

ALLEGATO 2

Aspetti conoscitivi delle ceneri prodotte da sarmenti di vite

A cura di

Luca Mattesini, Alessandro Monti, Alessandro Speranza

Innovazione Industriale Tramite Trasferimento Tecnologico (I2T3 Onlus)

“Progetto MODERNO”

MOdello di Distretto Energetico Rurale inNOvativo

POR FESR 2007 - 2013 ATTIVITA' 1.1 LINEE D'INTERVENTO A E B
BANDO REGIONALE 2008 PER IL SOSTEGNO A PROGETTI DI RICERCA
CONGIUNTI TRA
GRUPPI DI IMPRESE E ORGANISMI DI RICERCA IN MATERIA
DI AMBIENTE, TRASPORTI, LOGISTICA, INFOMOBILITA' ED ENERGIA

Indice

1 Introduzione

2 Indagine documentale tecnico-scientifica

3 Analisi chimiche

3.1 Specifiche dei Test eseguiti e strumentazione utilizzata

3.2 Trattamenti di preparazione dei campioni prima dei test

3.3 Analisi XRF

3.3.1 Campione “Scansano”

3.3.2 Campione “Cerreto”

3.3.3 Campione “Pianbarucci”

3.3.4 Pellets Vite

3.4 Analisi SEM/EDAX

3.4.1 Campione “Scansano”

3.4.2 Campione “Cerreto”

3.4.3 Campione “Pianbarucci”

3.4.4 Pellets Vite

4 Conclusioni

4.1 Metodologie

4.2 Morfologia

4.3 Caratteristiche chimiche

4.3.1 Silicio

4.3.2 Rame

4.3.3 Alluminio

4.3.4 Manganese

4.3.5 Recupero del rame

5 Sviluppi futuri

1 Introduzione

Il progetto MODERNO annovera fra i propri obiettivi anche il riutilizzo delle potature di provenienza agricola per la produzione di energia. Le potature possono infatti essere convertite in cippato (ma anche in pellets) e successivamente impiegate per l'alimentazione di specifiche caldaie. L'utilizzo di tale biomassa, in forma di cippato, presuppone però che il substrato cellulosico risponda a due classi di requisiti:

1. Quelli imposti dalla normativa vigente circa l'utilizzo di biomassa per la produzione di energia.
2. Quelli che, in scienza e coscienza, obbligano a verificare che il materiale sottoposto a combustione non generi sostanze che, pur non essendo normate, possano comunque rappresentare un pericolo per l'utilizzatore e l'ambiente circostante.

Lo scopo dello studio in oggetto è stato quindi quello di verificare la rispondenza, dal punto di vista chimico, del potenziale cippato a disposizione del progetto MODERNO alle due suddette classi.

Lo studio è stato condotto esclusivamente su potature provenienti da vite in quanto unico materiale a disposizione del progetto MODERNO per la realizzazione della parte sperimentale.

La verifica è stata condotta attraverso:

- l'indagine su data base tecnici e scientifici
- l'analisi di campioni di materia prima (Vite (*Vitis vinifera*))

L'indagine su data base è servita per recuperare le informazioni necessarie a valutare, in via teorica, se il cippato ottenuto da potature di vite rispondesse dal punto di vista chimico-fisico a quanto disciplinato dal d.lgs 152/2006 (con particolare riferimento all'allegato 4). L'analisi ha mirato, nello specifico, ad inquadrare le caratteristiche di fumi e ceneri generati dalla combustione, relazionandoli successivamente alle normative in vigore. È stata posta in questa fase molta attenzione anche ad eventuali processi di trattamento da implementare su fumi e ceneri per ridurre l'impatto sull'uomo e sull'ambiente o per rendere tali scarti riutilizzabili.

La ricerca ha inoltre consentito di individuare tutti gli altri parametri chimico-inorganici (elementi, composizione mineralogica, granulometria etc.) che, seppur non normali, sono comunque valutati da tutti coloro che hanno intrapreso dei percorsi di riutilizzo delle potature di vite sotto forma di cippato.

Le analisi chimiche condotte infine sulla materia prima hanno invece consentito di valutare la reale presenza di elementi e composti chimici inorganici, non presenti nel succitato decreto legislativo, ma che, in accordo

con la ricerca su data base, potrebbero essere presenti sul substrato cellulosico e potrebbero rappresentare un rischio per la salute e l'ambiente. I risultati ottenuti dalle varie attività di ricerca hanno in ultima istanza consentito di quantificare le reali potenzialità di sfruttamento delle potature di vite, per la conversione in cippato ed il successivo riutilizzo in caldaie, ed in particolare nella caldaia sviluppata nell'ambito del progetto MODERNO.

2 Indagine documentale tecnico-scientifica

Il punto di partenza per la valutazione dell'idoneità di una biomassa, in termini normativi, è rappresentato dal decreto legislativo 152/2006 ed in particolare dall'allegato 4. Tale allegato riporta, infatti, i parametri di legge che devono essere rispettati, durante l'impiego di biomasse all'interno di impianti per la produzione di energia. Gli aspetti più rilevanti in tal senso riguardano le emissioni, sia gassose, sia di particolato e le caratteristiche chimico-composizionali delle ceneri prodotte dalla combustione.

Le figure 1 e 2 riportano testualmente *l'allegato IX (Impianti termici civili), parte III (Valori di emissione), sezione 2 (Valori limite per gli impianti che utilizzano biomasse)* e *l'allegato X (Disciplina dei combustibili), parte II (Caratteristiche merceologiche dei combustibili e metodi di misura), sezione 4 (Caratteristiche delle biomasse combustibili e relative condizioni di utilizzo), paragrafo 1* del suddetto allegato, quest'ultime sezioni descrivono in dettaglio le specifiche tecniche cui è necessario attenersi nell'utilizzo di biomassa a scopi energetici.

Le sezioni in oggetto sono inoltre le più funzionali a determinare se la biomassa, che si intende impiegare nel progetto Moderno, sia in effetti idonea o meno alla destinazione d'uso.

Valori limite per gli impianti che utilizzano biomasse

1. Gli impianti termici che utilizzano biomasse di cui all'Allegato X devono rispettare i seguenti valori limite di emissione, riferiti ad un'ora di funzionamento dell'impianto nelle condizioni di esercizio più gravose, esclusi i periodi di avviamento, arresto e guasti. Il tenore di ossigeno di riferimento è pari all'11% in volume nell'effluente gassoso anidro. I valori limite sono riferiti al volume di effluente gassoso secco rapportato alle condizioni normali.

Potenza termica nominale dell'impianto (MW)	[1] >0,15 + <1
polveri totali	100 mg/Nm ³
carbonio organico totale (COT)	-
monossido di carbonio (CO)	350 mg/Nm ³
ossidi di azoto (espressi come NO ₂)	500 mg/Nm ³
ossidi di zolfo (espressi come SO ₂)	200 mg/Nm ³

[1] Agli impianti di potenza termica nominale pari o superiore al valore di soglia e non superiore a 0,15 MW si applica un valore limite di emissione per le polveri totali di 200 mg/Nm³.

Figura 1: Sezione 2, allegato 4 d.lgs 152/2006

Caratteristiche delle biomasse combustibili e relative condizioni di utilizzo
(parte 1, sezione 1, paragrafo 1 lettera n) e sezione 2, paragrafo 1, lettera h))

1. Tipologia e provenienza

- a) Materiale vegetale prodotto da coltivazioni dedicate;
- b) Materiale vegetale prodotto da trattamento esclusivamente meccanico di coltivazioni agricole non dedicate;
- c) Materiale vegetale prodotto da interventi selvicolturali, da manutenzione forestale e da potatura;
- d) Materiale vegetale prodotto dalla lavorazione esclusivamente meccanica di legno vergine e costituito da cortecce, segatura, trucioli, chips, refili e tondelli di legno vergine, granulati e cascami di legno vergine, granulati e cascami di sughero vergine, tondelli, non contaminati da inquinanti;
- e) Materiale vegetale prodotto dalla lavorazione esclusivamente meccanica di prodotti agricoli.
- f) Sansa di oliva disoleata avente le caratteristiche riportate nella tabella seguente, ottenuta dal trattamento delle sansi vergini con n-esano per l'estrazione dell'olio di sansa destinato all'alimentazione umana, e da successivo trattamento termico, purché i predetti trattamenti siano effettuati all'interno del medesimo impianto; tali requisiti, nel caso di impiego del prodotto al di fuori dell'impianto stesso di produzione, devono risultare da un sistema di identificazione conforme a quanto stabilito al punto 3:

Caratteristica	Unità	Valori minimi / massimi	Metodi di analisi
Ceneri	% (m/m)	≤ 4%	ASTM D 5142-98
Umidità	% (m/m)	≤ 15%	ASTM D 5142-98
N-esano	mg/kg	≤ 30	UNI 22609
Solventi organici clorurati		assenti	*
Potere calorifico inferiore	MJ/kg	≥ 15,700	ASTM D 5865-01
(*) Nel certificato di analisi deve essere indicato il metodo impiegato per la rilevazione dei solventi organici clorurati			

g) Liquor nero ottenuto nelle cartiere dalle operazioni di lisciviazione del legno e sottoposto ad evaporazione al fine di incrementarne il residuo solido, purché la produzione, il trattamento e la successiva combustione siano effettuate nella medesima cartiera e purché l'utilizzo di tale prodotto costituisca una misura per la riduzione delle emissioni e per il risparmio energetico individuata nell'autorizzazione integrata ambientale.

2. Condizioni di utilizzo

2.1 La conversione energetica della biomasse di cui al paragrafo 1 può essere effettuata attraverso la combustione diretta, ovvero previa pirolisi o gassificazione.

Figura 2: Sezione 4, allegato 4 d.lgs 152/2006

I due stralci del decreto forniscono immediatamente le seguenti indicazioni:

1. Le potature di vite possono essere utilizzate come biomassa per la produzione di energia, esse infatti ricadono nel punto c della sezione 4, paragrafo 1 (Materiale vegetale prodotto da interventi selvicolturali, da manutenzione forestale e da potatura).
2. I parametri inerenti le fasi gassose ed il particolato sono ben definiti già da molti anni, quindi desumibili per via teorica attraverso l'individuazione di situazioni sperimentali simili a quelle riscontrate all'interno del progetto MODERNO e successivamente applicate su larga scala. È inoltre evidente che le potature di vite, di per sé, non producono fumi fuori norma, a meno di contaminazioni provocate dall'uomo, ma che possono essere verificate solo di volta in volta.
3. Non esiste una regolamentazione per quanto concerne la composizione chimica inorganica delle ceneri generate dalla combustione; e non si fa alcun cenno alla presenza di elementi metallici e loro derivati.

È stata quindi effettuata una ricerca tecnico-scientifica volta ad individuare casistiche in cui le stesse specie di vite, impiegate nel progetto MODERNO, sono state convertite in biomassa per la produzione di energia. Tale ricerca ha consentito di verificare in modo rapido ed economico la rispondenza della biomassa impiegata al decreto 152/2006 e di verificare l'esistenza di elementi chimici, la cui presenza possa richiedere ulteriori accortezze oltre quelle presenti nelle normative.

I risultati della ricerca hanno evidenziato come la *Vitis Vinifera*, in tutte le sue declinazioni, è già impiegata in molti paesi del mondo per la produzione di cippato e pellets, destinati appunto ad usi energetici. La letteratura ha inoltre fornito le indicazioni necessarie ad asserire che, la combustione di biomassa da potature di vite genera gas e particolato rispondenti alla normativa vigente. Stessa asserzione può essere fatta per la percentuale di ceneri generate, l'umidità, il potere calorifico, il monossido di carbonio e la quantità di polveri totali.

La presenza di solventi organici di varia natura, N-esano ed altri composti organici più o meno volatili, dovrà essere esclusa di volta in volta, in quanto essa è dovuta al contesto temporale, ambientale ed antropico in cui è stata generata la biomassa in oggetto.

Si evidenzia quindi la necessità, per il committente, di effettuare ogni anno un'analisi preliminare sulle potature da convertire in biomassa per verificare l'eventuale presenza e/o quantità di:

- Solventi clorurati
- N-esano

- Ossidi di azoto
- Ossidi di zolfo

Gli altri parametri, di cui al d.lgs 152/2006, possono essere eventualmente verificati, per scrupolo, con cadenza quinquennale; consapevoli del fatto che a meno di non aver cambiato drasticamente la sorgente di biomassa, non si incorrerà in alcuna infrazione del succitato decreto.

L'indagine condotta, ha infine evidenziato come di norma non ci sia la necessità di ricorrere a trattamenti particolari dei fumi e/o delle ceneri generati dalla combustione. È infatti sufficiente operare con i canoni impiantistici classici delle caldaie a biomassa, per garantire il rispetto delle normative vigenti.

Alla luce dei dati acquisiti, la successiva fase di ricerca ha avuto l'obiettivo di acquisire le conoscenze necessarie ad una corretta valutazione della componente inorganica, presente nelle ceneri derivanti dalla combustione del cippato di vite.

Tale caratterizzazione è funzionale ad una stima dell'eventuale impatto delle ceneri sulla salute e sull'ambiente.

La composizione media tipica del legno, come percentuale in peso a secco, è riportata in tabella 1:

Componente	Legno morbido %	Legno duro %
Idrogeno	6,3	6,4
Carbonio	52,9	50,8
Ossigeno	39,7	41,8
Azoto	0,1	0,4
Ceneri	1,0	0,9

Tabella 1: Composizione elementare tipica del legno espressa in % in peso a secco

I principali prodotti generati dalla combustione sono acqua ed anidride carbonica ed a seconda dei casi e del livello di ossidazione ottenuto, si possono avere anche piccole quantità di monossido di carbonio, idrocarburi ed altri gas quali ossidi di azoto, di zolfo e furani. Alcuni di questi composti sono innocui, mentre altri sono considerati pericolosi per la salute e l'ambiente ed infatti le loro quantità sono regolamentate dal d.lgs 156/2006, già citato in precedenza. Ciò che invece rimane completamente al di fuori di qualunque normativa vigente, è la composizione chimica delle ceneri, le quali sono regolamentate solo in termini di quantità generata dalla combustione ($\leq 4\%$).

