

**ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITA' DI BOLOGNA**

SCUOLA DI SCIENZE

Corso di laurea Magistrale in Analisi e Gestione dell'Ambiente

Titolo della tesi

**Caratterizzazione della frazione insolubile in acqua, ottenuta
dalla pirolisi di biomassa lignocellulosica**

Tesi di laurea in: Biocarburanti e Bioraffinerie

Relatore

Prof. Cristian Torri

Correlatori

Prof.ssa Chiara Samorì
Dott.ssa Laura Mazzocchetti
(Unibo – chimica industriale)

Presentata da

Chiara Gualandi

Anno accademico: 2017/18

Sessione III

Sommario

Premessa	4
1 Introduzione	8
1.1 Cos'è la lignina pirolitica.....	9
1.2 Sintesi e purificazione della LP	10
1.3 Analisi chimica	10
1.4 Scopo dello studio	21
2 Materiali e metodi	22
2.1 Estrazione del bio-olio	22
2.2 Raccolta LP.....	26
2.3 TLC	28
2.4 SPE.....	28
2.5 Sililazione	29
2.6 TGA.....	31
2.7 Solubilità	31
2.8 SEC.....	31
3 Risultati e discussione	33
3.1 Pirolisi	33
3.2 Analisi del Gas	39
3.3 Solubilità	45
3.4 TLC e SPE	48
3.5 GC/MS	49
3.6 TGA.....	55
3.7 SEC.....	61
3.8 Elaborazione dati	65
4 Conclusioni	67
Appendice.....	68
Bibliografia.....	77
Sitologia	83

Premessa

La biomassa lignocellulosica è la forma più accessibile e rinnovabile di carbonio (rispetto alla CO₂) (Lanzafame *et al.*, 2014; Lucia *et al.*, 2006) e la materia prima più logica per biocarburanti, prodotti chimici e materiali. (Luterbacher *et al.*, 2014)

Essa è costituita da tre componenti principali: cellulosa, che costituisce il 30-50% della biomassa, emicellulosa, che ne forma un 20-35%, e lignina, rappresentante del 15-30% della biomassa. (Upton *et al.*, 2015)

La lignina è un eteropolimero reticolato amorfo a base aromatica responsabile del trasporto dell'acqua (Dorrestijn *et al.*, 2000) e dell'integrità strutturale delle cellule vegetali (Wikipedia). Essa è costituita da tre monomeri fenilpropanolici (monolignoli) legati da legami carbonio-carbonio ed etere. Questi sono: alcol p-cumarilico, alcool conifilico, alcol sinapilico (Figura 1 e 2); secondo le specie vegetali, il rapporto dei monomeri cambia, così come il tipo di legami prevalenti nei polimeri. (Dorrestijn *et al.*, 2000)

