



DIPARTIMENTO DI SCIENZE AGRARIE ALIMENTARI E AMBIENTALI

CORSO DI LAUREA IN: SCIENZE E TECNOLOGIE AGRARIE

CAMPIONAMENTO E MONITORAGGIO
DELLA QUALITÀ DELLA PAGLIA AD
UTILIZZO ENERGETICO

SAMPLING AND MONITORING OF THE
STRAW QUALITY FOR ENERGY USE.

TIPO TESI: sperimentale

Studente:

GIULIA AMARELLI

Relatore:

PROF. ESTER FOPPA PEDRETTI

Correlatore:

PROF. DANIELE DUCA

ANNO ACCADEMICO 2020-2021

A mio padre, l'uomo più straordinario del mondo,
il mio esempio, la parte migliore di me.

A mia madre e mia sorella Annalisa,
le compagne di vita migliori che potessi avere, e soprattutto le più pazze.

A Luca, da sempre al mio fianco,
pronto a tendermi la mano ogni volta che cado.

SOMMARIO

SOMMARIO.....	1
ELENCO DELLE TABELLE	3
ELENCO DELLE FIGURE.....	4
INTRODUZIONE E SCOPO DELLA TESI	5
MATERIALI E METODI	12
1.1 Campionamento	12
1.2 Analisi condotte.....	14
1.2.1 Preparazione del campione.....	14
1.2.2 Determinazione del contenuto di umidità.....	15
1.2.3 Determinazione del contenuto in ceneri.....	16
1.2.4 Determinazione del contenuto totale di azoto	16
1.3 Strumentazione utilizzata	17
1.3.1 Mulino macinatore (mulino a taglienti mod. SM 200, RETSCH)	17
1.3.2 Stufa a ventilazione forzata (M 120-VN, MPM Instruments).....	18
1.3.3 Bilancia termogravimetrica (TGA701, LECO).....	19
1.3.4 Analizzatore elementare (FP-528 Nitrogen/Protein Determinator, LECO). 19	
1.4 Analisi dei dati	20
RISULTATI.....	23
2.1 Calcolo di V_i e V_{PT}	23
2.2 Calcolo del numero minimo di incrementi.....	30

CONCLUSIONI	33
BIBLIOGRAFIA.....	34

ELENCO DELLE TABELLE

Tabella 1-1. Metodologia utilizzata per le analisi.	12
Tabella 2-1. Valori umidità per calcolo di V_{PT}	23
Tabella 2-2. Valori umidità per calcolo V_i	24
Tabella 2-3. Valori di V_i e V_{pt} per il parametro umidità.	25
Tabella 2-4. Valori ceneri per calcolo V_{PT}	26
Tabella 2-5. Valori ceneri per calcolo V_i	27
Tabella 2-6. Valori di V_i e V_{pt} per il parametro ceneri.	28
Tabella 2-7. Valori azoto per calcolo V_{PT}	28
Tabella 2-8. Valori azoto per calcolo V_i	29
Tabella 2-9. Valori di P_L in funzione del numero minimo di incrementi, considerato un sotto-lotto.	31
Tabella 2-10. Valori di P_L in funzione del numero di incrementi, considerando 22 sotto-lotti.	32

ELENCO DELLE FIGURE

Figura 0-1. Quota di energia da fonti rinnovabili EU e stati membri, 2019 (fonte: Eurostat)	5
Figura 0-2. Traiettorie della quota FER complessiva europea (fonte: GSE).	6
Figura 0-3. Schema delle biomasse utilizzabili a fini energetici (fonte: ASSAM).	7
Figura 0-4. Processi di conversione energetica della biomassa (fonte: crpa.it).	8
Figura 1-1. A sinistra il trasporto delle balle verso la macchina trinciatrice, a destra la trinciatura.	12
Figura 1-2. Schema di campionamento per cumulo.	13
Figura 1-3. Alcuni passaggi della quartatura.	13
Figura 1-4. Insacchettatura dei campioni.	14
Figura 1-5. Il campione pesato prima di essere messo in stufa.	14
Figura 1-6. Il campione una volta macinato a 1mm.	15
Figura 1-7. Posizionamento dei crogioli nel carosello (Fonte: laboratorio biomasse).	16
Figura 1-8. A sinistra la bilancia analitica e a destra il campione una volta avvolto nella stagnola.	17
Figura 1-9. Il mulino a taglienti in funzione.	18
Figura 1-10. Stufa a ventilazione forzata (M 120-VN, MPM Instruments).	18
Figura 1-11. Bilancia termogravimetrica per la determinazione del contenuto in ceneri.	19
Figura 1-12. LECO, FP-528 Nitrogen/Protein Determinator.	20

INTRODUZIONE E SCOPO DELLA TESI

Negli ultimi anni dove temi come cambiamento climatico e inquinamento sono all'ordine del giorno, lo sviluppo delle energie rinnovabili¹ suscita sempre maggiore interesse.

Grazie anche agli obiettivi vincolanti stabiliti dalla direttiva 2009/28/CE sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili, negli ultimi anni il consumo di energia da FER² in Unione Europea è più che raddoppiato, passando dal 9,6% nel 2004 al 19,7% nel 2019³, ad un passo dal target prefissato del 20% entro il 2020.

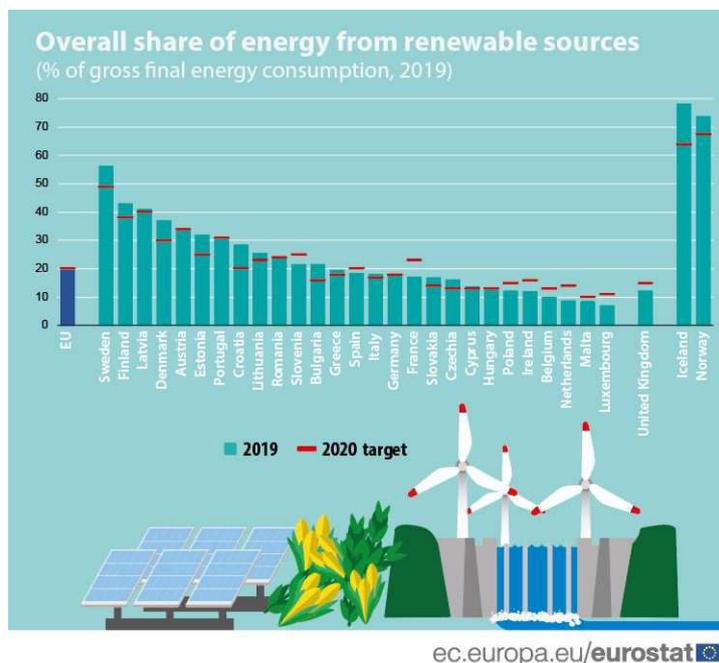


Figura 0-1. Quota di energia da fonti rinnovabili EU e stati membri, 2019 (fonte: Eurostat)

Un ulteriore passo in avanti nella lotta contro i cambiamenti climatici, è stato fatto nel dicembre del 2019, dove la Commissione europea ha presentato lo *European Green Deal*, un

¹ Per energia da fonti rinnovabili si intende energia proveniente da fonti rinnovabili non fossili, vale a dire energia eolica, solare, geotermica, oceanica, idraulica e l'energia ottenuta dalle biomasse.