Le ceneri generate dalla combustione possono però contenere, oltre al carbonio elementare e relativi derivati, anche numerosi metalli in varie forme (ossidi, minerali etc.).

Si evince quindi che, sia in base alla tipologia di metallo presente, sia in relazione alla speciazione dello stesso, le ceneri possono rappresentare o meno una fonte di pericolo per l'uomo e l'ambiente.

Alcuni fra i metalli potenzialmente presenti sono del tutto sicuri per l'ambiente e per l'uomo, citiamo fra essi il ferro, il magnesio e lo zinco. Altri metalli possono invece essere pericolosi e fra essi citiamo l'alluminio, il piombo, il rame, il cadmio e l'arsenico. Quelli appena riportati sono solo esempi, dato che i metalli potenzialmente presenti possono essere numerosi.

La presenza o meno di metalli pericolosi è quindi una questione che deve essere gestita, in scienza e coscienza, da coloro che decidono di immettere sul mercato della biomassa per la produzione di energia.

È altresì vero che, le concentrazioni con cui i metalli sono presenti nelle ceneri sono spesso basse, siamo nell'ordine dei ppm (parti per milione ossia mg/kg) ed in alcuni casi anche dei ppb (parti per miliardo), ma è comunque necessario considerare l'elevata pericolosità di alcuni di essi, in particolare a seguito di un'esposizione continuata.

Riportiamo di seguito, a scopo esemplificativo, alcune degli effetti causati da una serie di metalli.

- L'alluminio è una neurotossina.
- Il piombo può danneggiare le connettività nervose, causare disordini del sangue e del cervello ed è considerato particolarmente dannoso per la fertilità femminile.
- Il cadmio può causare polmoniti, edema polmonare ed anche la morte a seguito dell'inalazione di dosi elevate. Tale elemento è inoltre considerato potenzialmente cancerogeno ed estremamente pericoloso per l'ambiente.
- L'arsenico è un potenziale cancerogeno e può aggredire in diversi modi gli organismi viventi.

Si deduce quindi quanto sia importante e coscienzioso avere una conoscenza dettagliata della composizione chimica inorganica delle ceneri, al fine di evitare l'insorgenza di patologie nell'uomo e di danni per l'ambiente.

La ricerca si è quindi orientata all'individuazione di tutti i metalli che sono potenzialmente riscontrabili sulle viti e le relative ceneri; tali dati sono stati poi utilizzati durante la fase di analisi, condotta sui campioni di cippato impiegati come provini nell'ambito del progetto MODERNO.

Un primo importante dato emerso nel corso della ricerca ha riguardato la densità del legno di vite, che risulta essere molto bassa e che determina la

produzione di quantità di ceneri molto inferiori rispetto alla media dei legni impiegati per la produzione di cippato. A titolo di esempio si cita una specie di *Vitis Vinifera*, presente in Australia, ma ampiamente diffusa anche in Europa ed Italia, che possiede una densità di 597,37 kg/m³ e genera circa lo 0,34% in peso di ceneri (si ricorda che la normativa italiana prevede una quantità di ceneri inferiore al 4% in peso).

Il dato appena riportato non va comunque a detrimento del potere calorifero, che rimane in linea con le altre tipologie di cippato derivante da altri legni.

I dati analitici inerenti i metalli presenti nelle ceneri di “*Vitis vinifera*” ed individuati nel corso della ricerca sono invece molto numerosi, provenienti da varie parti del mondo e si riferiscono a diverse varietà di vite.

La premessa appena fatta è fondamentale per una corretta comprensione dei valori riportati successivamente nelle tabelle, in cui si mostra la composizione elementare di varie ceneri di vite. La differente provenienza territoriale delle concentrazioni riportate deve, infatti, essere letta tenendo ben presente che i fattori ambientali sito-specifici avranno inevitabilmente influenzato tali valori. C'è inoltre da considerare che i dati difficilmente si riferiscono ad una sola varietà (ad esempio Cabernet-Franc o Sangiovese), ma piuttosto ad uno studio condotto su un ampio territorio dove si possono trovare più varietà, le quali assorbono diversamente le varie componenti inorganiche (metalli etc.).

Tenendo quindi in considerazione le due premesse appena fatte, si riportano nelle successive tabelle i risultati di vari studi volti a caratterizzare la composizione chimica elementare di alcune ceneri di vite.

Gli studi possono differire fra loro in termini di carico informativo, in alcuni casi infatti sono riportati i soli elementi chimici, mentre in altri casi sono presenti anche i composti chimici (ossidi, minerali etc.). Si evidenzia infine anche la presenza, in alcuni studi, di vari parametri chimico-fisici quali ad esempio le quantità di ceneri prodotte.

Le tabelle riportano evidenziati in giallo gli elementi più pericolosi e che al contempo si trovano in concentrazioni rilevanti.

Tutti i documenti originali da cui sono stati tratti i dati sotto riportati sono disponibili su richiesta.

La tabella 2 riporta i risultati relativi ad uno studio condotto nella provincia del Capo Occidentale, Sud Africa, per valutare la qualità della biomassa proveniente da *Vitis Vinifera* in termini di performance ed impatto sull'ambiente e sull'uomo. I valori sono stati ottenuti mediante AES (Atomic Emission Spectroscopy).

Elemento	Concentrazione in ppm
Magnesio	0
Alluminio	105,90
Ferro	86,07
Nichel	0,06
Cobalto	2,32
Rame	48,62
Zinco	37,47
Arsenico	0,09
Cadmio	0,17
Piombo	142,14

Tabella 2: Composizione ceneri vitis vinifera, Provincia del Capo Occidentale, Sud Africa

Le quantità di piombo ed alluminio, riscontrate in questo studio, sono state considerate dai ricercatori così alte da preferire altre tipologie autoctone di legno per la conversione della biomassa in cippato e/o pellets.

Le tabelle 3, 4 e 5 riportano i risultati relativi ad uno studio condotto in Grecia, isola di Creta, dove esiste già un'elevata percentuale di riuso delle biomasse a scopo energetico. Le analisi sono state condotte mediante XRD (X-ray diffraction), AAS (atomic absorption spectroscopy), TGA (thermogravimetric analysis) e ICP-AES (Induced Coupled-Plasma Atomic Emission. Spectroscopy).

Campione	% ceneri	% materiale combustibile	% C	% H	% N	% O	% S
Potature vite	3,8	96,2	47,6	5,6	1,8	41,1	0,08

Tabella 3: Analisi Proximate and ultimate della biomassa, percentuale a secco.

La tabella 4 riporta le fasi minerali individuate in diverse ceneri, ottenute dalla stessa biomassa a base di Vitis Vivifera, ma a diverse temperature.

La lettera A indica un'elevata intensità del segnale relativo ad una data specie mineralogica, la lettera M indica un'intensità media e la lettera B un'intensità bassa.

Fase minerale	600°C combustione	di	780°C combustione	di	900°C combustione	di
Calcite (CaCO_3)	A		-		-	
Arcanite (K_2SO_4)	M		-		-	
Periclasio (MgO)	A		A		A	
Calce (Ca(OH)_2)	-		A		A	
Portlandite (Ca(OH)_2)	-		A		-	
Silicato di calcio (Ca_2SiO_4)	-		B		B	
Silvite (KCl)	A		-		-	

Tabella 4: Analisi mineralogica delle ceneri della biomassa da vite, in funzione della temperatura.

Le ceneri sono dominate dalla presenza di Ca, Si, K e S, che sono ovviamente fra gli elementi più ricorrenti nel legno. La caratterizzazione mineralogica è particolarmente interessante in funzione dell'impatto sull'uomo, perché può capitare che elementi non particolarmente pericolosi di per sé, possano generare dei composti che per inalazione diventano estremamente dannosi in virtù della loro morfologia (a titolo di esempio citiamo alcune forme di amianto che altro non sono che silicati misti di metalli).

I dati ottenuti nello studio appena citato indicano, fortunatamente, che non sono presenti composti il cui particolato può essere potenzialmente pericoloso.

La tabella 5 mostra invece le concentrazioni dei vari ossidi, ottenute mediante AAS.

Campi one	T° C	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mg O	Ca O	Na ₂ O	K ₂ O	Ti O ₂	P ₂ O ₅	Mn O	Cr ₂ O ₃	S O ₃
Vite	60 0	2,2	0,8	0,6	6,5	25, 9	5,4	22, 3	0	17, 6	0,2	0	4, 0
	78 0	4,0	0,9	0,7	12, 2	33, 6	3,7	15, 1	0	18, 9	0,3	0	3, 5
	90 0	4,2	0,9	0,7	12, 6	41, 1	3,1	6,6	0	21, 2	0,4	0	3, 8

Tabella 5: Analisi chimica delle ceneri da biomassa, espressa in concentrazioni in peso % di ossidi, in funzione della temperatura.

I dati evidenziano la presenza di elevate concentrazioni di Ca, K, P e Mg, tutti elementi contenuti nei nutrienti della pianta e negli ammendanti.

La tabella 5 consente inoltre di asserire che, una combustione a temperature più elevate, induce la vaporizzazione di alcune delle specie minerali presenti, si può infatti notare la diminuzione di ossido di potassio, specie quest'ultima estremamente più volatile rispetto alle altre presenti.

Gli elementi in traccia, espressi quindi in ppm, sono stati invece individuati mediante ICP-AES; i dati indicano la presenza nelle ceneri di Sr (stronzio), Cu (rame) e Zn (zinco) in un intervallo di concentrazioni fra 200 ppm e 800 ppm. Gli elementi più pericolosi, quali As (arsenico), Mo (molibdeno) e Pb (piombo), sono stati riscontrati sui campioni pre-combustione, ma tendono a scomparire all'aumentare della temperatura di combustione.

Il nichel è invece presente in tutte le ceneri, con concentrazioni attorno ai 2600 ppm. La presenza di nichel è spesso da addebitarsi alle caratteristiche mineralogiche del terreno su cui cresce la pianta.

Un altro studio, condotto sempre in Grecia e risalente alla fine del 2010, ha fornito risultati simili a quelli appena descritti. Quest'ultimo lavoro ha contemplato l'analisi di numerose specie di Vitis Vinifera diffuse sul territorio greco.

La figura 3 riporta la percentuale degli elementi prevalenti trovati nelle ceneri di vite.

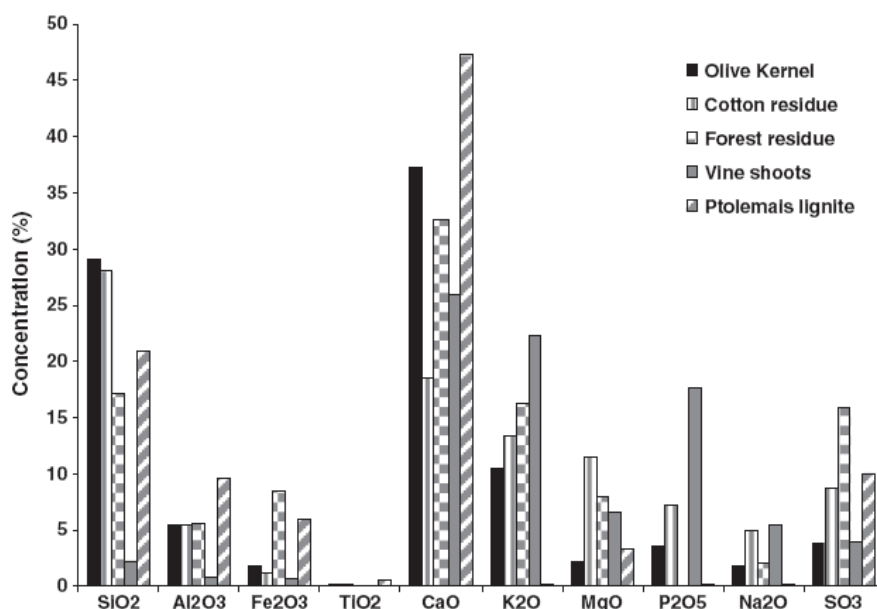


Figura 3: Composizione ceneri di vite, elementi prevalenti

I risultati delle analisi degli elementi in tracce, presenti nell'ordine dei ppm, sono riportati in tabella 6.

Campione	Co	Zn	Cr	Cu	Ni	Mn
Vite	1,7	346,0	10,0	194,0	25,0	2100,0

Tabella 6: Elementi in tracce in ceneri di vite, intervallo dei ppm.

Analogamente a quanto riscontrato per gli elementi prevalenti, le concentrazioni sono paragonabili a quelle già individuate nei precedenti studi. L'analisi mineralogia, che non viene riportata per brevità, ha anch'essa evidenziato gli stessi risultati di precedenti studi.

La riproducibilità dei risultati riscontrata in tempi diversi, ma a parità di substrato, rappresenta un aspetto molto importante in termini di metodologie impiegabili per le analisi ed attendibilità delle stesse nel tempo.

La tabella 7 riporta invece i risultati ottenuti da uno studio condotto in Spagna, su biomassa da vite di varia origine, i dati si riferiscono alla composizione chimica di massima.

Al ₂ O ₃	BaO	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Mn ₂ O ₃
4,9	0,022	22	2,3	8,6	2,4	0,12
Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	SrO	TiO ₂	ZnO
0,38	3,4	1,5	44	0,083	0,26	0,043

Tabella 7: Composizione chimica di ceneri di vite, provenienza Spagna, espressa in percentuale in peso.

Di nuovo i dati sono simili a quelli ottenuti in altri paesi con le stesse metodologie analitiche.

I risultati emersi dall'indagine dei lavori svolti in tutto il mondo (di cui si è riportato per brevità un estratto) ed i cui obiettivi erano identici a quelli del progetto MODERNO, hanno consentito di definire i parametri di riferimento per le analisi da condurre sulla biomassa d'interesse.

