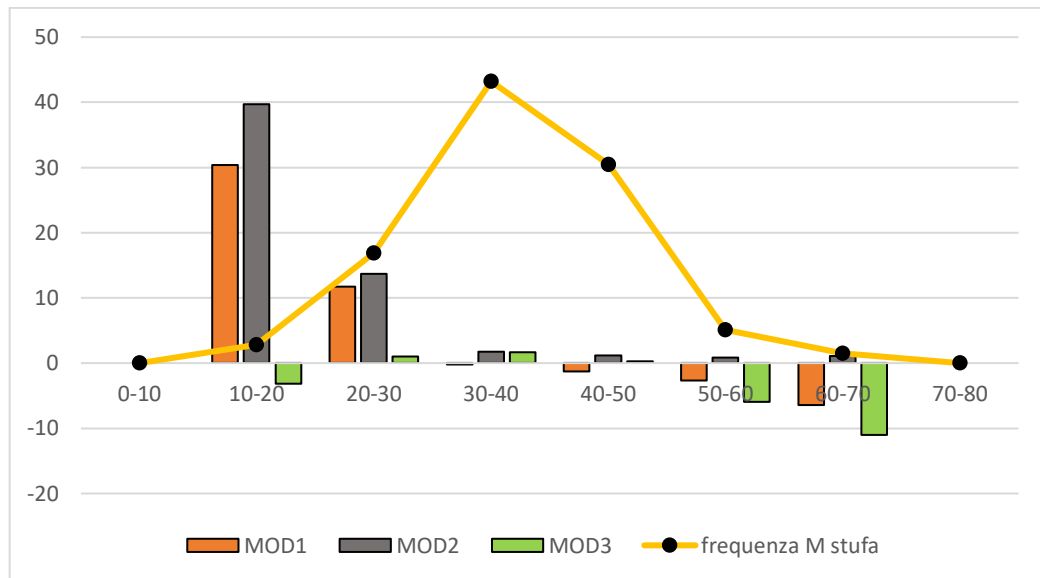


Figura 5-4: Scarti ponderati dei modelli con frequenza dell'umidità calcolata in stufa

La figura 5-4 riporta l'andamento della media del peso degli scarti, considerando il grafico visto precedentemente, dei tre modelli per ogni classe di umidità, riportando inoltre una linea che descrive l'andamento dell'umidità dei campioni secondo il dato ricavato da analisi in stufa. Mentre le colonne descrivono il peso medio in % dello scarto ponderato rispetto alla classe di umidità, quindi, dove ha più "peso" rispetto alla validità della predizione, la linea gialla riporta la frequenza dei campioni per le stesse classi di umidità. Da questo grafico si può notare come l'importanza degli scarti ponderati è decisamente rilevante nelle classi più esterne (umidità estreme). In particolare, per la classe dai 10-20%, si evidenzia che lo scarto ha forte impatto nei MOD1 e MOD2, anche se la frequenza dei campioni in questa classe è bassa, rispetto al MOD3, dove invece il peso dello scarto tende a sottostimare la valutazione. Per la classe 20-30% di umidità si assiste ad una diminuzione dell'importanza dell'errore, ma un concreto aumento della frequenza dei campioni, che infatti tende ad una distribuzione gaussiana. Per le classi centrali (30-50%) lo scarto ha un'importanza molto bassa, ma è dove si concentrano i campioni. Infine, nelle classi 50-70% di umidità si può notare come nel MOD2 si riduce notevolmente l'importanza dello scarto, ma al contrario per il MOD1 e il MOD3 in particolare, aumenta l'importanza anche se diminuisce l'andamento della frequenza.