² Acronimo di Fonti di energia rinnovabili.

³ Dati forniti da Eurostat, Renewable energy statistics (2020).

progetto basato su una serie di misure politiche e finanziarie con il proposito di rendere l'Europa il primo continente al mondo a impatto climatico zero entro il 2050. Tra i vari obiettivi del Green Deal troviamo la riduzione delle emissioni di gas ad effetto serra di almeno il 55% rispetto ai livelli del 1990, target reso poi vincolante con l'entrata in vigore del regolamento 2021/1119/UE il 29 luglio 2021⁴.

Affinché questo avvenga, considerando che in Unione Europea la produzione e l'utilizzo di energia rappresentano oltre il 75%⁵ delle emissioni di gas ad effetto serra, la trasformazione e decarbonizzazione del sistema energetico europeo, attraverso la graduale sostituzione dell'energia fossile con fonti di energia rinnovabili, è una condizione inevitabile.

Proprio in quest'ottica, ai sensi della Direttiva europea 2018/2001/UE RED II, l'Unione Europea ha stabilito come obiettivo vincolante un aumento della copertura dei consumi complessivi mediante le FER pari al 32% entro il 2030, target che per l'Italia è stato fissato al 30% dei consumi finali. In seguito alla recente Direttiva RED III, si potrebbe avere un ulteriore rialzo del target dal 32% al 40% entro il 2030.

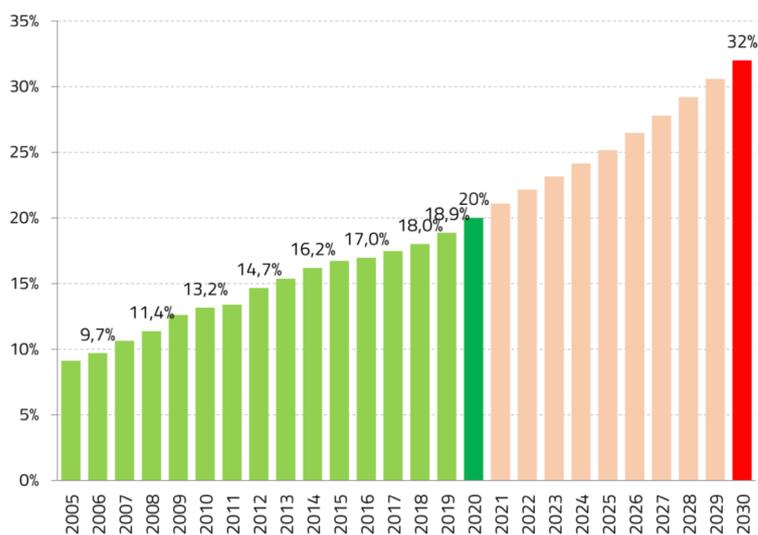


Figura 0-2. Traiettoria della quota FER complessiva europea (fonte: GSE).

⁴ Regolamento (UE) 2021/1119 del Parlamento europeo e del Consiglio del 30 giugno 2021 che istituisce il quadro per il conseguimento della neutralità climatica e che modifica il regolamento (CE) n. 401/2009 e il regolamento (UE) 2018/1999 («Normativa europea sul clima»).

⁵ Commissione europea. Green Deal europeo: la Commissione propone di trasformare l'economia e la società dell'UE al fine di concretizzare le ambizioni in materia di clima (14 luglio 2021, comunicato stampa).

I dati più recenti, forniti dal GSE⁶ a marzo 2021 riguardarti l'Italia, sono riferiti al 2019, e attestano che la quota di consumi di energia coperti da FER nel 2019 era del 18,2%, un valore superiore rispetto al target del 17% fissato dalla Direttiva 2009/28/CE⁷ e più che raddoppiato rispetto al 7,5% del 2005, dati che dimostrano come negli ultimi anni le fonti di energia rinnovabili abbiano acquisito sempre maggior rilievo nel panorama energetico nazionale.

Tra le diverse fonti di energia rinnovabili, le biomasse giocano un ruolo determinante per la produzione di “energia pulita”, in quanto la loro utilizzazione a fini energetici, non contribuisce ad aumentare il fenomeno dell’effetto serra, poiché la quantità di anidride carbonica rilasciata nell’ambiente durante i processi che portano alla loro conversione in energia, è equivalente a quella assorbita durante i processi di crescita della biomassa stessa. Inoltre, le biomasse a differenza di altre fonti di energia rinnovabili, come per esempio l’energia eolica, presentano due qualità importanti: la possibilità di essere stoccate e la continuità di erogazione, che consentono una regolazione e programmazione della produzione di energia nel tempo.

Il termine biomassa per definizione indica la «frazione biodegradabile di prodotti, rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall’agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, comprese la pesca e l’acquacoltura, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani»⁸.

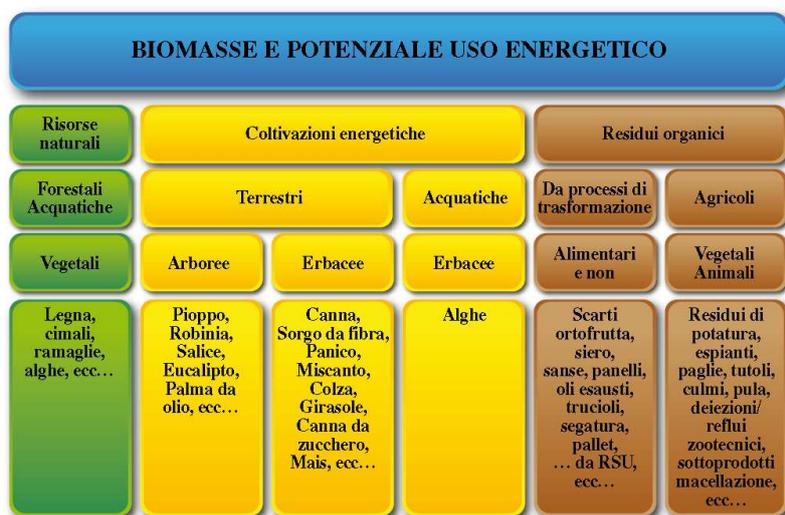


Figura 0-3. Schema delle biomasse utilizzabili a fini energetici (fonte: ASSAM).

⁶ Gestore Servizi Energetici.

⁷ Dati forniti da GSE, Energia da fonti rinnovabili in Italia, rapporto statistico 2019.

⁸ Direttiva 2009/28/CE del 23.04.2009, pag. 27.

Vengono quindi inseriti nelle biomasse:

- Residui organici agricoli e animali (residui di potatura, paglie, sansa, tutoli, reflui zootecnici, sottoprodotti della macellazione, ecc.);
- Residui derivanti da processi di trasformazione;
- Coltivazioni energetiche arboree ed erbacee dedicate;
- Coltivazioni energetiche acquatiche dedicate (alghe);
- Risorse naturali sia di origine forestale che acquatiche.

In base alle proprie caratteristiche chimico-fisiche (umidità, rapporto C/N, massa volumica, potere calorifico, composizione chimica), le biomasse possono seguire processi di conversione energetica differenti:

- Processo fisico-chimico (estrazione di oli);
- Processo termochimico (combustione, pirolisi e gassificazione);
- Processo biochimico (digestione anaerobica, digestione aerobica e fermentazione).