I metalli che potrebbero essere presenti nelle ceneri di vite e da valutare con attenzione saranno: Rame (Cu), Alluminio (Al), Manganese (Mn), Piombo (Pb), Nichel (Ni), Cadmio (Cd), Cobalto (Co), Arsenico(As), Silicio (Si).

Le tecniche di analisi impiegate consentiranno comunque l'individuazione anche di tutti gli altri metalli esistenti.

3 Analisi chimiche

Le analisi sono state condotte su alcuni campioni di biomassa proveniente da potature di vite, appartenenti al territorio toscano preso come riferimento per il progetto MODERNO. Appurato, attraverso un'indagine documentale, che tale biomassa risponde a pieno al d.lgs 152/2006; le successive analisi hanno avuto lo scopo di valutare le caratteristiche chimiche delle ceneri generate dalla combustione.

L'obiettivo è stato quello di fornire un'indicazione circa la pericolosità, per l'ambiente e per l'uomo, dei componenti chimici presenti nei residui di combustione.

È stato fatto inizialmente un tentativo per analizzare i campioni tal quali, ma la percentuale di umidità e le basse concentrazioni di alcuni elementi hanno reso impercorribile questa strada.

I campioni sono quindi stati bruciati in condizioni controllate e successivamente, le ceneri così ottenute, sono state analizzate.

I campioni selezionati per le analisi sono stati:

Campione potatura di viti denominato Cerreto (Mondeggi) 10/2/2010

Campione potatura di viti denominato Pianbarucci 8/3/2010

Campione potatura di viti denominato Scansano 8/3/2010

Campione di pellets ottenuto da potature di vite denominato Pellets

I campioni sono stati sottoposti ad analisi mediante microscopia elettronica SEM-EDAX (Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Analysis) e XRF (X-ray fluorescence). L'analisi SEM-EDAX consente di condurre un'indagine, sia morfologica, sia chimico elementare; quest'ultima è da considerarsi ottimale per concentrazioni in peso superiori allo 0,5%. L'XRF consente invece di condurre analisi elementari e composizionali nell'intervallo dei ppm (parti per milione ossia mg/kg).

Le due tecniche combinate permettono di individuare tutti i componenti chimici inorganici presenti nel substrato in analisi ed al contempo è possibile ricavare informazioni circa le caratteristiche conformazionali del particolato. Quest'ultimo aspetto è estremamente rilevante, dato che le dimensioni delle particelle presenti nelle ceneri possono rappresentare un pericolo per l'utilizzatore finale al momento della loro rimozione dalla camera di combustione.

3.1 Specifiche dei Test eseguiti e strumentazione utilizzata

L'analisi morfologica e l'analisi composizionale standardless semiquantitativa è stata realizzata mediante SEM ISI 100B/EDAX Noran system six Thermoelectron.

L'analisi composizionale standardless semiquantitativa è stata condotta con un Primus II, spettrometro fluorescenza a raggi X a dispersione di lunghezza d'onda ZSX.

Le analisi sono state effettuate utilizzando una finestra in titanio e lavorando costantemente sotto flusso di elio.

3.2 Trattamenti di preparazione dei campioni prima dei test

I campioni di potatura di viti sono stati inizialmente bruciati in forno a muffola per 3 ore ad una temperatura di 300°C, successivamente il campione è stato mantenuto per altre 2 ore ad 800°C.

I campioni di cenere ottenuti dal precedente trattamento sono stati poi portati in analisi senza sottoporli ad ulteriori manipolazioni.

La tabella 8 riportata i pesi del campione tal quale, i pesi delle ceneri generate dal campione stesso e la resa della combustione in peso %.

Campione	Peso del campione	Peso delle ceneri	Resa delle ceneri
Scansano	37,3 g	0,94 g	2,52%
Cerreto	23,9 g	0,69 g	2,89%
Pianbarucci	-	-	-
Pellets di vite	11 g	0,25 g	2,27%

Tabella 8: Pesi dei campioni ricevuti e delle ceneri ottenute dopo la combustione in muffola

Il primo dato significativo, che si evince dalla tabella 8, è la rispondenza della percentuale in peso delle ceneri al decreto legislativo 152/2006, che pone come valore limite il 4%.

3.3 Analisi XRF

Al fine di facilitare l'interpretazione dei dati derivanti dalla presente analisi, si rende necessaria una premessa di natura tecnica riguardante i valori riportati di seguito.

L'analisi XRF è servita, nell'ambito del progetto MODERNO, per la determinazione degli elementi che potevano rappresentare un potenziale pericolo per l'uomo e l'ambiente. Tali elementi si trovano in concentrazioni inferiori, rispetto a quelle degli elementi che costituiscono la gran parte della matrice cellulosica in analisi; quest'ultimi sono carbonio, ossigeno, idrogeno ed azoto.

Alcuni di questi elementi non sono identificati attraverso XRF o meglio vengono eliminati di proposito a causa della loro presenza nella camera d'analisi (ossigeno, idrogeno ed azoto), mentre il carbonio pur essendo visibile, viene anch'esso eliminato dalla procedura d'indagine.

La scelta di eliminare questi elementi è funzionale all'ottimizzazione dell'analisi, la quale altrimenti non fornirebbe risultati accurati per quanto concerne gli elementi presenti in concentrazioni inferiori, i cui segnali sarebbero appunto disturbati da quelli macroscopici degli elementi maggioritari.

La procedura appena descritta è applicata da quasi tutti coloro che impiegano l'XRD sulle ceneri da biomassa.

Leggendo quindi i dati nelle successive tabelle ed in particolare il loro raffronto con quelli derivanti da altri studi, si deve tener presente che essi sono paragonabili proprio perché ottenuti con la stessa metodologia e con le stesse procedure.

La premessa è servita perché, analizzando le tabelle si può notare come le analisi sugli elementi d'interesse producono valori la cui somma porta al 100%, ma ovviamente nelle ceneri non ci sono solo questi elementi, ma anche quelli eliminati di proposito (C, O, H, N). La stessa caratteristica contraddistingue ovviamente anche le tabelle relative agli studi sopra riportati.

A compendio di quanto appena descritto si aggiunge che di norma gli elementi mancanti sono calcolati con altre tecniche, come si evince dalle tabelle 1 e 3.

I campioni di ceneri sono quindi stati sottoposti ad analisi, mediante fluorescenza a raggi X.

Il primo passo ovviamente è stato quello eliminare l'interferenza del porta campioni, il quale essendo in titanio potrebbe generare una falsa presenza di metalli nello spettro delle ceneri.

La figura 4 mostra lo spettro XRF relativo alla finestra in titanio, utilizzata appunto per effettuare le analisi sui campioni di cenere; lo spettro della finestra rappresenta quindi quello che in gergo si definisce il bianco dell'analisi.

La tabella 9 riporta invece i risultati dell'analisi semi-quantitativa, condotta sempre sulla finestra in titanio; i risultati sono espressi in % in massa del singolo elemento.

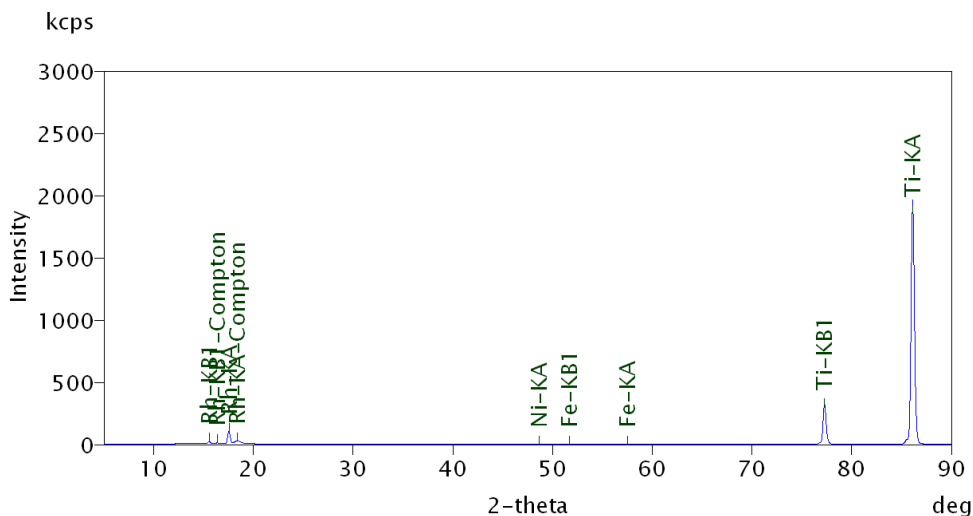


Figura 4: Spettro XRF della finestra di Titanio usata come portacampioni (bianco)

Component	Result	Unit	Det. limit	El. line	Intensity	w/o normal
Na	0.0213	mass%	0.00908	Na-KA	0.0622	0.0225
Mg	0.0028	mass%	0.00459	Mg-KA	0.0321	0.0029
Al	0.0092	mass%	0.00180	Al-KA	0.3375	0.0097
Si	0.0115	mass%	0.00094	Si-KA	0.4899	0.0121
P	0.0009	mass%	0.00047	P-KA	0.1101	0.0010
S	0.0123	mass%	0.00037	S-KA	1.4184	0.0130
Cl	0.0043	mass%	0.00147	Cl-KA	0.1290	0.0045
Ca	0.0062	mass%	0.00219	Ca-KA	0.8544	0.0065
Ti	99.8165	mass%	0.04767	Ti-KA	1931.5260	105.0027
Fe	0.1046	mass%	0.00534	Fe-KA	2.9114	0.1100
Ni	0.0104	mass%	0.00381	Ni-KA	0.5083	0.0109

Tabella 9: Analisi semi-quantitativa della finestra di Titanio usata come porta-campioni (bianco)

I dati appena descritti sono stati quindi impostati come “fondo” e sono state avviate le analisi sui substrati d’interesse.

A seguito di quanto riportato in precedenza, si ricorda che anche carbonio, ossigeno, idrogeno ed azoto non compariranno negli spettri, in quanto volutamente soppressi.

Si ricorda infine che i campioni sottoposti ad analisi sono stati 4:

1. Scansano
2. Cerreto
3. Pianbarucci
4. Pellets Vite

3.3.1 Campione “Scansano”

La figura 5 mostra lo spettro XRF del campione denominato Scansano, la tabella 10 mostra invece i risultati dell'analisi semi-quantitativa; i risultati sono espressi in % in massa del singolo elemento.

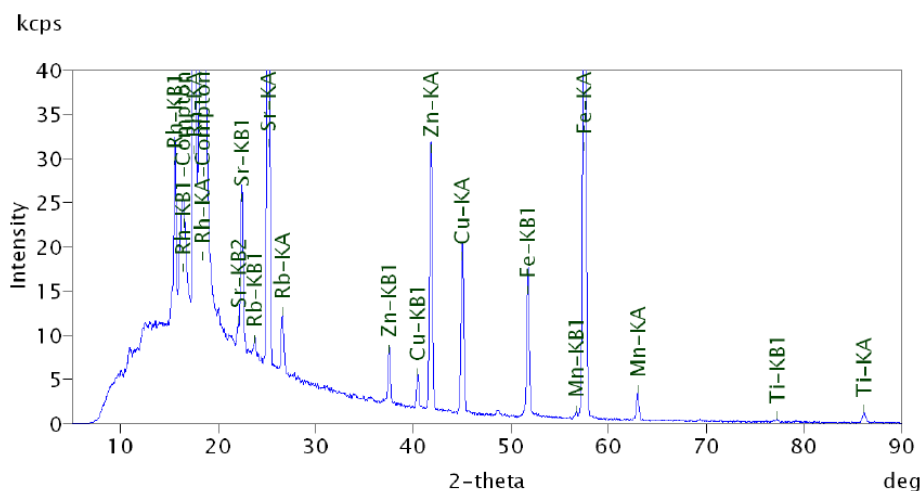


Figura 5: Spettro XRF del campione denominato “Scansano”

Component	Result	Unit	Det. limit	El. line	Intensity	w/o normal
Mg	1.2304	mass%	0.00752	Mg-KA	9.4793	0.7109
Al	0.4883	mass%	0.00275	Al-KA	11.6319	0.2822
Si	1.8761	mass%	0.00386	Si-KA	50.5124	1.0840
P	3.2194	mass%	0.00332	P-KA	229.5132	1.8602
S	1.2699	mass%	0.00229	S-KA	78.6624	0.7338
Cl	0.0095	mass%	0.00678	Cl-KA	0.1446	0.0055
K	17.0766	mass%	0.00922	K-KA	949.8215	9.8669
Ca	68.5288	mass%	0.01537	Ca-KA	1903.9419	39.5962
Ti	0.3267	mass%	0.02345	Ti-KA	1.1622	0.1888
Mn	0.2458	mass%	0.01176	Mn-KA	3.1315	0.1420
Fe	4.2964	mass%	0.01061	Fe-KA	85.3139	2.4825
Cu	0.4647	mass%	0.00678	Cu-KA	19.4122	0.2685
Zn	0.5364	mass%	0.00582	Zn-KA	30.1495	0.3100
Rb	0.0409	mass%	0.00397	Rb-KA	6.5574	0.0237
Sr	0.3900	mass%	0.00370	Sr-KA	70.8709	0.2253

Tabella 10: Analisi semi-quantitativa del campione denominato “Scansano”

I risultati indicano che gli elementi più abbondanti sono i metalli alcalini ed alcalino terrosi, seguiti da ferro e fosforo; si rileva inoltre la presenza di zolfo e, sorprendentemente, una bassissima concentrazione di silicio.

I dati indicano però anche la presenza di rame, alluminio e manganese in concentrazioni che, in alcuni casi, sono molto al di sopra rispetto alla media delle ceneri prodotte in sperimentazioni analoghe alla presente.

Un elemento che risulta di particolare interesse è sicuramente il rame, in quanto può essere al contempo un pericolo ed una fonte di guadagno.