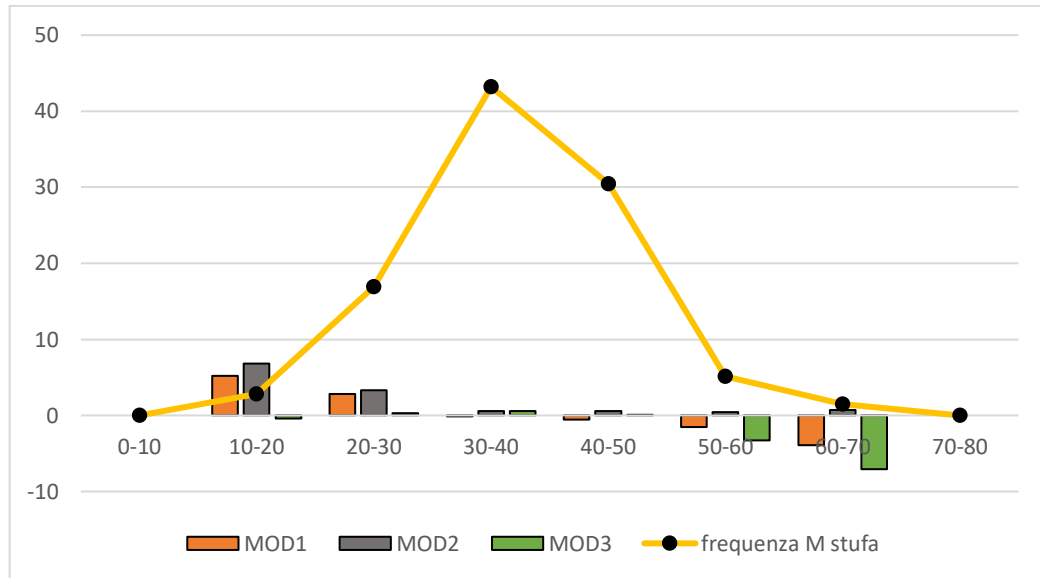


Figura 5-5: Scarti dei modelli con frequenza dell'umidità calcolata in stufa

Nella figura 5-5 la linea descrive, anche in questo caso, l'andamento dell'umidità dei campioni secondo il dato ricavato da analisi in stufa, mentre nelle colonne viene invece riportata la media dello scarto (non ponderato) rispetto alla classe di frequenza per ogni modello. Anche in questo grafico l'andamento generale è analogo al precedente (Figura 5-4), ma si può notare come l'entità dell'errore diminuisce consistentemente in tutti i modelli spostandoci verso i valori centrali, dove si raccolgono la maggior parte dei campioni. Da questa analisi si può notare come il MOD1 tende a rilevare uno scarto importante in tutte le classi di umidità più estreme, anche se il MOD2 tende a peggiorare l'affidabilità di predizione nelle umidità basse (10-20%) rispetto alle classi con elevata umidità (50-70%). Il MOD3 mantiene sempre un comportamento inverso al MOD1, peggiorando nelle classi elevate ma dimostrando buona affidabilità di predizione su campioni secchi.

5.4 Correlazione

Nella figura 1-6 viene valutata la correlazione che sussiste in ogni modello, tra i valori di umidità ottenuti dal modello e quelli di riferimento calcolati in stufa. La correlazione mette a confronto due variabili aleatorie e ne valuta il livello associativo. Più i punti sono allineati e vicini, maggiore sarà il valore di R^2 , che tenderà a 1 se la correlazione è perfetta, mentre l'inclinazione permette di esprimere la positività o negatività di associazione; quindi, se sovrastima o sottostima il risultato.