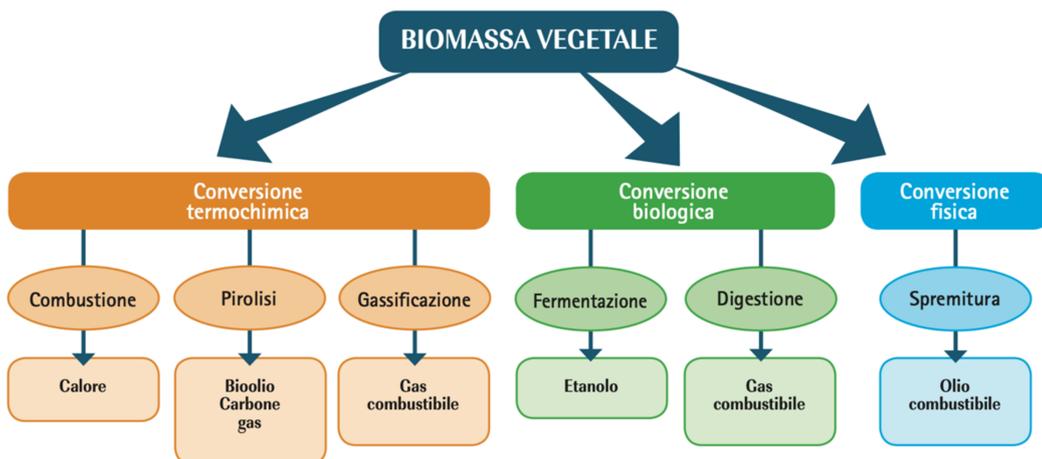


Figura 0-4. Processi di conversione energetica della biomassa (fonte: crpa.it).

Il primo mi consente, attraverso la spremitura meccanica oppure l'estrazione con solventi, di ottenere oli che possono essere poi utilizzati direttamente come carburante, oppure essere trattati per la produzione di biocombustibili come il biodiesel.

Per quanto riguarda i processi biochimici, questi consentono di ottenere energia grazie a reazioni biochimiche prodotte da enzimi e microrganismi posti in particolari condizioni e sono adatti soprattutto a biomasse che presentano un rapporto C/N inferiore a 30 e un'umidità superiore al 30%.

I processi di conversione termochimica sono basati invece sull'azione del calore che può essere utilizzato per trasformare l'energia chimica della biomassa direttamente in energia termica, attraverso la combustione, oppure in altri prodotti impiegati poi a scopi energetici. In base al quantitativo di aria utilizzata per sostenere l'ossidazione della biomassa, possiamo distinguere i processi termochimici in:

- Combustione, dove ho un apporto di aria in eccesso rispetto al valore stechiometrico di ossidazione completa;
- Gassificazione, dove ho un apporto di aria in difetto rispetto al valore stechiometrico di ossidazione completa;
- Pirolisi, attuata in assenza di aria.

Le biomasse che subiscono processi termochimici presentano un rapporto C/N superiore a 30 e un'umidità inferiore al 30%, tra queste troviamo le biomasse legnose e lignocellulosiche, caratterizzate da un elevato contenuto di lignina, un complesso polimero aromatico, che conferisce compattezza e resistenza alla pianta, e che rappresenta il principale problema dell'utilizzo di queste biomasse per la produzione di biocombustibili.

Tra le biomasse lignocellulosiche di natura residuale distinguiamo la paglia, oggetto di questo studio.

La paglia è il principale sottoprodotto della coltivazione dei cereali autunno-vernini (frumento, avena, orzo e segale), composto da foglie e steli che alla raccolta della granella vengono lasciati in campo. È caratterizzata da un'umidità alla raccolta tra il 14 e il 20% e un contenuto di sostanza secca che varia tra l'85 e il 90% di cui in media l'87% è costituito da solidi volatili. I principali utilizzi della paglia riguardano: l'allevamento, dove viene utilizzata come foraggio supplementare o lettiera nelle stalle, l'industria cartiera per l'estrazione di cellulosa, l'edilizia dove viene impiegata come materiale da costruzione oppure, nei casi in cui non risulti economicamente conveniente raccoglierla, la paglia viene interrata durante le operazioni di preparazione del terreno, per incrementare la sostanza organica del terreno. Negli ultimi anni sta crescendo l'interesse sull'uso della paglia come fonte di energia alternativa da impiegare in centrali a biomasse.

Alla base dell'utilizzo di queste biomasse residuali all'interno di impianti per la produzione di energia è indispensabile che venga valutata e monitorata la qualità della biomassa, sia a fini tecnici e gestionali, per ottimizzare i processi di combustione, lo stoccaggio, il trasporto e l'efficienza energetica, che a fini economici, in quanto alcuni parametri come il contenuto di umidità, vengono utilizzati come metro per il pagamento della biomassa tra centrali e fornitori.

Nel caso di biomasse come la paglia, i parametri utilizzati per esprimere la qualità tecnica sono:

- Il contenuto di umidità, in quanto l'acqua è una componente prevalente nella biomassa lignocellulosica, che influenza fortemente sia la conservabilità, che il potere calorifico della biomassa. Durante la combustione, infatti, parte dell'energia liberata viene persa, poiché utilizzata per fare evaporare l'acqua, portando ad una diminuzione dell'energia prodotta durante la combustione e quindi ad una riduzione del potere calorifico della biomassa, ovvero del suo contenuto energetico. Proprio per questo motivo, il contenuto di umidità è un parametro chiave sia nella valutazione qualitativa della biomassa, sia nella definizione del prezzo, perché strettamente correlato al contenuto energetico della biomassa.
- Il contenuto di ceneri, che rappresenta la frazione inorganica, che rimane dopo la combustione completa della biomassa. Dove le ceneri incidono sul potere calorifico, in quanto si tratta di materiale non combustibile e una loro presenza elevata comporta maggiori costi di manutenzione degli impianti, dovuti all'eliminazione di questi residui che possono andare a danneggiare e intasare i vari componenti del generatore, e porta ad una più elevata emissione di polveri sottili.
- Il contenuto di azoto, in quanto incide sulla produzione ed emissione di NO_x nei fumi e la potenziale presenza di inquinanti nella biomassa.

Oltre a questi tre parametri, che sono quelli utilizzati nel seguente studio, una valutazione qualitativa più completa può tenere conto anche di:

- Il contenuto di cloro e zolfo, che in seguito alla combustione possono dare origine ad acido cloridrico e acido solforoso, responsabili di fenomeni corrosivi a carico dell'impianto;
- La fusibilità delle ceneri, ovvero il comportamento delle ceneri alle alte temperature, che incide sulla qualità della combustione e sui costi di manutenzione;
- La massa volumica e la granulometria, che influenzano il dimensionamento dell'impianto, nonché le operazioni di raccolta e stoccaggio.

La determinazione di questi parametri viene effettuata mediante strumenti e metodologie stabilite da normative tecniche UNI EN ISO, ovvero una serie di procedure documentate e certificate che mi consentono di ottenere una valutazione qualitativa della biomassa che sia precisa, accurata e oggettiva.