La percentuale di Cu è circa lo 0,5% ed è possibile effettuare un calcolo per stimare la quantità di rame, espressa in ppm, presente sui campioni di potatura Scansano:

Cu:

$0,46 : 100 = x : 0,94 \rightarrow \mathbf{4,3 \text{ mg di rame nelle ceneri}}$

$4,3 : 0,94 = x : 1000 \rightarrow \mathbf{4574 \text{ ppm di rame nelle ceneri}}$

$4,3 : 37,3 = x : 1000 \rightarrow \mathbf{115 \text{ ppm di rame nel campione iniziale di potatura di vite}}$

Prima di commentare il dato appena riportato, è necessario ricordare che le analisi in oggetto sono in grado di determinare gli elementi chimici presenti, ma non di risalire alla forma in cui essi si trovavano originariamente sul substrato sotto indagine. Tale considerazione è fondamentale per comprendere, sia la pericolosità di una specie chimica, sia la metodologia per un eventuale recupero.

Le quantità di rame rilevate sono decisamente più alte rispetto a quelle che di norma si trovano nelle ceneri di vite (30-100 ppm) quindi, se da un lato esisterebbe l'opportunità di recuperare questo prezioso metallo, dall'altra le ceneri in oggetto sono da valutare/maneggiare con una certa cautela.

Le concentrazioni di alluminio e manganese portano a considerazioni simili a quelle fatte per il rame, in particolare per quanto concerne l'impatto che le ceneri potrebbero avere sull'utente finale.

Valutare l'esatta provenienza dei suddetti metalli è difficile, in particolare per quanto riguarda alluminio e manganese, mentre per il rame si può ipotizzare che derivi dai trattamenti tipici di conservazione/protezione della pianta.

3.3.2 Campione “Cerreto”

La figura 6 mostra lo spettro XRF del campione denominato Cerreto, la tabella 11 mostra invece i risultati dell'analisi semi-quantitativa; i risultati sono espressi in % massa del singolo elemento.

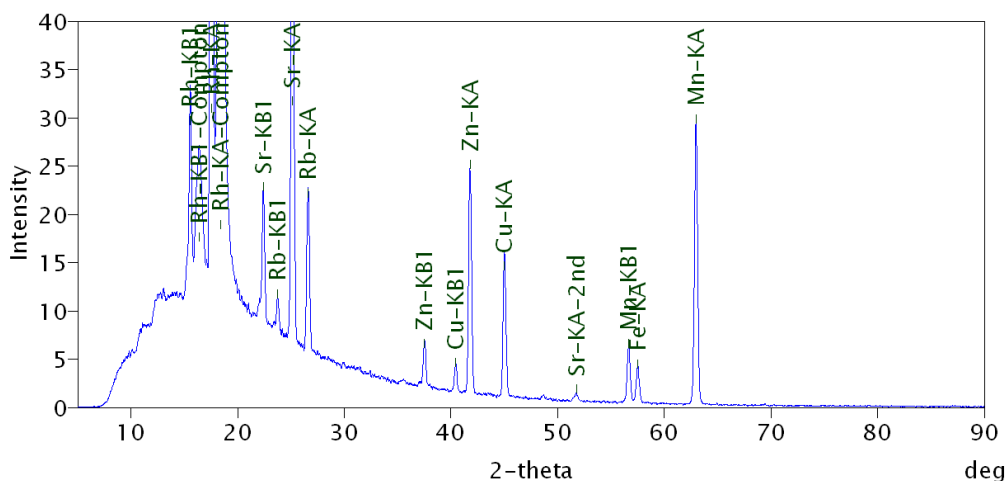


Figura 6: Spettro XRF del campione denominato “Cerreto”

Component	Result	Unit	Det. limit	El. line	Intensity	w/o normal
Na	0.0000	mass%	0.01567	Na-KA	0.0336	0.0000
Mg	0.7992	mass%	0.00707	Mg-KA	5.5370	0.4026
Al	0.0354	mass%	0.00195	Al-KA	0.7673	0.0178
Si	0.1533	mass%	0.00246	Si-KA	3.8202	0.0772
P	1.8421	mass%	0.00262	P-KA	126.6218	0.9280
S	1.2198	mass%	0.00258	S-KA	74.7750	0.6145
Cl	0.0489	mass%	0.00734	Cl-KA	0.7299	0.0246
K	36.5234	mass%	0.01428	K-KA	1694.5865	18.3994
Ca	55.1196	mass%	0.01805	Ca-KA	1019.4444	27.7676
Mn	2.6535	mass%	0.01413	Mn-KA	29.2065	1.3368
Fe	0.2177	mass%	0.01151	Fe-KA	3.8465	0.1097
Cu	0.4023	mass%	0.00735	Cu-KA	14.9682	0.2027
Zn	0.4620	mass%	0.00619	Zn-KA	23.1441	0.2327
Rb	0.1185	mass%	0.00437	Rb-KA	16.8907	0.0597
Sr	0.4043	mass%	0.00409	Sr-KA	65.8851	0.2037

Tabella 11: Analisi semi-quantitativa del campione denominato “Cerreto”

I risultati indicano che gli elementi più abbondanti, come per il campione precedente (Scansano), sono i metalli alcalini ed alcalino terrosi, seguiti in percentuale da fosforo, zolfo e manganese; si rileva inoltre la presenza di rame e zinco e di nuovo una bassissima concentrazione di silicio.

Le concentrazioni di rame, zinco e manganese sono al di sopra rispetto alla media delle ceneri prodotte in sperimentazioni analoghe alla presente.

La percentuale di Cu è circa lo 0,4% ed è possibile effettuare un calcolo per stimare la quantità di rame, espressa in ppm, presente sui campioni di potatura Cerreto:

Cu:

$$0,40 : 100 = x : 0,69 \rightarrow \mathbf{2,8 \text{ mg di rame nelle ceneri}}$$

$$2,8 : 0,69 = x : 1000 \rightarrow \mathbf{4057 \text{ ppm di rame nelle ceneri}}$$

$$2,8 : 23,9 = x : 1000 \rightarrow \mathbf{115,5 \text{ ppm di rame nel campione iniziale di potatura di vite}}$$

Le quantità di rame rilevate nelle ceneri sono decisamente più alte rispetto a quelle che di norma si possono trovare in letteratura (30-100 ppm), quindi siamo di nuovo a considerare, sia l'opportunità di recuperare questo prezioso metallo, sia di porvi attenzione in fase di movimentazione delle ceneri.

La concentrazione di zinco non è particolarmente preoccupante, inoltre si deve tener conto che la forma più diffusa nella matrice in analisi è l'ossido di zinco, composto che è classificato come additivo alimentare. L'ossido di zinco è pericoloso se ne vengono respirati i fumi, ma data la destinazione d'uso della biomassa, tale rischio non sussiste.

Il manganese invece è addirittura più concentrato rispetto al campione Scansano, circa un 2,6% in peso rispetto al precedente 0,25%. Il manganese è un elemento da valutare con molta attenzione in quanto è in grado di

aggreddire il sistema nervoso, respiratorio e l'apparato riproduttivo. Ovviamente l'aggressività dell'elemento dipende dalla forma in cui esso si trova, forma che con le analisi in oggetto non siamo in grado di identificare.

3.3.3 Campione “Pianbarucci”

La figura 7 mostra lo spettro XRF del campione denominato Pianbarucci, la tabella 12 mostra invece i risultati dell'analisi semi-quantitativa sul medesimo campione; i risultati sono espressi in % massa del singolo elemento.

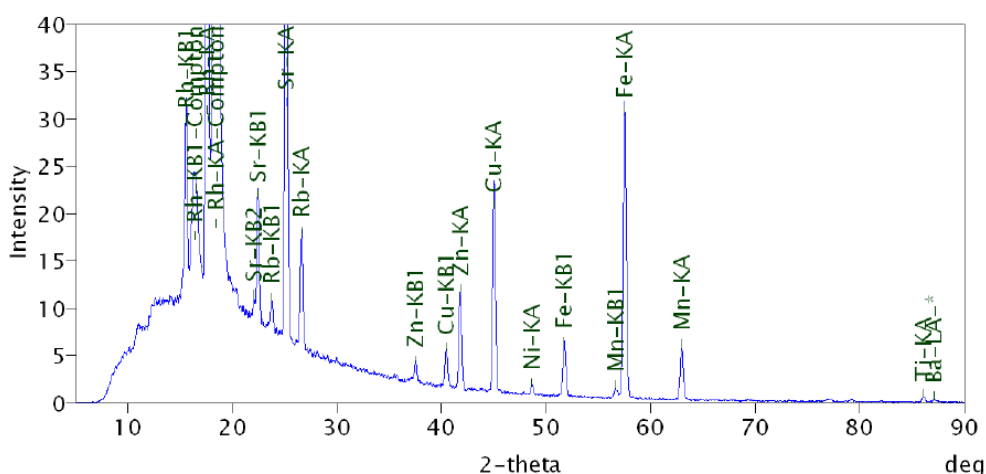


Figura 7: Spettro XRF del campione denominato “Pianbarucci”

Component	Result	Unit	Det. limit	El. line	Intensity	w/o normal
Mg	0.5113	mass%	0.00696	Mg-KA	3.5555	0.2586
Al	0.2943	mass%	0.00233	Al-KA	6.4336	0.1489
Si	1.3959	mass%	0.00362	Si-KA	34.7597	0.7061
P	2.0845	mass%	0.00289	P-KA	139.1805	1.0544
S	0.8238	mass%	0.00263	S-KA	48.9426	0.4167
Cl	0.0319	mass%	0.00766	Cl-KA	0.4660	0.0161
K	31.1155	mass%	0.01304	K-KA	1470.7790	15.7391
Ca	59.9515	mass%	0.01822	Ca-KA	1190.6513	30.3251
Ti	0.1744	mass%	0.02683	Ti-KA	0.5330	0.0882
Mn	0.5085	mass%	0.01299	Mn-KA	5.5952	0.2572
Fe	1.8240	mass%	0.00974	Fe-KA	31.3844	0.9226
Ni	0.0293	mass%	0.00850	Ni-KA	0.8691	0.0148
Cu	0.5939	mass%	0.00774	Cu-KA	22.1482	0.3004
Zn	0.2028	mass%	0.00595	Zn-KA	10.2104	0.1026
Rb	0.0892	mass%	0.00428	Rb-KA	12.7587	0.0451
Sr	0.3691	mass%	0.00407	Sr-KA	60.3748	0.1867

Tabella 12: Analisi semi-quantitativa del campione denominato “Pianbarucci”

I risultati indicano nuovamente che gli elementi più abbondanti sono i metalli alcalini ed alcalino terrosi, seguiti in percentuale da fosforo e ferro. L'alluminio torna a crescere di un ordine di grandezza, mentre il manganese diminuisce di un ordine di grandezza, tornando così ai valori riscontrati per il campione Scansano. Il silicio torna attorno al 1,3%, ma rimane comunque ad un valore di molto al di sotto rispetto a quello che comunemente si trova nelle ceneri da vite.

In questo caso non è stato purtroppo possibile calcolare il valore in ppm del rame in modo esatto; ma da una stima approssimativa risultano circa 6000 ppm di rame nelle ceneri e 150 ppm di rame sul campione tal quale.

Le quantità di rame risultano quindi, analogamente a quanto già evidenziato sui campioni scansano e Cerreto, elevate rispetto a quelle che di norma si possono trovare in letteratura (30-100 ppm).

La concentrazione di zinco è la più bassa riscontrata e quindi trascurabile in termini di eco e bio-compatibilità.

Il manganese, presente con una concentrazione circa dello 0,5%, è maggiore rispetto a Scansano, ma inferiore rispetto a Cerreto; il valore invita comunque alla prudenza in fase di manipolazione delle ceneri.

3.3.4 Pellets Vite

I pellets ottenuti da biomassa da vite non stati analizzati mediante XRF perché la quantità sottoposta a trattamento termico, ha generato una quantità di ceneri insufficiente per la metodica impiegata.

3.4 Analisi SEM/EDAX

Le analisi in microscopia elettronica sono state condotte su diversi punti dello stesso campione, sia per quanto concerne l'aspetto di caratterizzazione morfologica, sia per quello che ha riguardato l'analisi chimica elementare, effettuata tramite sonda EDAX. Le figure e le tabelle riportate di seguito mostrano alcuni fra i risultati più significativi dell'intera sperimentazione a cui sono stati sottoposti i 4 campioni selezionati

3.4.1 Campione “Scansano”

La figura 8 riporta l'immagine delle ceneri ottenute dalla combustione del campione “Scansano”, a 200 ingrandimenti.

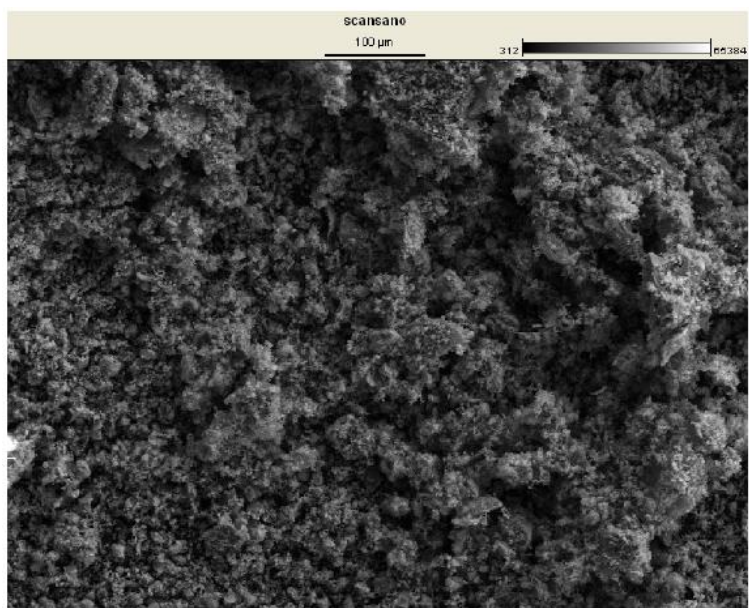


Figura 8: Ceneri del campione denominato “Scansano”, visione a 200 ingrandimenti.