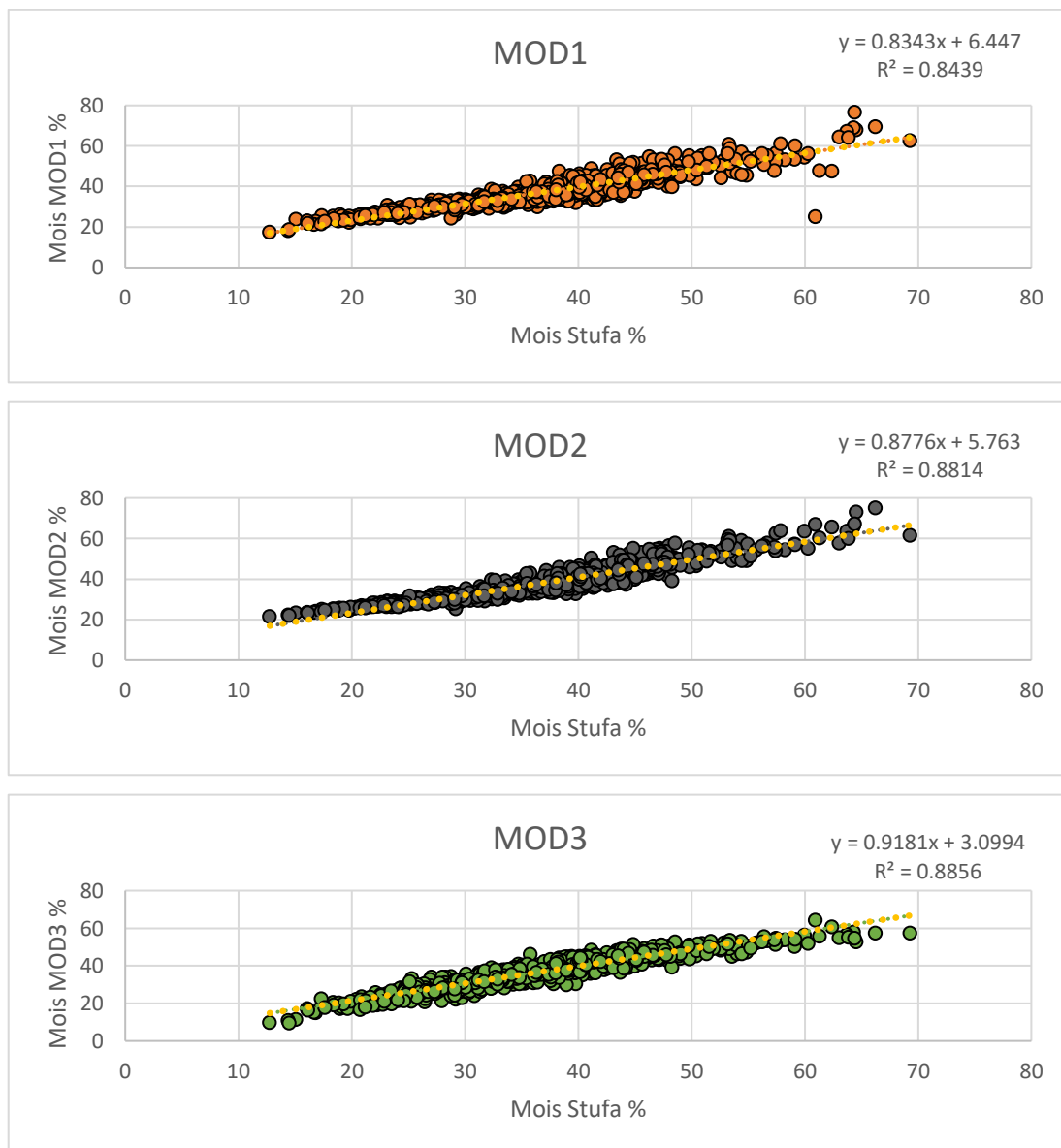


Figura 5-6: Correlazione dei modelli tra umidità predette e di stufa in percentuale

Quello che si evince da questa elaborazione è che il MOD1 risulta meno performante guardando alla retta di regressione e al coefficiente di correlazione ($R^2=0,84$), nonostante sia poco “distante” dagli altri modelli. La presenza dell’outlier potrebbe infatti peggiorare il grado di correlazione ed abbassare quindi il valore del coefficiente. Il MOD3 sembra invece avere una tendenza a sottostimare con valori di umidità alte, ma risulta quello che un valore di correlazione più alto ($R^2=0,88$).

Non c’è correlazione diretta tra valore di scarto e deviazione standard. Infatti, l’alta deviazione standard è prodotta dalle 10 scansioni all’infrarosso, che producono una maggiore dispersione soprattutto se una sola scansione risulta essere notevolmente distante dalle altre

(effetto scattering o campione molto eterogeneo). Non è stata riscontrata neanche un'evidente correlazione tra il valore di scarto ed il contenuto di umidità (soprattutto per valori estremi).

CONSIDERAZIONI

I risultati ottenuti dal lavoro di tesi mostrano un buon comportamento dei modelli nella predizione del contenuto d'umidità nelle classi intermedie (20-50%), dove si concentra un maggior numero di campioni (il 90%), mentre il restante gruppo di campioni va a collocarsi nelle classi di umidità estreme (10-20% e 50-70%), dove l'errore dei modelli in predizione tende ad aumentare. Questa variabilità individuabile nel diverso comportamento dei modelli in fase di predizione e, in generale, collegata alla tipologia di materiale considerato, è riassunta nel concetto di eterogeneità, non solo individuabile nel cippato legnoso industriale, oggetto di analisi, ma anche nelle condizioni di variabilità del lungo processo produttivo, dal bosco all'impianto.