Per quanto riguarda la paglia e le altre biomasse lignocellulosiche, la loro elevata eterogeneità, fa sì che la fase più critica e determinante della valutazione coincida col campionamento. Il campionamento consiste in una serie di operazioni che mi consentono di ottenere un campione che sia il più possibile rappresentativo del lotto da valutare, ovvero tale da garantire che ogni incremento del lotto abbia la stessa probabilità di essere incluso nel campione.⁹ Le modalità con cui queste operazioni vengono fatte, incidono fortemente sui risultati delle analisi che vengono poi eseguite in laboratorio, e quindi anche sulla valutazione della qualità della biomassa analizzata.

Per quanto riguarda le procedure di campionamento dei combustibili solidi, queste variano in base ai contesti e alle condizioni operative e vengono descritte nella norma tecnica UNI EN ISO 18135:2018, per poi essere declinate nei diversi contesti e per le differenti tipologie di biomasse, ed è proprio nel rispetto di questa norma che sono state eseguite le operazioni di campionamento descritte nel Capitolo 1.

Nel presente studio viene descritta l'applicazione su biomasse erbacee delle procedure di campionamento contenute nella norma tecnica UNI EN ISO 18135:2018 e le eventuali criticità riscontrate.

⁹ Wagner, C., Esbensen, K.H. *A critical review of sampling standards for solid biofuels – Missing contributions from the Theory of Sampling (TOS)*.2011.

MATERIALI E METODI

Tutte le operazioni sono state eseguite seguendo le attuali normative del settore, riassunte in tabella (Tabella 1-1), dove viene riportata la tipologia di analisi o di manipolazione effettuate e la relativa norma.

Tabella 0-1. Metodologia utilizzata per le analisi.

Operazione/Analisi	Norma
<i>Campionamento</i>	UNI EN ISO 18135:2018
<i>Preparazione del campione</i>	UNI EN ISO 14780:2018
<i>Determinazione del contenuto d'umidità</i>	UNI EN ISO 18134-2:2017
<i>Determinazione del contenuto in ceneri</i>	UNI EN ISO 18122:2016
<i>Determinazione del contenuto totale di azoto</i>	UNI EN ISO 16948:2015

1.1 Campionamento

L'attività di campionamento della paglia si è svolta nel mese di maggio 2019 attraverso la predisposizione e l'esecuzione di un piano di campionamento conforme alla norma tecnica UNI EN ISO 18135:2018 "Biocombustibili solidi – Campionamento". Sono state selezionate, tramite esame visivo 5 rotoballe e 5 balle parallelepipedo, cercando di prelevare balle che



Figura 0-1. A sinistra il trasporto delle balle verso la macchina trinciatrice, a destra la trinciatura.

descrivano l'eterogeneità della biomassa erbacea presente in impianto, in modo da ottenere dei campioni che siano più rappresentativi possibile.

Le balle sono state poi trinciate utilizzando una macchina trinciatrice presente in impianto (Figura 1-1). Il cumulo è stato successivamente aperto e distribuito con la ruspa all'interno del piazzale coperto e, in seguito, si è provveduto al prelievo mediante secchio di 30 incrementi prelevati da cumulo a terra in maniera casuale seguendo lo schema di proporzione 1:3:5 come proposto da normativa (Figura 1-2).

Ogni incremento di circa 10 litri è stato poi chiuso in un sacco di plastica resistente con una capacità 1,5-2 volte superiore al volume dell'incremento prelevato.

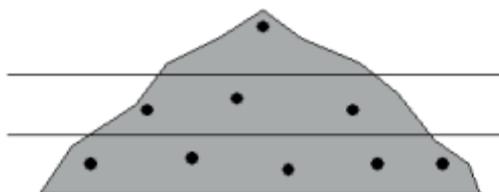


Figura 0-2. Schema di campionamento per cumulo.

Successivamente si è passati all'estrazione di 20 campioni, ciascuno costituito da 10 incrementi da non meno di 10 litri ognuno, prelevati sempre secondo lo schema 1:3:5. Ogni campione, è stato poi, in loco, ridotto in volume e suddiviso in due sotto-campioni A e B mediante la tecnica "Coning & Quartering" prevista dalla normativa UNI EN ISO 14780 (Figura 1-3), e ogni sotto-campione, anch'esso di circa 10 litri, è stato chiuso in un sacco di plastica resistente (Figura 1-4).



Figura 0-3. Alcuni passaggi della quartatura.

Tutti i campioni sono stati in seguito trasportati al Laboratorio Biomasse per le analisi.



Figura 0-4. Insacchettatura dei campioni.

1.2 Analisi condotte

1.2.1. Preparazione del campione

Per la preparazione dei campioni è stata seguita la normativa UNI EN ISO 14780:2018 “Biocombustibili solidi – preparazione del campione”.

Ad ogni singolo campione arrivato al laboratorio biomasse è stato assegnato un codice identificativo. Successivamente il sacco contenente il campione è stato aperto, il contenuto versato in una bacinella di plastica, miscelato e una parte di questo prelevato e messo all’interno di un contenitore in alluminio precedentemente pesato. Il campione è stato successivamente pesato e messo in stufa per l’analisi del contenuto d’umidità (Figura 1-5).



Figura 0-5. Il campione pesato prima di essere messo in stufa.

Una volta determinato il contenuto d’umidità, per permettere l’esecuzione di alcune analisi strumentali, il campione è stato macinato.

La macinazione è stata effettuata utilizzando un mulino macinatore della RETSCH (mod. SM 2000), eseguendo una prima macinazione con setaccio da 5mm e una successiva macinazione con setaccio da 1mm. Il campione è stato poi distribuito in un contenitore in alluminio, e una parte di esso è stato prelevato, aiutandosi con una spatola a cucchiaio, e messo all'interno di una provetta (Figura 1-6).



Figura 0-6. Il campione una volta macinato a 1mm.

1.2.2 Determinazione del contenuto di umidità

Per l'analisi dell'umidità è stata seguita la normativa UNI EN ISO 18134-2:2017.

Si preleva parte della biomassa del campione e la si mette all'interno di un contenitore in alluminio precedentemente pesato. Dopo di che il contenitore con la biomassa al suo interno viene pesato utilizzando una bilancia tecnica e messo in stufa a ventilazione forzata a 105°C fino a costanza di peso. Una volta che tutta l'acqua presente nella biomassa è evaporata, il campione viene nuovamente pesato. La differenza in peso del campione prima e dopo il trattamento termico, rapportato al peso iniziale, rappresenta l'umidità contenuta nel campione in termini percentuali.

L'umidità (U%) del campione sarà:

$$U(\%) = \frac{(m_2 - m_3) + m_4}{(m_2 - m_1)} \times 100$$

Dove: m_1 è il peso in grammi del vassoio vuoto

m_2 è il peso del vassoio con il campione prima del trattamento termico

m_3 è il peso del vassoio con il campione dopo il trattamento termico

m_4 è il peso dell'umidità associata al contenitore.

1.2.3 *Determinazione del contenuto in ceneri*

Per l'analisi del contenuto in ceneri è stata seguita la normativa UNI EN ISO 18122:2016 e lo strumento utilizzato è un modello di analizzatore termogravimetrico automatizzato (TGA).

Viene pesato circa 1g di materiale, messo all'interno di un crogiolo in porcellana e inserito nell'apposito spazio all'interno della TGA (Figura 1-7). Per ogni campione vengono effettuate due ripetizioni.