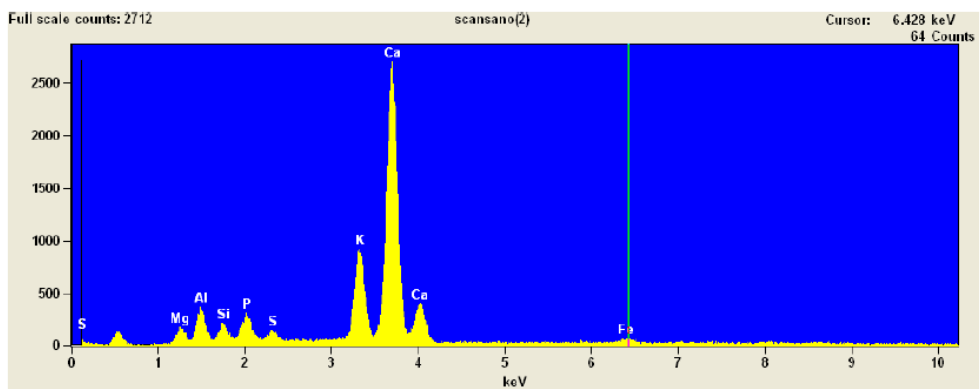


Figura 9: Spettro EDAX del campione denominato “Scansano” nel primo punto.

La figura 9 mostra lo spettro EDAX relativo all'analisi composizionale semi-quantitativa standardless effettuata sul campione in due punti diversi e successivamente si trovano, la relativa tabella riassuntiva 13 che riporta la composizione % in peso degli elementi espressi come ossidi e la tabella riassuntiva 14 che mostra la % in peso degli elementi non espressi come ossidi.

Elemento	Mg	Si	P	S	K	Al	Ca	Fe
% Peso	4.96+/- 0.10	2.68+/- 0.06	3.60+/- 0.05	1.22+/- 0.03	10.34+/- 0.08	1.44+/- 0.05	38.03+/- 0.18	1.16+/- 0.05

Tabella 13: Analisi composizionale del campione denominato "Scansano" nel primo punto, concentrazioni degli elementi espresse come ossidi.

Elemento	Mg	Si	P	S	K	Al	Ca	Fe
% Peso	5.66+/- 0.10	4.03+/- 0.10	5.31+/- 0.16	1.97+/- 0.07	14.65+/- 0.15	8.77+/- 0.16	58.11+/- 0.33	1.51+/- 0.10

Tabella 124: Analisi composizionale del campione denominato "Scansano" nel primo punto, concentrazioni degli elementi.

Le tabelle 15 e 16 riportano i risultati dell'analisi condotta, sempre sul campione Scansano, ma in un'altra zona, diversa dalla precedente.

L'obiettivo è stato quello di verificare l'omogeneità del campione e correlarla alla metodologia in uso, così da poter dare una valutazione migliore sulle reali caratteristiche del sub-strato.

È evidente che l'analisi in punti diversi porterà a valori diversi, data la micro-eterogeneità del campione in analisi e l'elevata sensibilità ed accuratezza della tecnica impiegata.

Elemento	Mg	Si	P	S	K	Ca	Fe
% Peso	5.24+/- 0.13	2.10+/- 0.06	3.57+/- 0.07	1.17+/- 0.04	11.79+/-0.10	43.03+/-0.17	0.93+/- 0.06

Tabella 15: Analisi composizionale del campione denominato "Scansano" nel secondo punto, concentrazioni degli elementi espresse come ossidi.

Elemento	Mg	Si	P	S	K	Ca	Fe
% Peso	5.59+/-0.17	2.15+/-0.10	4.39+/-0.09	1.30+/-0.06	17.25+/- 0.15	67.73+/- 0.35	1.58+/-0.10

Tabella 13: Analisi composizionale del campione denominato "Scansano" nel secondo punto, concentrazioni degli elementi.

La figura 10 mostra invece lo spettro SEM relativo ai dati riportati nelle suddette tabelle.

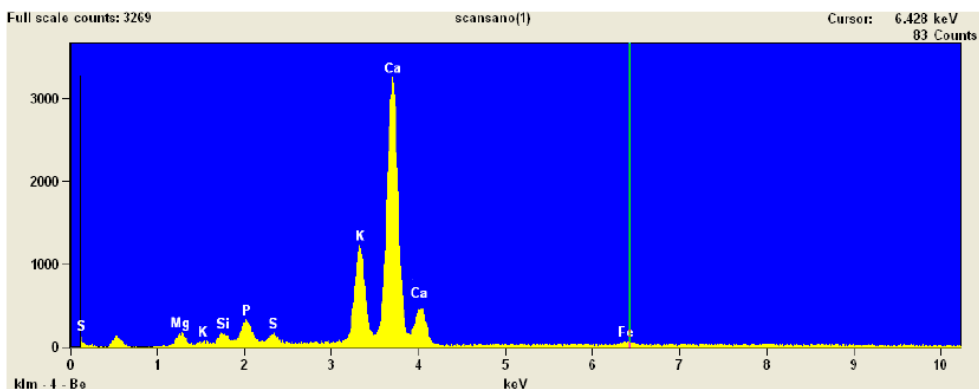


Figura 10: Spettro EDAX del campione denominato “Scansano” nel secondo punto

I risultati emersi dall’analisi SEM-EDAX del campione Scansano sono estremamente in linea con quelli prodotti dall’analisi XRF.

Gli elementi più abbondanti risultano essere gli alcalino ed alcalino terrosi, seguiti da silicio, fosforo, zolfo e ferro.

Le concentrazioni ottenute con le due tecniche analitiche differiscono di pochi punti e tale differenza scaturisce da:

1. differente sensibilità dei due strumenti
2. eterogeneità del campione
3. errori strumentali e di pesata

E’ comunque da rilevare come in alcuni casi le concentrazioni siano pressoché identiche; questo dato è molto importante perché valida indirettamente le concentrazioni di quegli elementi che sono stati identificati solo attraverso l’XRF.

Tutti i metalli presenti in concentrazioni attorno allo 0,5 % in peso non sono stati “visti” dal SEM, in quanto la loro concentrazione è troppo vicina alla soglia di detectabilità dello strumento. La loro assenza è comunque una conferma dell’ordine di grandezza con cui essi sono presenti nelle ceneri prodotte dalla biomassa da vite.

La presenza di alluminio, riscontrata solamente nel primo punto analizzato, è forse da imputarsi al segnale del portacampione su cui è stata posizionata la polvere ed è quindi da considerarsi non d’interesse ai fini dell’analisi. La comparsa del segnale è da addebitarsi al fatto che, pur facendo un bianco sul porta campioni, può accadere che ci siano zone dello stesso a concentrazioni più elevate rispetto a quelle su cui è stato creato il fondo che rimangono scoperte. Una conferma a quanto appena detto viene da alcune prove preliminari effettuate con porta campioni in ottone, dove l’alluminio non è

mai comparso, questo tipo di porta campione è stato ovviamente eliminato a causa della presenza del rame nell'ottone.

Il condizionale rimane però d'obbligo, perché le analisi XRF hanno evidenziato la presenza di alluminio in concentrazione attorno allo 0,5%, quindi non è da escludere che a causa dell'elevata eterogeneità del campione, in alcuni punti siano presenti concentrazioni maggiori di alluminio.

La tecnica, come previsto, non è stata in grado di rilevare la presenza di rame, in quanto presente in concentrazione al di sotto del limite di rilevabilità; la concentrazione dell'elemento si attesta infatti attorno allo 0.5%, come visto in XRF.

I dati SEM evidenziano nuovamente come le ceneri "Scansano" possiedano alcune caratteristiche molto simili alle ceneri documentate in tutto il mondo. In tal senso le concentrazioni di metalli alcalino ed alcalino terrosi sono particolarmente emblematiche. Si conferma però anche una netta differenza per quanto concerne la concentrazione di silicio, che continua a risultare molto bassa.

3.4.2 Campione "Cerreto"

La figura 11 mostra l'immagine delle ceneri ottenute dalla combustione del campione "Cerreto" a 100 ingrandimenti.

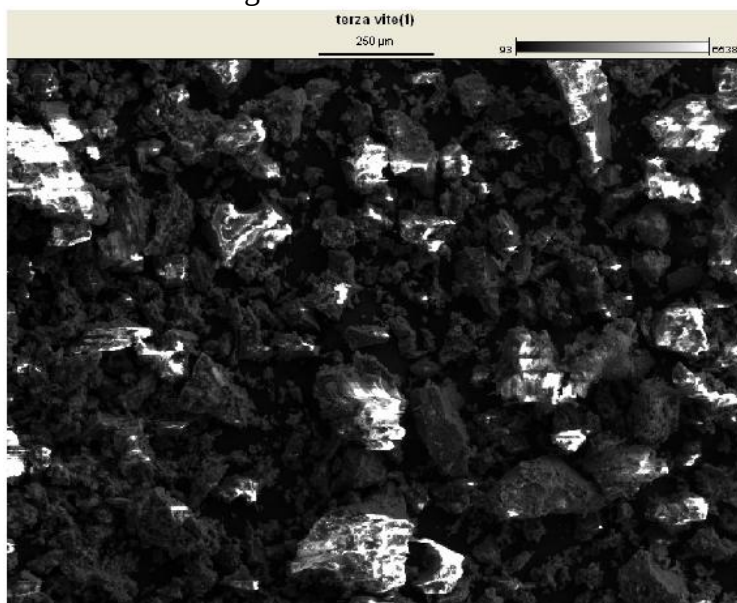


Figura 11: Ceneri del campione denominato "Cerreto", visione a 100 ingrandimenti.

La cenere ottenuta dalla combustione del campione “Cerreto” risulta caratterizzata da un particolato di dimensioni maggiori rispetto a quanto osservato per la cenere denominata “Scansano”.

Si possono infatti notare della grandi “pepite” di dimensioni attorno ai 250 micron, che non erano invece presenti nel campione Scansano, dove il particolato si attesta attorno a valori di poche decine di micron.

Si possono inoltre notare alcune zone bianco ottico, il colore scaturisce da un accumulo di elettroni secondari ed è indice di un materiale poco elettricamente conduttivo.

La figura 12 riporta invece lo spettro EDAX relativo all'analisi composizionale semi-quantitativa

standardless effettuata sul campione in due punti diversi e successivamente le relative tabelle riassuntive che mostrano la composizione % in peso degli elementi espressi come ossidi e la composizione % in peso degli elementi non espressi come ossidi.

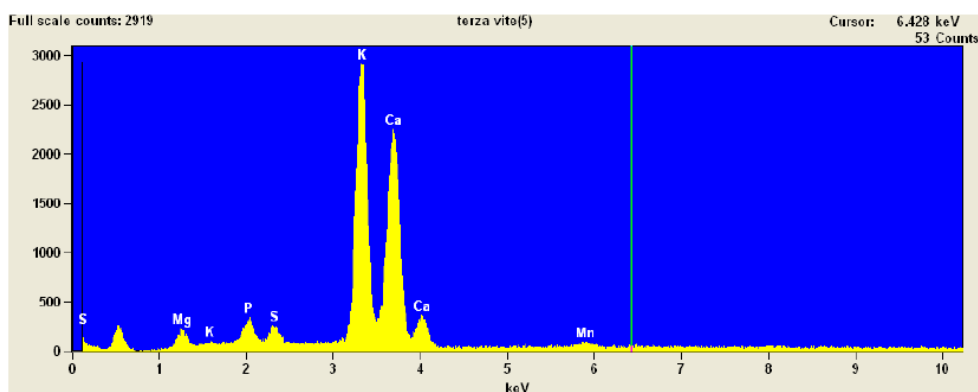


Figura 12: Spettro EDAX del campione denominato “Cerreto” nel primo punto.

Elemento	Mg	Mn	P	S	K	Ca
% Peso	6.29+/-0.12	1.14+/-0.06	3.13+/-0.05	1.87+/-0.04	27.37+/-0.14	30.94+/-0.18

Tabella 14: Analisi composizionale del campione denominato "Cerreto" nel primo punto, concentrazioni degli elementi espresse come ossidi.

Elemento	Mg	Mn	P	S	K	Ca
% Peso	7.09+/-0.19	2.17+/-0.13	3.37+/-0.09	1.86+/-0.07	38.81+/-0.24	46.71+/-0.34

Tabella 15: Analisi composizionale del campione denominato "Cerreto" nel primo punto, concentrazioni degli elementi.

Le tabelle 19 e 20, riportano l'analisi effettuata nuovamente sul campione "Cerreto", ma in un punto diverso dal precedente.

Elemento	Mg	Mn	P	S	K	Ca
% Peso	6.10+/-0.12	1.13+/-0.07	2.80+/-0.05	1.78+/-0.05	27.51+/-0.15	31.76+/-0.19

Tabella 16: Analisi composizionale del campione denominato "Cerreto" nel secondo punto, concentrazioni degli elementi espresse come ossidi.

Elemento	Mg	Mn	P	S	K	Ca
% Peso	6.99+/-0.15	1.65+/-0.10	3.52+/-0.07	2.10+/-0.06	37.73+/-0.21	48.02+/-0.29

Tabella20: Analisi composizionale del campione denominato "Cerreto" nel secondo punto, concentrazioni degli elementi.

La figura 13 riporta lo spettro EDAX da cui sono stati ricavati i dati relativi alle tabelle 19 e 20.