Analizzando le possibili cause, bisogna partire dalla variabilità della biomassa presente lungo la filiera di approvvigionamento, a cominciare dalla tipologia di materiale, clima e ambiente di crescita che condiziona il contenuto di umidità; ambienti più umidi come zone di fondovalle, valloni e zone soggette a frequenti ed abbondanti precipitazioni presenteranno una condizione di presenza di umidità notevolmente maggiore rispetto a ciò che accade in ambienti più xerici. Dopo l'abbattimento ed esbosco, la biomassa staziona per diverso tempo in luoghi di stoccaggio intermedio, esposti a tutti i fenomeni atmosferici che vanno ad influenzare la variabilità del prodotto. Nella successiva fase di cippatura, sia in sito di esbosco che in impianto, si produce materiale con granulometria e pezzatura differente in base alla tipologia di strumento utilizzato, favorendo o meno la perdita di umidità dei chips legnosi. Le fasi più critiche riguardano anche il trasporto e la fase di stoccaggio. Il trasporto può avvenire tramite l'utilizzo di diversi sistemi adibiti a trattenere e conservare il materiale durante il tragitto, favorendo o meno condizioni che possono esporre il materiale all'esterno e facilitare sia i fenomeni di evaporazione dell'acqua, soprattutto se sussistono temperature ambientali esterne più elevate, ma anche l'esposizione del materiale a tutti i possibili fenomeni atmosferici che inevitabilmente vanno a modificare il contenuto di umidità del prodotto finale. Stessa situazione può presentarsi durante lo stoccaggio, sia intermedio che negli step finale nel piazzale dell'impianto, dove il materiale può stazionare anche per diversi mesi prima di essere utilizzato. Un altro fattore di variabilità interviene nella fase di campionamento in impianto

partendo dal momento in cui viene effettuato, quando la stagionalità e le condizioni ambientali presenti possono rendere più eterogeneo il cumulo di cippato. Il processo di campionamento deve essere svolto in maniera adeguata proprio per rispettare i criteri di rappresentatività e, quindi, per ottenere un quantitativo di materiale idoneo e rappresentativo dell'intero lotto, aspetto che viene influenzato dall'attività dell'operatore che si occupa del prelievo del campione dal cumulo. Pertanto, l'errore che viene generato durante il campionamento si aggiunge all'errore totale dato dalla somma di ogni condizione di variabilità, e si ripercuote sui risultati di tutte le successive analisi di laboratorio, soprattutto sul parametro dell'umidità che rappresenta il valore più discriminante e che influenza la qualità energetica del cippato.

Un ulteriore aspetto di variabilità è riconducibile allo strumento NIR utilizzato, che rappresenta una misura indiretta e basata sulla predizione di un parametro partendo da elaborazioni statistiche e matematiche. Infatti, durante le analisi si potrebbero presentare fattori di variabilità diversi, come il posizionamento dello strumento per l'acquisizione dello spettro da parte dell'operatore, nonostante la scelta del punto di acquisizione sia il più possibile casuale. Inoltre, la possibile influenza della luce esterna nella fase di analisi, insieme all'effetto scattering legato essenzialmente alla granulometria del campione analizzato, potrebbero incrementare la percentuale di errore durante la lettura spettrale, portando alla raccolta di "rumore" piuttosto che d'informazione spettrale "pulita".

CONCLUSIONI

Questo studio dimostra le potenzialità della spettroscopia applicata nel vicino infrarosso (NIR) per la determinazione del contenuto d'umidità di cippato di legno industriale ad uso energetico. Più in particolare, è stata valutata la risposta predittiva di tre modelli, sviluppati attraverso le tecniche chemiometriche, implementati nello spettrofotometro portatile MicroNIR. I risultati ottenuti sono risultati soddisfacenti e con una buona accuratezza ed affidabilità di predizione del contenuto di umidità, valutata attraverso l'analisi in spettroscopia su campioni di cippato legnoso industriale. La costruzione di ogni modello di predizione con cui lo strumento può essere applicato direttamente sui campioni acquista quindi fondamentale importanza; è compito degli operatori, infatti, attuare la raccolta di dati spettrali con la quale viene quindi costruito il modello, eseguendo specifiche elaborazioni matematiche di trattamento dei dati e considerando la tipologia di biomassa che s'intende valutare.