All'interno della muffola, i campioni vengono portati alla temperatura di 550°C in atmosfera ossidante, e mantenuti in queste condizioni fino al raggiungimento del peso costante. La massa rimasta all'interno del crogiolo rappresenta la frazione inorganica della biomassa, ovvero le ceneri. Il risultato dell'analisi è espresso in percentuale in peso su sostanza secca.



Figura 0-7. Posizionamento dei crogioli nel carosello (Fonte: laboratorio biomasse).

Il contenuto in ceneri è un dato importante per valutare la qualità della biomassa e per prevedere il comportamento della biomassa in impianto. In quanto un elevato contenuto di ceneri può portare a:

- Una riduzione del potere calorifico della biomassa;
- Problemi e maggiori oneri economici per lo smaltimento delle ceneri, in quanto considerate un 'rifiuto speciale non pericoloso';
- Una riduzione delle prestazioni dell'impianto.

1.2.4 *Determinazione del contenuto totale di azoto*

Per l'analisi del contenuto di azoto è stata seguita la normativa UNI EN ISO 16948:2015.

Viene pesato, con l'ausilio di una bilancia analitica e una spatola, circa 1,2mg della biomassa, posizionato e poi avvolto accuratamente con un foglietto di alluminio e successivamente inserito all'interno dell'analizzatore elementare (Figura 1-8).

All'interno dell'analizzatore il campione all'interno di una prima colonna viene rapidamente ossidato ad elevate temperature, in atmosfera ricca di ossigeno, per garantire una combustione completa. I gas ottenuti dalla combustione (CO_2 , H_2O , NO_x e N_2) passano attraverso un filtro e vengono inviati ad una seconda colonna che riduce l'ossigeno in eccesso e converte tutto l' NO_x a N_2 . Infine, tramite appositi rilevatori, i gas vengono recuperati e pesati ed i risultati ottenuti vengono espressi in termini percentuali.

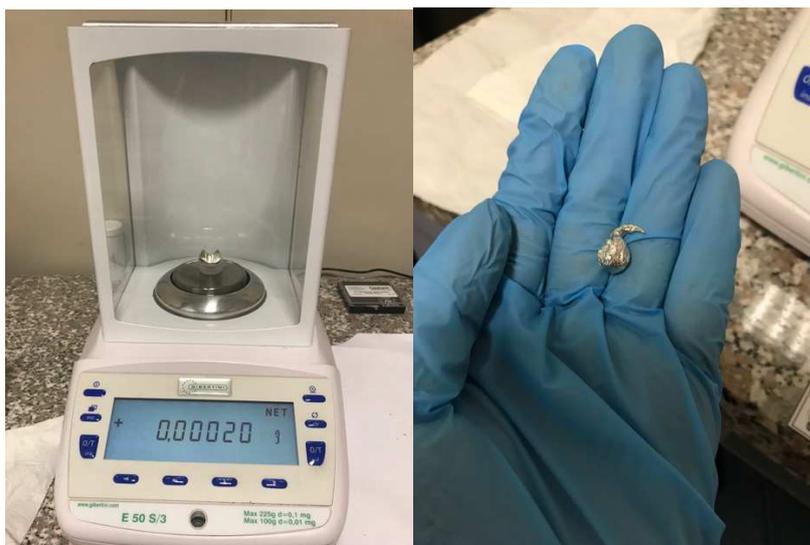


Figura 0-8. *A sinistra la bilancia analitica e a destra il campione una volta avvolto nella stagnola.*

1.3 Strumentazione utilizzata

Nel corso del campionamento e delle analisi di laboratorio sono state utilizzate le seguenti strumentazioni:

1.3.1 *Mulino macinatore (mulino a taglienti mod. SM 200, RETSCH)*

In questo tipo di mulino, il campione viene disgregato per taglio e per urto.

Il campione entra nella camera di macinazione passando attraverso la tramoggia, dove viene sminuzzato dalle lame inserite nel rotore e dalle barre taglienti inserite sulla parete della camera di macinazione. Appena il campione ha la giusta finezza, passa attraverso le aperture del setaccio e viene scaricato nel ricettacolo di raccolta.



Figura 0-9. Il mulino a taglienti in funzione.

La tramoggia presenta due bracci: quello di carico e un secondo braccio che è munito di un pistone di legno per spingere il materiale verso la camera di macinazione (Figura 1-9).

1.3.2 Stufa a ventilazione forzata (M 120-VN, MPM Instruments)

Per l'analisi del contenuto di umidità è stata utilizzata una stufa a ventilazione forzata e convezione naturale PID System (mod. M 120-VN, MPM Instruments) (Figura 1-10). La ventilazione forzata assicura omogeneità nel riscaldamento, consentendo il controllo della temperatura in ogni punto della camera interna.

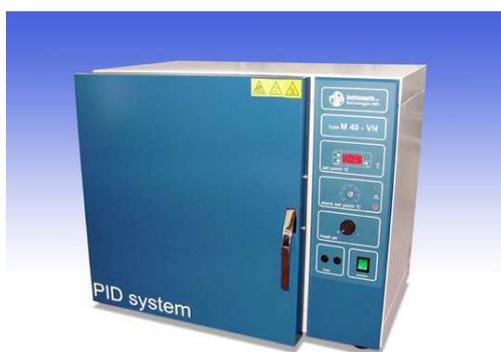


Figura 0-10. Stufa a ventilazione forzata (M 120-VN, MPM Instruments).

1.3.3 Bilancia termogravimetrica (TGA701, LECO)

La bilancia termogravimetrica (TGA701, LECO) è stata utilizzata per effettuare l'analisi del contenuto in ceneri, in maniera completamente automatizzata e per più campioni contemporaneamente.

Lo strumento è composto da una muffola contenente un carosello a 20 posti (di cui uno riservato al campione di riferimento) posto sopra una bilancia e da un computer che controlla e gestisce tutte le parti della TGA (Figura 1-11).

I campioni da analizzare sono posti in crogioli di ceramica, posti poi uno alla volta sul carosello sopra il piedistallo della bilancia per essere pesati. Una volta che il campione è stato pesato, il carosello ruota per permettere di posizionare e pesare un nuovo campione.

Tramite software viene poi impostato uno specifico programma di riscaldamento e durante il programma le variazioni di peso del crogiolo per effetto delle alte temperature sono continuamente monitorate.



Figura 0-11. Bilancia termogravimetrica per la determinazione del contenuto in ceneri.

1.3.4 Analizzatore elementare (FP-528 Nitrogen/Protein Determinator, LECO)

Il campione viene pesato in un foglio/capsula e posizionato nella testa di caricamento dell'analizzatore. Una volta all'interno della testa di caricamento, viene azionato l'analizzatore e il campione prima passa nella camera di purificazione, dove avviene la rimozione del gas atmosferico, e poi viene fatto cadere nella camera di combustione. I gas prodotti durante la combustione sono trasportati al dispositivo di raffreddamento e misurati (Figura 1-12).



Figura 0-12. LECO, FP-528 Nitrogen/Protein Determinator.

1.4 Analisi dei dati

La finalità di un corretto campionamento è quella di ottenere un campione che sia il più rappresentativo possibile dell'intero lotto preso in esame, ovvero dove ogni particella che costituisce il lotto abbia la stessa probabilità di essere inclusa nel campione.

Le modalità con cui si svolgono le operazioni di campionamento, influenzano significativamente il valore dei risultati delle analisi di laboratorio, per questo è necessario stabilire e seguire un piano di campionamento.