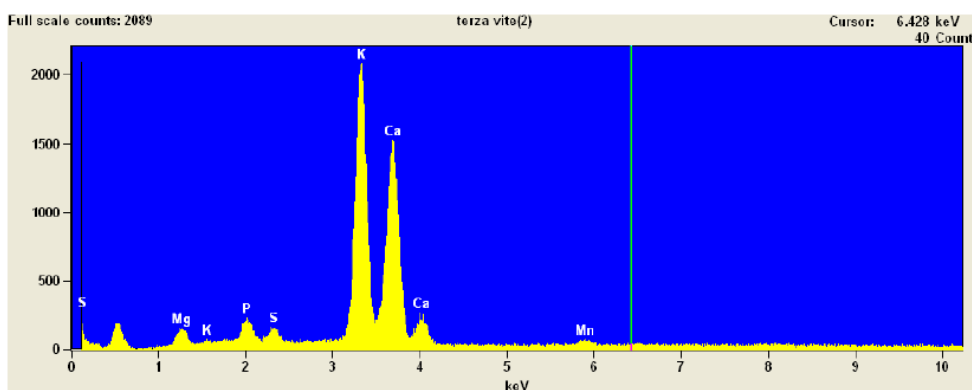


Figura 13: Spettro EDAX del campione denominato "Cerreto" nel secondo punto.

I dati emersi dall'indagine SEM-EDAX del campione "Cerreto" forniscono, analogamente a quanto visto in precedenza, molte conferme sui risultati ottenuti mediante XRF.

Gli elementi più abbondanti sono infatti i metalli alcalino e ed alcalino terrosi, in particolare calcio e potassio. Il campione denota anche la presenza di fosforo, zolfo, magnesio e manganese; quest'ultimo, essendo presente in concentrazioni al di sopra dello 0,5%, diventa estremamente visibile anche in analisi EDAX.

L'incongruenza maggiore si rileva per quanto inerisce il magnesio, che risulta un ordine di grandezza maggiore in EDAX rispetto all'analisi XRF.

Il dato è, con tutta probabilità, spiegabile attraverso l'estrema eterogeneità che caratterizza le ceneri provenienti da biomassa.

I campioni sono stati in realtà sottoposti ad un processo di omogeneizzazione, ma si è trattato di un passaggio sommario; sarebbe, infatti, stato necessario ottenere un campione di circa 100 kg di cenere e sottoporlo ad agitazione meccanica per 72 ore. È evidente che tale processo non era pensabile nell'ambito del presente studio.

Il valore del magnesio, oltretutto, non è determinante ai fini della valutazione della pericolosità del substrato in analisi.

Il dato più significativo riguarda invece il manganese, che essendo presente in concentrazioni attorno al 2%, può rappresentare un effettivo pericolo durante la fase di manipolazione delle ceneri.

Il rame non è stato individuato in quanto presente in concentrazioni al di sotto della soglia di rilevabilità.

3.4.3 Campione “Pianbarucci”

La figura 14 mostra l'immagine delle ceneri ottenute dalla combustione del campione “Pianbarucci”, a 100 ingrandimenti.

Seguono in successione, lo spettro EDAX relativo all'analisi composizionale semi-quantitativa standardless effettuata sul campione in due punti diversi, la tabella riassuntiva 21 che mostra la composizione % in peso degli elementi espressi come ossidi nel primo punto in analisi e la tabella riassuntiva 22 che mostra la % in peso degli elementi non espressi come ossidi nel primo punto in analisi. Si riportano poi la tabella 23 con i risultati dell'analisi effettuata sempre sul campione “Pianbarucci”, ma in un punto diverso rispetto al precedente e lo spettro EDAX relativo all'analisi composizionale semi-quantitativa standardless, i cui dati sono appunto riportati nella tabella 23.

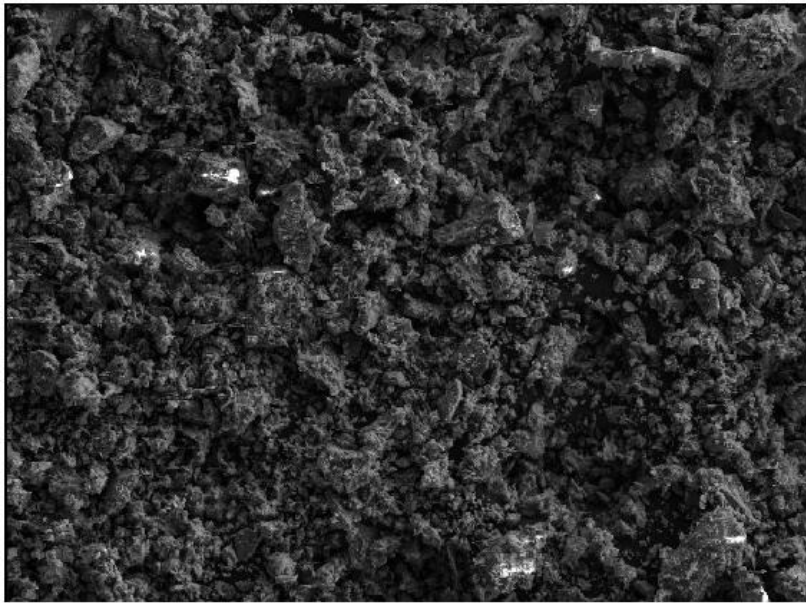


Figura 14: Ceneri del campione denominato “Pianbarucci”, visione a 100 ingrandimenti.

Le ceneri generate dalla combustione della biomassa da vite, “Pianbarucci”, presentano caratteristiche morfologiche intermedie fra i campioni “Scansano” e “Cerreto”.

La granulometria è infatti, più grande rispetto a Scansano, ma non si raggiunge le dimensioni delle “pepites” osservate nel campione Cerreto.

Le zone caratterizzate da un colore bianco ottico sono regioni del campione dove si è verificato un accumulo di elettroni secondari, causato da una ridotta conducibilità elettrica della zona interessata.

Il dato, di per sé, può risultare rilevante come conferma della presenza sia di ossidi, sia di elementi metallici meno conduttivi.

Si ricorda che tutti i campioni sono stati trattati termicamente con la stessa procedura.

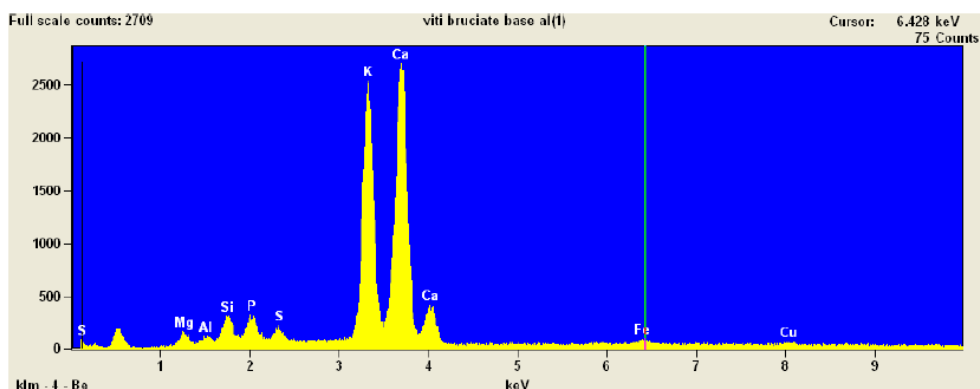


Figura 15: Spettro EDAX del campione denominato “Pianbarucci” nel primo punto.

Element	Mg	P	Al	Si	S	Fe	K	Ca	Cu
o									
% Peso	3.79+/- 0.10	3.09+/- 0.06	1.65+/- 0.06	3.38+/- 0.06	1.19+/- 0.04	0.58+/- 0.05	21.17+/ -0.13	33.22+/- 0.19	0.27+/- 0.06

Tabella 21: Analisi composizionale del campione denominato "Pianbarucci" nel primo punto, concentrazioni degli elementi espresse come ossidi.

Element	Mg	P	Al	Si	S	Fe	K	Ca	Cu
o									
% Peso	3.93+/- 0.13	3.78+/- 0.06	1.43+/- 0.08	3.92+/- 0.09	1.33+/- 0.06	1.00+/- 0.09	30.54+/ -0.19	53.28+/- 0.30	0.49+/- 0.10

Tabella 22: Analisi composizionale del campione denominato "Pianbarucci" nel primo punto, concentrazioni degli elementi.

Element	Mg	P	Al	Si	S	Fe	K	Ca	Cu
o									
% Peso	3.63+/- 0.09	2.87+/- 0.05	1.57+/- 0.06	3.51+/- 0.06	1.30+/- 0.04	0.80+/- 0.06	21.58+/ -0.13	32.95+/- 0.19	0.38+/- 0.06

Tabella 17: Analisi composizionale del campione denominato "Pianbarucci" nel secondo punto, concentrazioni degli elementi espresse come ossidi.

I dati evidenziano la presenza degli elementi ricorrenti, ma anche di alluminio e rame. Il segnale dell'Al è da imputarsi presumibilmente al segnale del portacampione su cui è stata posta la polvere e di cui abbiamo già dato spiegazione in precedenza. Si deve però anche tener presente, analogamente a quanto visto per lo “Scansano”, che l'XRF ha rilevato la presenza di alluminio, quindi è possibile che l'elemento sia semplicemente distribuito in modo molto eterogeneo.

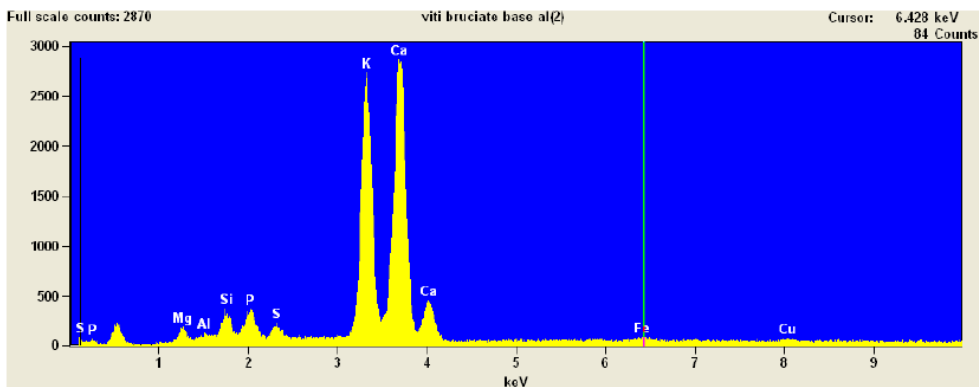


Figura 16: Spettro EDAX del campione denominato “Pianbarucci” nel secondo punto.

L’analisi dei valori ottenuti per il campione “Pianbarucci”, indica la consueta presenza di metalli alcalino ed alcalino terrosi, in particolare potassio e calcio; le concentrazioni risultano pressoché identiche a quelle rilevate in analisi XRF.

Permane l’incongruenza sul valore del magnesio fra SEM-EDAX e XRF, da addebitarsi, come già descritto in precedenza, all’estrema eterogeneità del campione e forse anche alla differente capacità dell’elemento, di distribuirsi nella matrice in analisi.

Compaiono i segnali di silicio e ferro, in virtù di una concentrazione al di sopra della soglia di rilevabilità della sonda EDAX. Il valore del ferro è in linea con quello dell’XRF, mentre il silicio rimane nello stesso ordine di grandezza, ma di alcuni punti percentuali più grande.

Si torna a ribadire che l’entità degli scarti percentuali rilevati tra le due diverse tecniche di analisi sono tali da poter essere addebitati all’eterogeneità del campione, agli errori strumentali e di pesata ed alla differente sensibilità di SEM-EDAX ed XRF.

Il rame risulta visibile per la prima volta mediante sonda EDAX, a causa di una concentrazione che si attesta attorno allo 0,6 %-0,7 % in peso.

Il manganese torna infine su concentrazioni simili a quelle rilevate sul campione “Scansano” (circa 0,5%) e pari ad un quinto di quanto rilevato nel campione “Cerreto”

Il campione “Pianbarucci” genera complessivamente delle ceneri abbastanza pulite; gli unici elementi cui eventualmente si dovrà porre attenzione sono rame e manganese.

Le concentrazioni dei metalli rilevate, non possono essere comunque l’unico dato da impiegare nella valutazione della pericolosità delle ceneri, sarà infatti necessario investigare l’aspetto composizionale così da determinare quali

siano i composti chimici presenti. Quanto appena riportato è strettamente correlato alla differente pericolosità che uno stesso elemento chimico può avere e a seconda della composto che va a formare.

Nel caso specifico, molti ossidi sono sicuramente meno pericolosi rispetto all'elemento metallico in stato d'ossidazione zero che li compone.

3.4.4 Pellets Vite

La decisione di analizzare dei pellets realizzati con scarti provenienti dalla potatura delle viti, ha avuto lo scopo di confrontare i dati relativi ai tre scarti, con quelli derivanti da un prodotto già commercializzato.

L'analisi XRF sui pellets da vite non sono state condotte a causa della scarsità di ceneri prodotte, quindi i dati SEM-EDAX sono l'unico termine di paragone offerto dalla presente sperimentazione.

Le figure 17 e 18 mostrano l'immagine delle ceneri ottenute dalla combustione dei Pellets di vite.



Figura 17: Ceneri del campione “Pellets di vite”, visione a 20 ingrandimenti.

L'immagine a 20 ingrandimenti fa già capire che le ceneri risultano morfologicamente molto simili a quelle ottenute dalla combustione dei tre campioni del progetto MODERNO.



Figura 18: Ceneri del campione “Pellets di vite”, visione a 200 ingrandimenti.

La figura 18 mostra come la cenere dei pellets di vite sia molto più simile ai campioni “Scansano “ e “Pianbarucci” piuttosto che al “Cerreto”.

Morfologicamente non si evidenzia un particolato di dimensioni rilevanti, né tanto meno zone a bassa conduttività.

La figura 19 riporta lo spettro EDAX relativo all'analisi composizionale semi-quantitativa

standardless effettuata sul campione nel primo punto selezionato e la relativa tabella riassuntiva 24 che mostra la composizione % in peso degli elementi espressi come ossidi e la tabella riassuntiva 25 che mostra la % in peso degli elementi non espressi come ossidi.