La possibilità offerta dalla tecnologia, in questo caso anche portatile, di poter effettuare un elevato numero di analisi in tempi molto brevi (2-3 secondi per ogni lettura) permette di ottenere un elevato numero di informazioni, attraverso le quali calcolare la media più corretta e rappresentativa del valore di umidità. L'applicazione di laboratorio dei modelli creati e valutati ha dimostrato che, considerando una possibile utilizzazione direttamente in impianto e quindi analizzando i materiali direttamente su cumulo, la spettroscopia permetterebbe di predire il contenuto di umidità (ma anche di altri parametri) in maniera istantanea, riuscendo così a soddisfare le esigenze degli operatori del settore, che riguardano specialmente le tempistiche operative; con l'applicazione dell'attuale norma standard per l'analisi del contenuto di umidità è infatti richiesto un tempo minimo di 24 ore, non sempre in linea con la necessità di valutare e classificare correttamente il cippato all'arrivo in impianto. Inoltre, la spettroscopia portatile permetterebbe di analizzare un maggior quantitativo di materiale, risolvendo il problema della rappresentatività; il campione che viene valutato secondo analisi standard difficilmente può essere valutato in tempi brevi senza ricorrere all'uso di più stufe e di una collezione maggiore di sacchetti da parte degli operatori. La spettroscopia portatile diventa, dunque, un efficiente compromesso tra l'operatività richiesta e il potenziale errore di valutazione commesso: un elevato numero di analisi in poco tempo e con costi ridotti

faciliterebbe l'operazione di valutare una porzione più rappresentativa di materiale, Inoltre, considerando che l'attuale studio, utilizzando del materiale estremamente eterogeneo, ha permesso di raggiungere soglie di errore inferiore anche al 2,5% per circa il 60% dei campioni analizzati, si potrebbe ipotizzare lo sviluppo o il miglioramento degli attuali modelli valutati in base a differenti classi di umidità del materiale, per verificare se sia possibile ottenere modelli con prestazioni migliori in predizione, abbassando la soglia di errore ed aumentando consistentemente il quantitativo di campioni predetti correttamente.

BIBLIOGRAFIA

- Amirante, P., & Guerrieri, A. S. (2019). *Meccanizzazione forestale e tecnologia del legno*. February, 27.
- Everard, C. D., McDonnell, K. P., & Fagan, C. C. (2012). Prediction of biomass gross calorific values using visible and near infrared spectroscopy. *Biomass and Bioenergy*, 45, 203–211. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.06.007>
- Fagan, C. C., Everard, C. D., & McDonnell, K. (2011). Prediction of moisture, calorific value, ash and carbon content of two dedicated bioenergy crops using near-infrared spectroscopy. *Bioresource Technology*, 102(8), 5200–5206. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.087>
- Francescato, V. (2014). *tecnologie per la conversione energetica del legno*. 20.
- Jensen, P. D., Hartmann, H., Böhm, T., Temmerman, M., Rabier, F., & Morsing, M. (2006). Moisture content determination in solid biofuels by dielectric and NIR reflection methods. *Biomass and Bioenergy*, 30(11), 935–943. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2006.06.005>
- Kraszewski, A. W., Trabelsi, S., & Nelson, S. O. (1999). Temperature-compensated and density-independent moisture content determination in shelled maize by microwave measurements. *Journal of Agricultural and Engineering Research*, 72(1), 27–35. <https://doi.org/10.1006/jaer.1998.0341>
- Magagnotti, N. (2012). *Analisi dei cantieri di cippatura in merito ad aspetti operativi e di salvaguardia degli operatori*. 143.
- Mancini, M., Rinnan, Pizzi, A., & Toscano, G. (2018). Prediction of gross calorific value and ash content of woodchip samples by means of FT-NIR spectroscopy. *Fuel Processing Technology*, 169(May 2017), 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.09.021>
- Sørensen, L. K. (2009). Application of reflectance near infrared spectroscopy for bread analyses. *Food Chemistry*, 113(4), 1318–1322. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.08.065>
- Toscano, G., & LaboratorioBiomasse. (2020). *Determinazione rapida della qualità dei biocombustibili*. 8–10.