In generale, in tutti i metodi di campionamento, preparazione e analisi, si verificano errori che non ci permettono di conoscere il reale valore di quel parametro, possiamo però valutare, attraverso la precisione¹⁰, di quanto i risultati sperimentali si discostano dal valore reale, oppure, come in questo caso, si può stabilire un piano di campionamento che permetta di raggiungere un determinato livello di precisione.

¹⁰ La precisione è la concordanza tra i risultati ottenuti applicando la procedura sperimentale più volte nelle condizioni prescritte.

Nel caso della normativa presa in esame¹¹, l'indice di precisione (P) considerato è uguale a due volte la stima campionaria della deviazione standard della popolazione (s)¹²:

$$P = 2s$$

Visto che per definizione la deviazione standard è la radice quadrata della varianza, possiamo esprimere la precisione come due volte la radice quadrata della varianza totale (V_{SPT}):

$$P = 2s = 2\sqrt{V_{SPT}}$$

Dove la varianza è data da:

$$V_{SPT} = \frac{V_i}{N_{SL} \times n} + \frac{V_{PT}}{N_{SL}}$$

Possiamo quindi esprimere la precisione complessiva (P_L) come:

$$P_L = 2\sqrt{\frac{V_i}{N_{SL} \times n} + \frac{V_{PT}}{N_{SL}}}$$

Dove:

- P_L è la precisione complessiva che considera il campionamento, la preparazione dei campioni e l'analisi di un lotto con un livello di confidenza del 95%;
- V_i è la varianza associata ai singoli incrementi;
- V_{PT} è la varianza associata alla preparazione dei campioni e all'analisi;
- n è il numero di incrementi per lotto (o sotto-lotto);
- N_{SL} è il numero di sotto-lotti per lotto.

La varianza associata ai singoli incrementi (V_i) dipende dal tipo di combustibile solido, dalla sua pezzatura nominale, dal grado di macinazione e miscelazione, dal valore assoluto del parametro da determinare e dalla massa degli incrementi presi.

La varianza associata ai singoli incrementi può essere determinata prelevando dal lotto del biocombustibile da campionare almeno 30 incrementi e facendo analizzare ciascun incremento sui parametri richiesti (contenuto di ceneri, umidità e contenuto di azoto).

¹¹ La normativa è UNI EN ISO 18135:2018.

¹² La deviazione standard o scarto quadratico medio (s) è un indice di dispersione statistica, che esprime la stima della variabilità di una popolazione di dati o di una variabile casuale.

$$V_i = \frac{1}{n-1} \left[\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right] - V_{PT}$$

Dove x_i è il valore del parametro analizzato.

Per quanto riguarda la varianza associata alla preparazione e all'analisi (V_{PT}), anch'esso può essere determinato direttamente prelevando dal lotto del biocombustibile 20 campioni, ognuno dei quali costituito da 10 incrementi secondo schema 1:3:5. Ogni campione viene successivamente diviso in due sotto-campioni (A e B) mediante la tecnica coning & quartering, e ognuno di questi viene poi analizzato per il parametro d'interesse (contenuto di ceneri, umidità e contenuto di azoto).

La varianza associata alla preparazione e all'analisi del campione può essere calcolata come segue:

$$V_{PT} = \frac{\sum d_i^2}{2n_p}$$

Dove

d_i è la differenza tra i dati analitici dei sotto-campioni A e B

n_p è il numero di coppie di sotto-campioni A e B.

Un altro valore da definire è n_{min} , ovvero il numero minimo di incrementi da prelevare da un lotto/sotto-lotto per raggiungere la precisione (P_L) desiderata e determinabile come:

$$n_{min} = \frac{4V_i}{N_{SL}P_L^2 - 4V_{PT}}$$

Un valore di n_{min} negativo o tendente verso infinito indica che sono presenti errori di preparazione e analisi del campione che non permettono di raggiungere quel determinato valore di precisione con il numero di sotto-lotti scelti. In questo caso è possibile ridurre gli errori di campionamento incrementando il numero di sotto-lotti (N_{SL}).

Per fare questo bisogna prima decidere un numero massimo di incrementi (n_{mp}) che è possibile effettuare per sotto-lotto e calcolare poi il numero di sotto-lotti, in accordo con la seguente formula:

$$N_{SL} = \frac{4(V_i + n_{mp}V_{PT})}{n_{mp}P_L^2}$$

RISULTATI

2.1 Calcolo di V_i e V_{PT} .

Considerando i valori riportati in tabella (Tabella 2-1 e Tabella 2-2) e applicando ad essi le formule illustrate nel sotto-capitolo 1.4, si possono determinare i valori di varianza associata ai singoli incrementi (V_i) e di varianza associata alla preparazione dei campioni e all'analisi (V_{PT}) per il parametro umidità.

$$V_{PT} = \frac{\sum d_i^2}{2n} = \frac{1096,419}{40} = 27,410$$

$$V_i = \frac{1}{n-1} \left[\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right] - V_{PT} = \frac{1}{29} \left[24782,856 - \frac{657502,048}{30} \right] - 27,410$$

$$= 71,419$$

Tabella 0-1. Valori umidità per calcolo di V_{PT} .

	Umidità (%)		Umidità (%)	d^2
1A	20,433	1B	24,354	15,370
2A	32,031	2B	39,286	52,627
3A	26,748	3B	32,802	36,656
4A	23,535	4B	24,582	1,096
5A	28,410	5B	31,714	10,913
6A	20,661	6B	20,938	0,077
7A	35,731	7B	47,552	139,738
8A	28,178	8B	23,853	18,707
9A	24,419	9B	25,065	0,418
10A	23,706	10B	31,584	62,068
11A	21,879	11B	21,498	0,145

12A	20,141	12B	22,931	7,789
13A	46,773	13B	24,465	497,629
14A	28,332	14B	30,640	5,329
15A	28,926	15B	22,872	36,642
16A	28,511	16B	23,796	22,231
17A	38,092	17B	47,117	81,455
18A	23,426	18B	33,620	103,908
19A	27,647	19B	27,071	0,332
20A	20,528	20B	18,715	3,288

Tabella 0-2. Valori umidità per calcolo V_i .

	Umidità (%)	x^2
1	17,930	321,469
2	25,881	669,822
3	44,293	1961,912
4	14,217	202,113
5	49,092	2410,033
6	18,795	353,259
7	21,058	443,430
8	35,701	1274,569
9	43,441	1887,140
10	26,693	712,507
11	13,107	171,788
12	21,933	481,077
13	39,298	1544,315
14	46,609	2172,383
15	21,949	481,774
16	31,974	1022,323
17	40,031	1602,446
18	20,209	408,406
19	20,033	401,326
20	25,610	655,860
21	19,387	375,852

22	18,089	327,228
23	24,497	600,086
24	22,952	526,798
25	25,300	640,090
26	26,899	723,557
27	17,455	304,661
28	31,597	998,384
29	25,809	666,127
30	21,027	442,120

In Tabella 2-1 e 2-2 sono riportati i valori di umidità dei campioni analizzati e si può osservare un notevole range di variazione del contenuto di umidità, con valori minimi che si aggirano attorno al 13,1% fino ad arrivare al 49%.