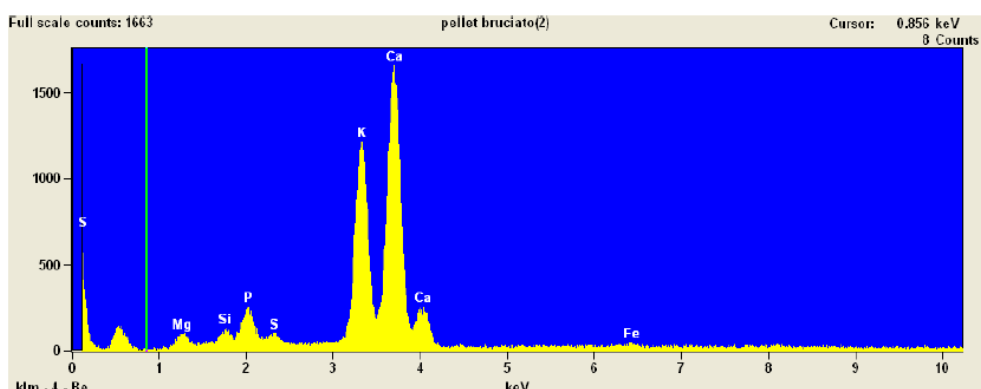


Figura 19: Spettro EDAX del campione denominato “Pellets di vite” nel primo punto.

Elemento	Mg	Si	P	S	K	Ca	Fe
% Peso	4.80+/-0.13	2.32+/-0.07	4.20+/-0.08	1.27+/-0.05	19.25+/-0.15	35.81+/-0.23	0.58+/-0.06

Tabella 184: Analisi composizionale del campione denominato "Pellets di vite" nel primo punto, concentrazioni degli elementi espresse come ossidi.

Elemento	Mg	Si	P	S	K	Ca	Fe
% Peso	5.54+/-0.17	2.77+/-0.09	5.55+/-0.11	1.65+/-0.07	27.49+/-0.21	55.91+/-0.35	1.09+/-0.10

Tabella 19: Analisi composizionale del campione denominato "Pellets di vite" nel primo punto, concentrazioni degli elementi.

La figura 20 riporta lo spettro EDAX relativo all'analisi composizionale semi-quantitativa

standardless effettuata sul campione nel secondo punto selezionato e la relativa tabella riassuntiva 26 che mostra la composizione % in peso degli elementi espressi come ossidi e la tabella riassuntiva 27 che mostra la % in peso degli elementi non espressi come ossidi.

Elemento	Mg	Si	P	S	K	Ca	Fe
% Peso	5.21+/-0.12	2.58+/-0.06	4.45+/-0.07	1.35+/-0.04	18.36+/-0.13	35.29+/-0.20	0.54+/-0.06

Tabella 20: Analisi composizionale del campione denominato "Pellets di vite" nel secondo punto, concentrazioni degli elementi espresse come ossidi.

Elemento	Mg	Si	P	S	K	Ca	Fe
% Peso	5.57+/-0.16	2.85+/-0.09	5.73+/-0.10	1.56+/-0.06	26.84+/-0.19	56.55+/-0.32	0.90+/-0.08

Tabella 27: Analisi composizionale del campione denominato "Pellets di vite" nel secondo punto, concentrazioni degli elementi.

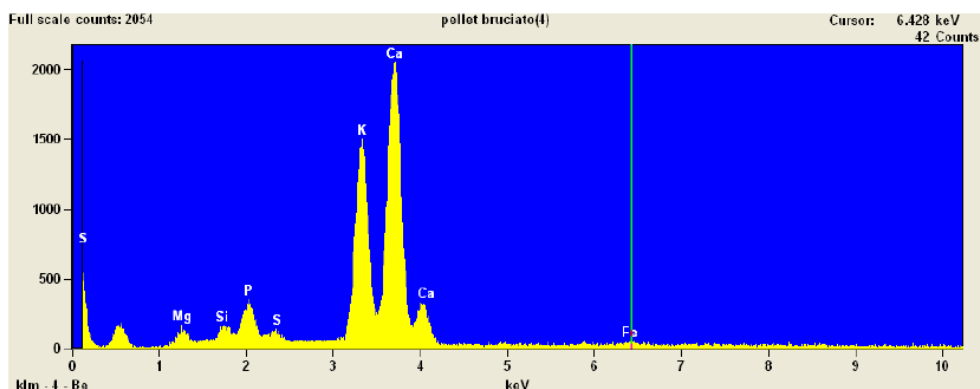


Figura 20: Spettro EDAX del campione denominato “Pellets di vite” nel secondo punto.

I dati emersi dall’analisi EDAX delle ceneri di pellets di vite indicano che il profilo chimico composizionale è quasi identico a quello riscontrato su tutti gli altri campioni (Scansano, Cerreto, Pianbarucci).

Gli elementi più abbondanti sono i metalli alcalino ed alcalino terrosi, nello specifico calcio e potassio, seguono fosforo, zolfo e ferro.

Le concentrazioni di magnesio sono simili a quelle viste per gli altri campioni sottoposti ad EDAX, ma non concordano con quanto osservato in XRF.

Il silicio si trova in quantità basse, e paragonabili a quelle degli altri campioni analizzati.

I pellets non denotano la presenza di rame e manganese, anche se la mancanza di dati XRF non dà certezze in tal senso.

Il confronto fra i dati relativi ai pellets, con quelli dei campioni “Scansano”, Cerreto e “Pianbarucci”, indica che quest’ultimi risultano conformi a prodotti già esistenti sul mercato.

4 Conclusioni

La sperimentazione condotta sui quattro campioni selezionati nell'ambito del progetto MODERNO (Scansano, Cerreto, Pianbarucci e Pellets vite) ha fornito numerose informazioni circa:

1. Le metodiche analitiche più idonee alla valutazione delle caratteristiche di eco e bio-compatibilità delle ceneri prodotte dalla combustione della biomassa.
2. Le caratteristiche morfologiche e composizionali dei campioni investigati.
3. La pericolosità delle ceneri prodotte dai campioni sottoposti ad indagine.

È inoltre emersa la necessità, in futuro, di svolgere analisi su quantità maggiori di campione, al fine di evitare gli effetti generati dell'eterogeneità della matrice.

4.1 Metodologie

Il primo aspetto rilevante riguarda l'impossibilità di analizzare i campioni di potatura tal quali tramite SEM/EDAX. I campioni di legno ancora integro, infatti, si sono rivelati scarsamente conduttivi anche dopo essere stati sottoposti a metallizzazione o grafitizzazione preventiva e la mancanza di conduttività inficia completamente l'analisi in microscopia elettronica.

La natura organica dei substrati ha inoltre generato un altro problema, infatti, i campioni vanno incontro a degradazione per interazione con il fascio elettronico prodotto dalla SEM, soprattutto durante la fase di analisi con sonda EDAX.

La stessa impossibilità di utilizzo sussiste anche per quanto riguarda l'impiego dell'XRF, tale tecnica infatti necessita di concentrazioni chimiche per unità di superficie molto al di sopra di quelle che si trovano sui campioni tal quali.

Le osservazioni di natura analitica sono in linea con quanto riportato in letteratura, dove per l'analisi dei campioni tal quali, il più delle volte, si ricorre all'utilizzo di analisi ICP-AES o ICP-MS (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy o Inductively coupled plasma mass spectrometry); oppure si procede all'incenerimento dei campioni per poi analizzarli con le stesse apparecchiature impiegate nel progetto MODERNO. L'utilizzo di tecniche ICP, ovviamente, ha due grandi limiti ossia, richiede tempi lunghi per la digestione del campione e non è attendibile nella misura di elementi chimici presenti in concentrazioni elevate. Se si prende in

considerazione la tipologia dei campioni prescelti, si evince che entrambi i limiti appena evidenziati, avrebbero condizionato drasticamente i risultati del progetto MODERNO.

La soluzione adottata, cioè la combustione dei campioni, ha reso quindi possibile effettuare sia le analisi morfologiche, sia quelle composizionali tramite SEM/EDAX, senza dover ricorrere ad ulteriori trattamenti delle ceneri così ottenute (metallizzazione, grafitizzazione etc.). La procedura ha inoltre consentito la concentrazione di eventuali inquinanti i cui ossidi non siano volatili (come i metalli di interesse). Su alcuni campioni non è stato comunque possibile determinare la presenza di inquinanti metallici di interesse come il rame mediante SEM-EDAX, data la bassa concentrazione degli stessi nel campione di partenza, che è appunto al di sotto dei limiti di rilevazione della tecnica.

L'impiego di ceneri come substrato in analisi ha inoltre consentito di abbinare al SEM-EDAX la tecnica XRF che ha così fornito i dati composizionali semiquantitativi mancanti.

L'impiego dell'XRF presuppone al contempo l'accortezza di utilizzare come portacampioni un materiale che non contenga i metalli da ricercare e l'utilizzo di una quantità di ceneri di attorno a 0.5 g.

4.2 Morfologia

Le analisi morfologiche hanno evidenziato una differente granulometria delle ceneri fra i vari campioni, come riportato in tabella 28.

Campione	Granulometria	Zone poco conduttive
Scansano	Fine	Assenti
Cerreto	Grossa	Presenti
Pianbarucci	Media	Scarsamente presenti
Pellets vite	Fine	Assenti

Tabella 21: Caratteristiche morfologiche delle ceneri analizzate

Le caratteristiche conformazionali del particolato, rappresentano un'indicazione molto utile in funzione della manipolazione cui si deve sottoporre le ceneri in fase di pulizia e smaltimento.

Un particolato fine può essere più difficile da gestire, in quanto è più facilmente disperdibile in aria e conseguentemente inalabile dall'operatore.

Le zone poco conduttive, invece, non forniscono informazioni correlabili direttamente all'impatto sull'uomo e sull'ambiente, tuttavia un particolato poco conduttivo sarà probabilmente caratterizzato da molti ossidi o

comunque da sostanze non in grado di attivare facilmente meccanismi di scambio elettronici e quindi più inerti.

4.3 Caratteristiche chimiche

Le analisi chimiche elementari hanno evidenziato complessivamente una composizione delle ceneri abbastanza simile a quelle descritte in letteratura. Gli elementi predominanti su tutti i campioni sono i metalli alcalino ed alcalino terrosi, nello specifico calcio, potassio e magnesio. Questi metalli non sono da considerarsi pericolosi così come gran parte dei composti che possono generare.

4.3.1 Silicio

Il silicio è presente in tutti i casi in concentrazioni comprese nell'intervallo 1% - 5%, facendo così rientrare la biomassa analizzata in una nicchia caratterizzata, appunto, da basse concentrazioni di tale elemento.

Il risultato è molto interessante in ottica bio-eco compatibilità, dato che spesso il silicio presente nelle ceneri si trova sotto forma di silicati, e le basse concentrazioni sono garanzia di basso impatto sull'uomo.

Alcuni silicati sono infatti estremamente pericolosi, basti pensare all'amianto, tant'è che numerosi lavori in letteratura riportano studi XRD per l'identificazione delle strutture a base di silicio presenti nelle ceneri.

Il fatto quindi che siano presenti valori di concentrazione bassi e la contemporanea assenza di elementi tipici dei silicati più pericolosi, rende le ceneri abbastanza sicure in relazione alla presenza di silicio.

4.3.2 Rame

Il rame è stato individuato in tutti i campioni, in un range di concentrazioni 0,4% - 0,7%, intervallo che corrisponde ad alcune migliaia di ppm (parti per milione, mg/kg).

Una concentrazione in rame di questo tipo pone due questioni, una di sicurezza ed una inerente il possibile recupero del metallo.

Il problema sicurezza è dovuto alla pericolosità di alcuni composti del rame, in particolare i sali impiegati come antibatterici ed antimicotici nella produzione di frutta e verdura. Questi Sali possono rimanere sulla parte legnosa ed essere potenzialmente pericolosi, ma allo stato attuale non è possibile fare altre considerazioni, dato che le analisi svolte non sono in grado di identificare il composto sotto cui si trova il rame nei residui di combustione. Ci sono poi altri composti a base di rame che, in virtù della loro

volatilità, ne favoriscono l'assorbimento da parte dell'individuo esposto; le conseguenze, in genere, sono irritazione delle vie respiratorie e del tratto intestinale.

Ulteriori valutazioni sull'impatto del rame contenuto nelle ceneri generate dalla combustione, potranno però essere fatte solo dopo la realizzazione di ulteriori analisi.

La possibilità di recuperare rame metallico dalle ceneri, potrebbe e dovrebbe essere investigata in maniera più approfondita, visto che le quantità in gioco sono tali da indurre a pensare che il processo possa essere redditizio. Si tratterebbe di recuperare le ceneri, attaccarle mediante soluzioni acide e successivamente, se necessario, pulire le soluzioni ottenute impiegando resine a scambio ionico o sistemi di estrazione liquido-liquido.

Il prodotto finale sarebbe una soluzione di rame che, ad esempio, potrebbe essere utilizzata per ottenere i vari solfati usati proprio per la cura delle viti (vedere paragrafo successivo).

Alcuni fra i restanti elementi, quali fosforo, zolfo, zinco e ferro sono presenti in concentrazioni tipiche dei sub-strati in analisi e risultano del tutto innocui per l'uomo e l'ambiente.

4.3.3 Alluminio

L'alluminio è stato individuato con certezza mediante XRF, nei campioni "Scansano" e "Pianbarucci"; le concentrazioni sono attorno allo 0,5% in peso.

L'elemento può essere più o meno pericoloso a seconda delle forme in cui si trova e la sua presenza deve quindi essere valutata accuratamente.

L'alluminio infatti è una neurotossina e può aggredire in diversi modi gli organismi viventi, sia piante che animali; ad esempio è in grado di favorire l'osteopenia.