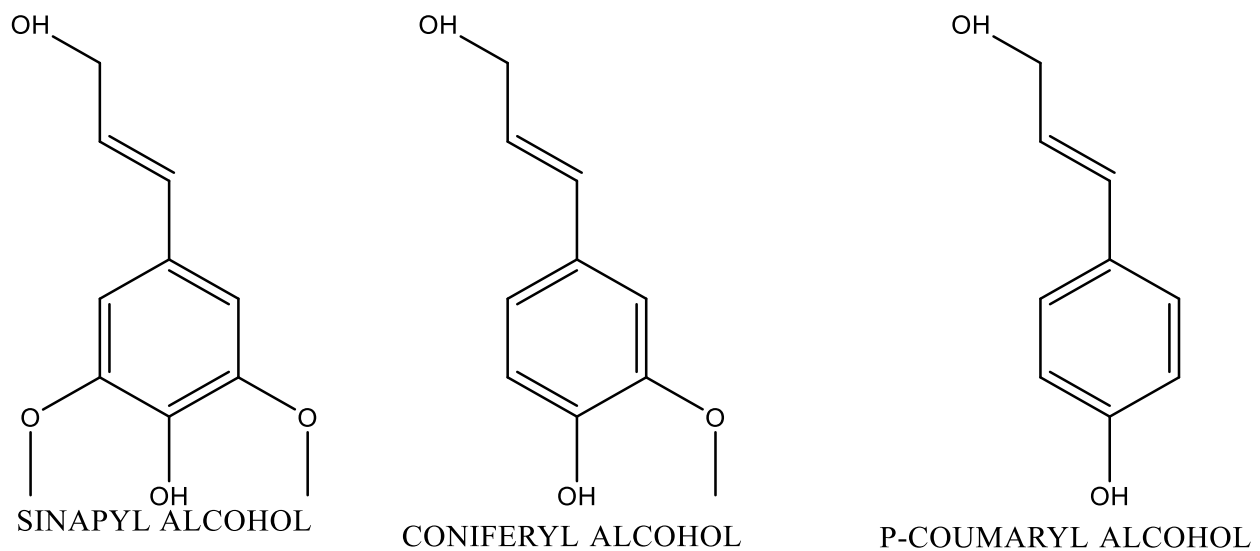
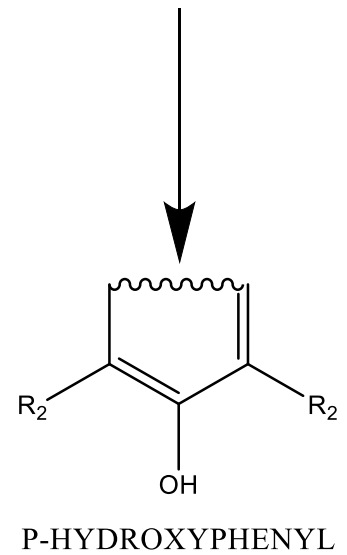
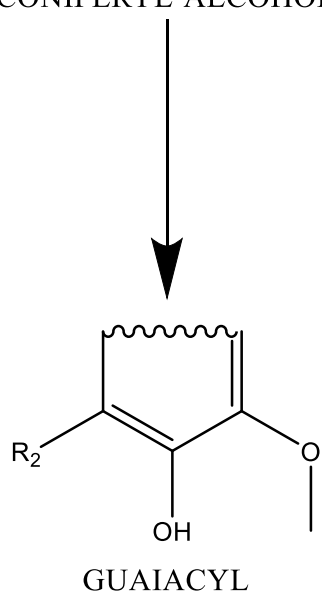
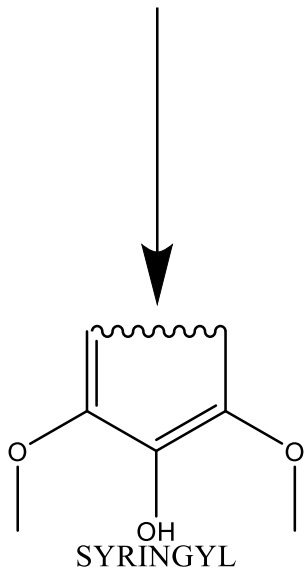
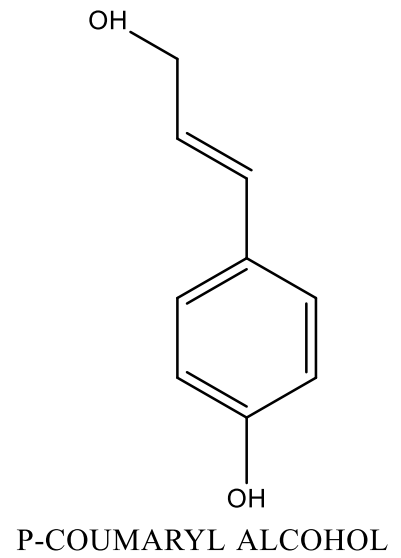
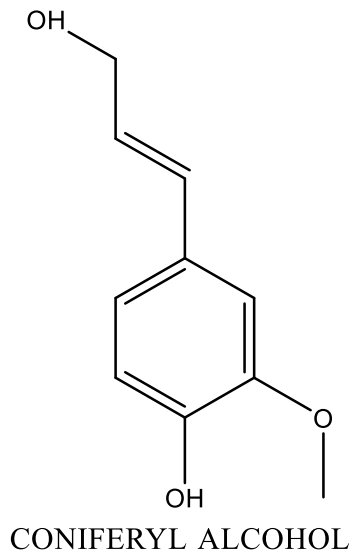
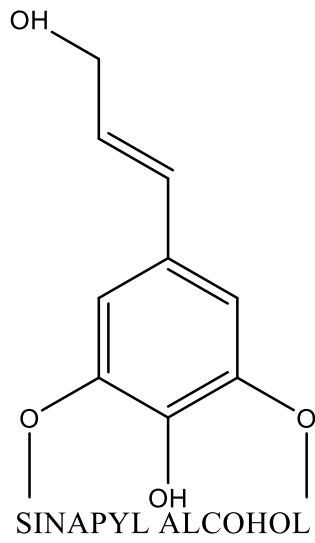


Figura 1 - Tre monomeri monolignoli standard. A = p-cumarilico; B = alcool conifilico; C = alcool sinapilico

Monolignols



Residues in lignin

Figura 2 - I tre principali precursori della lignina (monolignoli) e le loro corrispondenti strutture nella lignina