L'elevata variabilità è dovuta al fatto che per il campionamento sono state selezionate balle molto diverse tra loro sia per la forma, che per la collocazione e tempi di stoccaggio.

Inoltre, confrontando i valori di V_{PT} e V_i calcolati per il parametro umidità con i valori proposti dalla norma (Tabella 2-3) si può notare come i campioni oggetto di studio erano più omogenei rispetto a quelli utilizzati dalla norma, in quanto la varianza associata ai singoli incrementi (V_i) è più bassa, mentre il valore di V_{PT} è molto più alto rispetto a quello della norma e questo implica errori durante le operazioni di preparazione ed analisi del campione.

Tabella 0-3. Valori di V_i e V_{pt} per il parametro umidità.

Lotto	data	parametro	V_i	V_{pt}
Cumulo balle paglia	08/05/2019	umidità	71,419	27,410
Cumulo balle paglia	Da norma	umidità	100	3,06

Ripetiamo gli stessi calcoli per i parametri di contenuto in ceneri e contenuto in azoto.

Applicando le formule ai valori trovati (Tabella 2-4 e Tabella 2-5) per il parametro ceneri è possibile calcolare:

$$V_{PT} = \frac{\sum d_i^2}{2n} = \frac{18,976}{40} = 0,474$$

$$V_i = \frac{1}{n-1} \left[\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right] - V_{PT} = \frac{1}{29} \left[2773,028 - \frac{80207,904}{30} \right] - 0,474$$

$$= 2,955$$

Tabella 0-4. Valori ceneri per calcolo VPT.

	Ceneri (%)		Ceneri (%)	d ²
1A	8,491	1B	8,630	0,019
2A	10,299	2B	10,086	0,045
3A	7,944	3B	9,032	1,184
4A	8,623	4B	9,357	0,539
5A	10,128	5B	9,904	0,050
6A	8,195	6B	7,837	0,128
7A	10,027	7B	10,120	0,009
8A	10,495	8B	9,917	0,333
9A	8,755	9B	8,927	0,030
10A	9,573	10B	9,647	0,005
11A	9,283	11B	9,063	0,048
12A	7,462	12B	8,578	1,245
13A	9,053	13B	8,566	0,237
14A	8,553	14B	9,947	1,943
15A	9,515	15B	8,971	0,296
16A	9,531	16B	9,832	0,091
17A	10,024	17B	13,197	10,064
18A	9,360	18B	9,942	0,339
19A	9,202	19B	7,798	1,970
20A	8,808	20B	9,441	0,400

Tabella 0-5. Valori ceneri per calcolo Vi.

	Ceneri (%)	X²
1	8,554	73,168
2	10,019	100,383
3	8,417	70,851
4	10,641	113,222
5	14,694	215,901
6	8,122	65,961
7	8,919	79,542
8	11,857	140,588
9	12,048	145,150
10	9,555	91,295
11	7,089	50,249
12	10,150	103,014
13	10,259	105,240
14	10,703	114,558
15	6,922	47,919
16	9,216	84,943
17	11,016	121,361
18	6,764	45,752
19	11,524	132,798
20	9,182	84,309
21	6,464	41,787
22	10,569	111,712
23	9,280	86,123
24	7,745	59,979
25	9,077	82,394
26	10,830	117,294
27	6,667	44,454
28	8,735	76,308
29	9,900	98,008
30	8,292	68,765

Nel caso delle ceneri, si può osservare come i valori trovati presentino una variabilità molto minore con un range che oscilla dal 6,4% al 13%, dovuto al fatto che le ceneri risultano essere più stabili rispetto al contenuto di umidità.

Inoltre, confrontando i valori di V_i e V_{PT} calcolati, con quelli riportati dalla norma (Tabella 2-6) si può notare come siano molto più simili tra loro.

Tabella 0-6. Valori di V_i e V_{pt} per il parametro ceneri.

Lotto	data	parametro	V_i	V_{pt}
Cumulo balle paglia	08/05/2019	ceneri	2,955	0,474
Cumulo balle paglia	Da norma	ceneri	1,17	0,06

Per quanto riguarda il contenuto in azoto (Tabella 2-7 e Tabella 2-8):

$$V_{PT} = \frac{\sum d_i^2}{2n} = \frac{0,602}{40} = 0,015$$

$$V_i = \frac{1}{n-1} \left[\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right] - V_{PT} = \frac{1}{29} \left[38,200 - \frac{1118,903}{30} \right] - 0,015 = 0,017$$

Tabella 0-7. Valori azoto per calcolo V_{PT} .

	Azoto (%)		Azoto (%)	d²
1A	1,227	1B	1,058	0,029
2A	1,408	2B	1,113	0,087
3A	1,153	3B	1,104	0,002
4A	1,194	4B	0,987	0,043
5A	1,118	5B	1,006	0,013
6A	1,040	6B	1,191	0,023
7A	1,028	7B	0,984	0,002
8A	1,326	8B	1,174	0,023
9A	1,130	9B	1,075	0,003
10A	1,191	10B	1,201	0,000
11A	1,107	11B	1,201	0,009
12A	1,196	12B	1,180	0,000

13A	1,205	13B	1,059	0,021
14A	0,992	14B	1,117	0,016
15A	1,244	15B	1,015	0,052
16A	1,146	16B	0,968	0,032
17A	1,022	17B	1,481	0,210
18A	1,143	18B	1,323	0,032
19A	1,252	19B	1,189	0,004
20A	1,115	20B	1,129	0,000

Tabella 0-8. Valori azoto per calcolo Vi.

	Azoto (%)	X_i²
1	0,873	0,762
2	0,937	0,878
3	1,276	1,628
4	0,911	0,830
5	1,423	2,026
6	1,208	1,458
7	1,229	1,511
8	1,252	1,567
9	1,316	1,731
10	0,968	0,938
11	0,780	0,609
12	1,077	1,160
13	1,070	1,146
14	0,751	0,565
15	1,238	1,533
16	1,229	1,510
17	1,173	1,376
18	1,318	1,737
19	1,134	1,286
20	1,011	1,022
21	1,317	1,734
22	1,061	1,126

23	0,888	0,788
24	1,388	1,926
25	0,977	0,955
26	1,081	1,168
27	1,290	1,664
28	0,962	0,925
29	1,138	1,295
30	1,175	1,380

Nel caso dell'azoto, i valori trovati sono congrui con il contenuto di azoto tipico della paglia, che varia tra lo 0,2 e l'1,6% della sostanza secca.

In questo caso la norma non riporta dei valori di V_i e V_{PT} da confrontare con quelli calcolati.

2.2 Calcolo del numero minimo di incrementi

Il numero minimo di incrementi da prelevare da un lotto/sotto-lotto è determinabile come:

$$n_{min} = \frac{4V_i}{N_{SL}P_L^2 - 4V_{PT}}$$

Considerando una precisione complessiva (P_L) come suggerito da norma di 2,5 e un solo sotto-lotto, il valore di n_{min} sarà:

$$n_{min} = \frac{4V_i}{N_{SL}P_L^2 - 4V_{PT}} = -2,8$$

Un valore di n_{min} negativo o tendente verso infinito indica che sono presenti errori di preparazione e analisi del campione che non permettono di raggiungere quel determinato valore di precisione con il numero di sotto-lotti scelti.