Le concentrazioni rilevate sono anomale per il substrato in analisi, ma non è possibile fare una correlazione immediata con la pericolosità. Si deve, infatti, tener presente la forma in cui esso è presente e quali sollecitazioni fisiche e/o chimiche possono determinarne l'attivazione. I sali di alluminio solubili, ad esempio, sono pericolosi (TWA 2 mg/mc), ma devono essere appunto solubilizzati da una qualche matrice liquida ed in quantità rilevanti. Quindi la movimentazione di ceneri, contenenti i suddetti sali, non dovrebbe rappresentare un pericolo per l'operatore, mentre il loro smaltimento richiederebbe una certa attenzione, onde evitare danni all'ambiente. I sali, infatti, qualora dovessero solubilizzarsi potrebbero immettere nell'ambiente

grandi quantità di alluminio in forma ionica, che è notoriamente dannoso per la vegetazione.

La provenienza delle quantità rilevate di alluminio è di difficile individuazione, e in conseguenza anche della saltuarietà con cui è stato individuato dalla SEM-EDAX sarebbe necessario approfondire le analisi inerenti questo elemento.

È infatti fondamentale verificare se quanto osservato non dipenda dall'estrema eterogeneità del campione analizzato.

4.3.4 Manganese

Un discorso a parte deve essere fatto per il manganese, presente nei campioni Scansano e Pianbarucci in una percentuale rispettivamente di 0,25% e 0,51% e nel campione Cerreto in concentrazione del 2,6%.

Il manganese, in alcune sue forme, è da considerarsi pericoloso, basta pensare che esiste il manganismo, malattia derivante appunto dell'intossicazione da manganese.

Il manganese è inoltre capace di influenzare le funzioni del fegato, il sistema nervoso e la fertilità.

Ovviamente, come già evidenziato in precedenza, è necessario conoscere la forma in cui il metallo si trova all'interno della matrice in analisi, in questo caso ceneri, dato che non tutte le forme in cui il manganese si può trovare sono pericolose.

Ciò premesso, le concentrazioni rilevate, in particolar modo quelle relative al campione "Cerreto", invitano alla cautela.

È pur vero che, se ad esempio si osservano le linee guida dei valori ammessi in aria, diventa prioritario capire se il manganese contenuto nelle ceneri può essere massivamente disperso in aria o meno, durante le fasi di manipolazione delle ceneri stesse. Nel caso in cui non si verifichi dispersione, anche se la cenere contiene grandi concentrazioni di manganese, questo non rappresenta un pericolo.

Il manganese contenuto nelle ceneri, infatti, non è assorbibile in alcun altro modo all'infuori dell'inalazione.

La presenza del manganese sui campioni tal quali potrebbe avere diverse origini, ma la più plausibile è il trattamento a base di sali di manganese, tipicamente impiegati in viticoltura.

La sperimentazione ha quindi portato alle seguenti considerazioni circa i campioni analizzati:

- Tutti i campioni sottoposti ad analisi possiedono le caratteristiche richieste dal d.lgs 152/2006.

- Tutti i campioni contengono alcuni elementi chimici quali rame e manganese che, in scienza e coscienza, comportano la necessità di una certa cautela nella movimentazione delle ceneri in fase di pulizia/smaltimento.
- Il campione “Scansano” è risultato il più idoneo ad essere trasformato in cippato per caldaie; esso infatti presenta basse concentrazioni dei metalli più pericolosi (manganese e rame). Si consiglia comunque di approfondire le analisi per individuare le forme in cui i due metalli si trovano nelle ceneri.
- Il campione “Cerreto” è risultato il meno adatto ad essere trasformato in cippato a causa della concentrazione di manganese rilevata.
- Il campione “Pianbarucci” potrebbe essere idoneo a divenire cippato, ma la concentrazione del rame è più elevata rispetto al campione Scansano. Qualora, attraverso opportune analisi, si arrivasse alla conclusione che la forma con cui è presente il rame non è pericolosa, il campione sarebbe sicuramente il più adatto per effettuare un successivo recupero del rame dalle ceneri.

4.3.5 Recupero del rame

L'ipotesi di recuperare il rame dalle ceneri di combustione è stata proposta fin dall'inizio del progetto MODERNO e le concentrazioni di rame rilevate, hanno confermato le potenzialità di questa soluzione.

Il rame è un metallo impiegato nei più disparati settori industriali ed il cui costo è costantemente in ascesa; negli ultimi anni ad esempio l'industria orafa ha cercato di sostituirlo nelle leghe in cui è utilizzato con materiali più economici quali ferro e/o zinco.

Questo ha determinato una sempre più crescente attenzione alle quantità impiegate nelle produzioni ed alle potenzialità di recupero offerte dai materiali esausti che lo contengono.

Il rame è un metallo facilmente riciclabile ed in tal senso secondo solo a ferro ed alluminio e lo si può recuperare da qualunque matrice in cui esso sia disperso; se ne comprende molto bene le potenzialità di recupero se si pensa che alcuni studi hanno stimato che l'80% del rame estratto negli ultimi 200 anni è ancora in uso.

Il rame può inoltre essere recuperato riuscendo ad ottenere un prodotto finale con diversi gradi di purezza, anche i più elevati ed in diverse forme quali soluzioni o materiali solidi.

Il rame ottenuto dai campioni prescelti per il progetto MODERNO si trova nelle ceneri di combustione ed il suo riciclaggio prevederebbe almeno due fasi:

1. Recupero delle ceneri di combustione delle caldaie dall'utilizzatore di cippato.
2. Trattamento delle ceneri per il recupero del rame e produzione di un semilavorato o di un prodotto pronto all'uso.

La filiera di recupero del rame dovrebbe essere di facile costruzione, si tratterebbe infatti di creare dei punti di raccolta o un sistema di ritiro a domicilio.

Il trattamento delle ceneri è invece un problema più complesso, che può presentare diverse soluzioni a diversa complessità.

Come prima cosa è necessario portare in soluzione il rame presente nelle ceneri, questo può essere fatto attraverso una forma di attacco chimico (ad esempio attacco acido), ma si deve fare attenzione a quali altri elementi vengono attaccati, al fine di evitare la creazione di contaminanti del rame che ne complicherebbero la successiva estrazione e purificazione.

Si evince quindi subito che la forma di attacco messa a punto su una certa tipologia di ceneri, potrebbe non essere idonea laddove la composizione chimica delle stesse dovesse cambiare drasticamente.

La necessità di realizzare un attacco chimico implica inoltre la realizzazione di apposite vasche dove poter trattare grandi quantità di ceneri e di un sistema di movimentazione/agitazione della massa di liquido.

Una volta portato il rame in soluzione, possibilmente come Cu^{2+} , è necessario separarlo da tutti gli altri elementi chimici, passati anch'essi in soluzione e successivamente concentrarlo.

La separazione/purificazione può essere fatta in vari modi, ma le concentrazioni in gioco farebbero propendere in particolare per due:

1. Estrazione mediante resina a scambio ionico
2. Estrazione con tecniche liquido-liquido

L'estrazione mediante resine a scambio ionico è già ampiamente utilizzata nel settore della galvanica, proprio per l'eliminazione dai bagni di trattamento del rame proveniente dai manufatti in ottone.

La tecnica consiste nel far passare il liquido contenente lo ione rame da separare, all'interno di una colonna riempita con una resina a scambio ionico. La resina è in grado, in virtù della sua affinità chimica verso lo ione d'interesse, di catturare quest'ultimo rilasciando nella soluzione un altro elemento chimico in forma ionica. Una volta fatta passare tutta la soluzione la colonna, che risulta in questa fase "caricata" con l'elemento d'interesse, è sottoposta ad un ulteriore trattamento/passaggio con una soluzione specifica

in grado di rimuovere dalla stessa lo ione catturato. Si ottiene così una soluzione ad elevata concentrazione di rame.

Le principali problematiche inerenti le soluzioni finali, riguardano però le eventuali impurezze che hanno seguito il rame, la resina infatti pur essendo affine allo ione d'interesse, mostra anche un'affinità per gli elementi chimici simili. Ad esempio, nel caso del rame, qualora ci sia del ferro nella soluzione, inevitabilmente le soluzioni finali saranno contaminate da quest'ultimo.

La valutazione dell'influenza di determinati contaminanti potrà però essere fatta, solo una volta stabilita la destinazione d'uso delle soluzioni di rame prodotte. È infatti possibile che determinati contaminanti siano ininfluenti nel caso di alcuni processi di trasformazione, mentre siano estremamente inficanti in altri.

La cernita della resina più idonea ad eseguire il processo di separazione/purificazione, potrà quindi essere fatta sulla base, sia delle impurezze presenti, identificabili con le tecniche descritte in precedenza, sia in base al prodotto in cui si vuole convertite la soluzione di rame riciclato.

Le resine commerciali adatte alla purificazione del rame sono numerose e si differenziano per:

- I gruppi chelanti in grado di catturare il rame rilasciando un altro catione.
- Le condizioni di utilizzo, intese come dimensioni della colonna, concentrazione massima di rame caricabile, liquidi necessari per l'eluizione.

Esistono numerosi prodotti commerciali mediante i quali è possibile realizzare il processo appena descritto, citiamo ad esempio le resine della famiglia Lewatit create dalla Bayer o la Dowex M 4195; ma in tutti i casi è indispensabile una fase preliminare di ottimizzazione.

L'estrazione liquido-liquido si differenzia dal processo appena descritto in quanto prescinde dall'uso di resine e soprattutto dall'impiego di colonne in cui alloggiare quest'ultime. Un altro innegabile vantaggio delle tecniche di estrazione liquido-liquido è rappresentato dalla loro scarsa diffusione che le rende estremamente brevettabili.

La metodologia in oggetto, riferita alla casistica del progetto MODERNO, consta di tre passaggi:

1. Attacco chimico delle ceneri al fine di portare in soluzione il rame
2. Estrazione del rame dalla soluzione acquosa mediante una soluzione organica contenente un chelante specifico per il rame
3. Stripping della soluzione organica per il recupero del rame ad elevata purezza

L'attacco chimico iniziale serve per portare il rame contenuto nelle ceneri ad una forma più semplice da recuperare. Analogamente a quanto descritto in precedenza l'attacco agisce anche su molti degli altri metalli, presenti assieme al rame nel substrato attaccato, e determina una contaminazione che in alcuni casi può compromettere l'impiego del rame recuperato.

Lo step 2 ha quindi lo scopo di separare quanto più possibile il rame, da tutti gli altri elementi che lo hanno "seguito" durante l'attacco chimico. Il passaggio si basa sull'impiego di un chelante specifico per il rame, in grado di legare quest'ultimo e di farlo passare dalla fase acquosa in cui si trova, a quella organica in cui il chelante stesso è stato inizialmente stabilizzato. La concomitante presenza del chelante e del solvente organico determina una prima fortissima selezione del rame rispetto a tutti gli altri elementi. L'ambiente organico in cui il metallo si trova è però poco idoneo a successive lavorazioni, sia a causa della pericolosità dei solventi organici, sia perché questi sono di più difficile gestione (evaporano più facilmente, sono infiammabili, etc.).

Lo step 3 ha quindi lo scopo di portare nuovamente il rame in soluzione acquosa e ridurre ulteriormente la contaminazione da parte degli elementi estratti assieme al rame dalla soluzione organica.

Il passaggio è definito "stripping" e consiste nel mettere la soluzione organica a contatto con una soluzione acquosa, le cui caratteristiche chimiche facilitano il rilascio del rame nella stessa da parte del chelante.

Il prodotto finale è una soluzione di rame ad elevata purezza e concentrazione, pronta per essere impiegata.

L'estrazione liquido-liquido presenta alcuni innegabili vantaggi rispetto alla purificazione mediante colonna, di cui il più evidente è l'assenza appunto delle colonne di separazione che spesso richiedono molto spazio. Si evidenzia inoltre che la purificazione mediante resine a scambio ionico è un processo lento e che in alcuni casi richiede la presenza di un impianto di pompaggio per portare i tempi di lavorazione a valori compatibili con i processi industriali.

L'estrazione liquido-liquido ha però il grosso svantaggio di impiegare un solvente organico, che consente di realizzare un impianto più semplice dal punto di vista ingegneristico, ma che rappresenta una complicazione in termini di sicurezza degli operatori e dell'ambiente.

Una possibile famiglia di chelanti, adatti alla realizzazione del processo appena descritto, è quella delle LIX, prodotte dalla Cognis USA, fra cui citiamo ad esempio la LIX 860N-1 e LIX 84-I.

I due chelanti appena riportati, sono impiegati ad oggi nell'industria mineraria proprio per l'estrazione massiva del rame e la successiva purificazione.

A prescindere dal metodo di recupero impiegato, l'ottenimento di soluzioni di rame ad elevata purezza e concentrazione, consentirebbe poi di innescare un meccanismo virtuoso in cui il materiale ottenuto può essere venduto a settori industriali che ne fanno uso.

Un'altra opzione è rappresentata dalla possibilità di impiegare direttamente le soluzioni di rame, per ottenere i prodotti tipicamente impiegati per il trattamento delle viti, che contengono appunto questo metallo (sali di rame).

5 Sviluppi futuri

Si riportano di seguito alcune indicazioni su potenziali sviluppi futuri che consentirebbero di eliminare i dubbi che ancora permangono dopo la prima fase di sperimentazione e al contempo di validare su scala macroscopica i risultati ottenuti.

1. Realizzazione di una seconda sperimentazione di verifica sulle stesse zone geografiche, aumentando la quantità di materiale investigata
2. Realizzazione di un'indagine mediante XRD (X-ray Diffraction) per l'identificazione delle fasi minerali presenti nelle ceneri d'interesse
3. Valutazione dei composti di rame presenti nelle ceneri
4. Valutazione dei composti di manganese presenti nelle ceneri
5. Indagine approfondita per l'identificazione dell'alluminio
6. Ampliamento dell'indagine ad altre zone del territorio di riferimento
7. Analisi di campioni statisticamente più rappresentativi del territorio
8. Determinazione di rame e manganese in aria a seguito della movimentazione delle ceneri
9. Studio delle dimensioni del particolato presente nelle ceneri
10. Realizzazione di alcune prove preliminari di recupero del rame, mediante resine a scambio ionico e tecniche di estrazione liquido-liquido