Tabella 0-9. Valori di P_L in funzione del numero minimo di incrementi, considerato un sotto-lotto.

n	Cumulo balle paglia	Cumulo balle paglia	Cumulo balle paglia
<i>Parametro</i>	umidità	ceneri	azoto
3	14,3	2,4	0,288
5	12,9	2,1	0,272
7	12,3	1,9	0,265
8	12,1	1,8	0,262
10	11,8	1,8	0,259
12	11,6	1,7	0,257
15	11,3	1,6	0,254
20	11,1	1,6	0,252
1000	10,5	1,4	0,245
<i>P_L suggerita dalla norma</i>	2,5	0,5	-

In Tabella 2-9 si può vedere come considerando i valori di V_{PT} e V_i trovati e un solo sotto-lotto, anche prelevando 1000 incrementi, otterrei una precisione complessiva (10,5) molto distante rispetto a quella richiesta dalla norma (2,5), e avrei quindi bisogno di un numero di incrementi troppo elevato, non compatibile con la gestione dell'impianto, sia in termini logistici che economici, rendendo le operazioni di campionamento ed analisi impraticabili.

In questo caso è dunque possibile ridurre gli errori di campionamento incrementando il numero di sotto-lotti (N_{SL}), in quanto la risposta della precisione è molto più sensibile alla variazione del numero di sotto-lotti, rispetto che al numero di incrementi

Per fare questo bisogna prima decidere un numero massimo di incrementi (n_{mp}) che è possibile effettuare per sotto-lotto e calcolare poi il numero di sotto-lotti, in accordo con la seguente formula:

$$N_{SL} = \frac{4(V_i + n_{mp}V_{PT})}{n_{mp}P_L^2}$$

Se si considera una precisione complessiva di 2,5 come suggerito da norma, e un numero di incrementi massimo che è possibile realizzare di 10 per ogni sotto-lotto, si ottiene un numero di sotto-lotti uguale a:

$$N_{SL} = \frac{4(V_i + n_{mp}V_{PT})}{n_{mp}P_L^2} = 22,1$$

In tabella 2-10 è possibile vedere, come incrementando il numero di sotto-lotti a 22, ho bisogno di un numero molto minore di incrementi per ogni sotto-lotto, per raggiungere un grado di precisione complessiva accettabile e compatibile con la norma.

Tabella 0-10. Valori di P_L in funzione del numero di incrementi, considerando 22 sotto-lotti.

<i>n</i>	Cumulo balle paglia	Cumulo balle paglia	Cumulo balle paglia
<i>Parametro</i>	umidità	ceneri	azoto
3	3,1	0,5	0,061
5	2,8	0,4	0,058
7	2,6	0,4	0,056
8	2,6	0,4	0,056
10	2,5	0,4	0,055
12	2,5	0,4	0,055
15	2,4	0,3	0,054
20	2,4	0,3	0,054
1000	2,2	0,3	0,052
<i>P_L suggerita dalla norma</i>	2,5	0,5	<i>n.d.</i>

CONCLUSIONI

Le procedure di campionamento influenzano in maniera significativa la corretta valutazione qualitativa delle biomasse utilizzate per scopi energetici, soprattutto per quelle tipologie di biomasse, come la paglia, che presentano un elevato livello di eterogeneità.

Il presente studio ha esaminato l'applicazione pratica delle linee guida contenute nella normativa UNI EN ISO 18135:2018 "Biocombustibili solidi – Campionamento" per la preparazione di campioni di biomasse residuali erbacee, usate per alimentare una centrale termica nel modenese, valutando, attraverso la precisione complessiva (P_L), di quanto i risultati sperimentali si discostano dal valore reale e di come, attraverso il numero di sotto-lotti presi in esame e di incrementi effettuati sia possibile arrivare alla precisione desiderata.

Nel seguente studio, secondo i valori di V_{PT} e V_i trovati e riportati nel sotto capitolo 2.1, è stato riscontrato che al fine di ottenere valori di precisione complessiva opportuni e in linea con la norma, considerando l'elevata variabilità della biomassa presa in esame, è richiesto un numero molto elevato di sotto-lotti e di incrementi, inadeguato sia in termini logistici che economici in contesti come la centrale termica dove è stato eseguito il campionamento.

Sulla base di queste considerazioni, emerge quindi la necessità di sviluppare metodi di analisi più veloci e meno costosi, che consentano una valutazione oggettiva e rapida della biomassa, come l'utilizzo della spettrofotometria nel vicino infrarosso (NIRS), che consente di effettuare analisi qualitative di più parametri contemporaneamente e in tempi molto rapidi.

BIBLIOGRAFIA

Agrillo, A., Dal Verme, M., Liberatore, P. & A.A. (2019). *Energia da fonti rinnovabili in Italia. Settori elettrico, termico e trasporti. Rapporto statistico 2018* (p. 9-24).

AA.VV. (2011, Enama). *Biomasse ed energia. Caratteristiche tecniche delle biomasse e dei biocombustibili*.

AA.VV. (2006, AREA Science Park). *Energia dalle biomasse. Le tecnologie, i vantaggi per i processi produttivi, i valori economici e ambientali* (p. 1-20).

Banja, M., Dallemand, J., Jegard, M., Motola, V. & Sikkema, R. (2019). *Biomass for energy in the UE - The support framework*. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2019.04.038>

Bonari, E. & Maracchi, G. (2016, Firenze University Press). *Le biomasse lignocellulosiche* (p. 9-69).

BSI Standards Limited (2017). *Solid Biofuel - Sampling (ISO 18135:2017)*.

Calzoni, J., Panvini, A. & Riva, G. (2000, CTI-Energia e Ambiente). *Impianti a biomasse per la produzione di energia elettrica* (p.18-48).

Condolo, G. (2005). Biomasse vegetali: i possibili processi di conversione energetica. *Agronomica*, (p. 31-38).

Direttiva del Parlamento Europeo e del Consiglio 2009/28/CE del 23 aprile 2009 sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili, recante modifica e successiva abrogazione delle direttive 2001/77/CE e 2003/30/CE.

Frascarelli, A. (2011). Le energie rinnovabili in agricoltura. *Agriregionieuropa*, n.24.

GSE, (2021, GSE). *Sviluppo e diffusione delle fonti rinnovabili di energia in Italia e in Europa - anno 2019*.

GSE (2021, GSE). *Rapporto statistico 2019 - fonti rinnovabili*.

Pinelli, G & Zerlia, T. (2005). *The energetic and commercial characterization of vegetable biomass*.

Regolamento (UE) 2021/1119 del Parlamento europeo e del Consiglio del 30 giugno 2021 che istituisce il quadro per il conseguimento della neutralità climatica e che modifica il regolamento (CE) n. 401/2009 e il regolamento (UE) 2018/1999 («Normativa europea sul clima»).

Riva, G., a cura di. (2012, U&C). *Biomasse, biocombustibili ed energia da rifiuti*.

Wagner, C. & Esbensen, K.H. (2011) *A critical review of sampling standards for solid biofuels – Missing contributions from the Theory of Sampling (TOS)*. doi:10.1016/j.rser.2011.08.016

Wagner, C. & Esbensen, K.H. (2014) *Theory of Sampling (TOS) versus measurement uncertainty (MU) - A call for integration*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2014.02.007>

<https://ec.europa.eu>

<https://www.consilium.europa.eu/it/>

<https://www.gse.it>