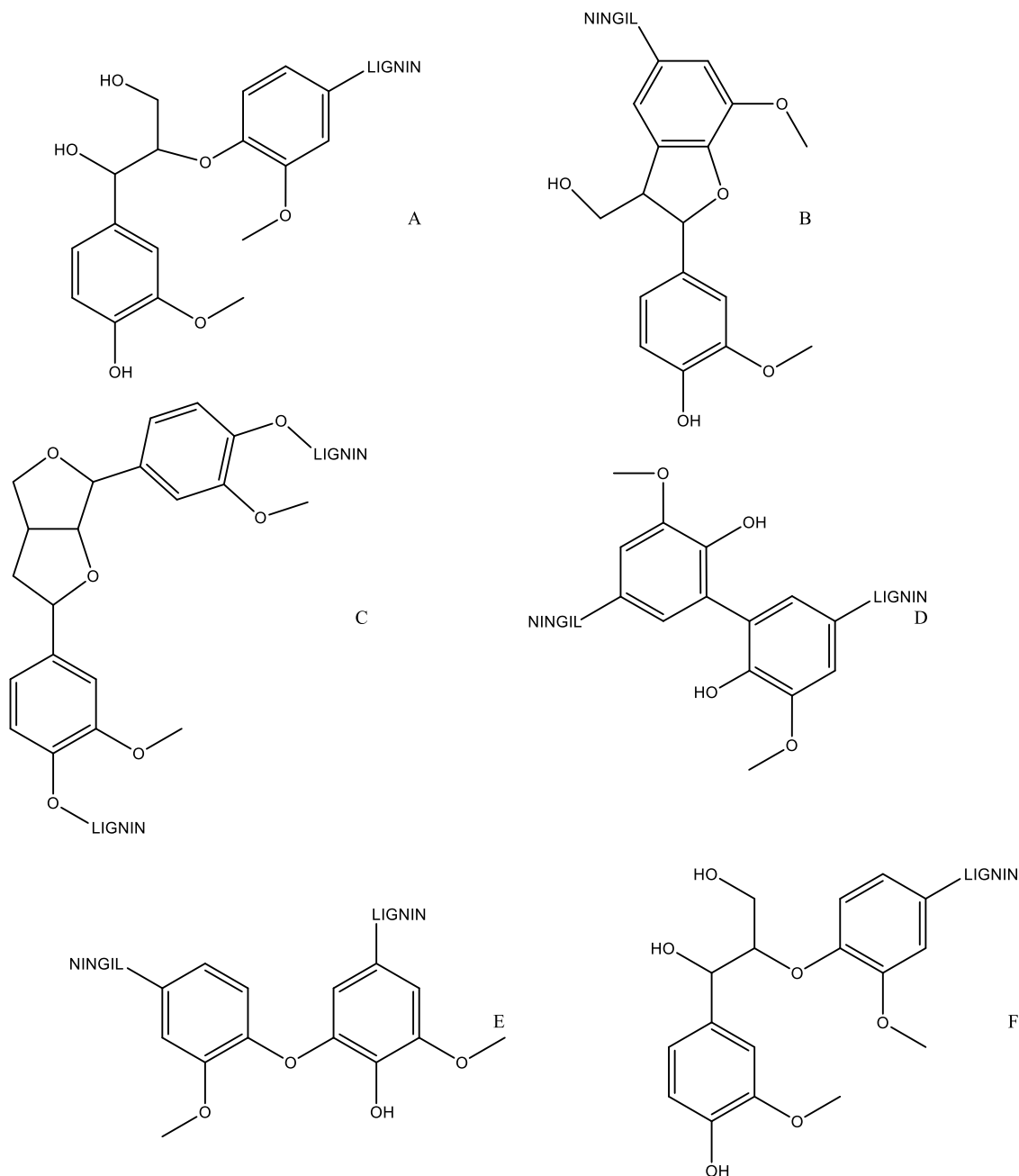


Figura 3 - Sei tipi di legame riscontrabili nella lignina: A = β -O-4, B = β -5, C = β - β' , D = 5-5', E = 4-O-5, F = β -1'

La lignina è polimerizzata mediante una polimerizzazione di deidrogenazione enzimatica (lignificazione). (Sakakibara,1980) Il polimero, risultante dalla polimerizzazione, contiene diversi gruppi funzionali: carbossili, carbonilici, metossili, fenolici e idrossili fenolici. (Adler, 1977) Il contenuto di ciascun gruppo funzionale, all'interno della lignina, varia a seconda della presenza di legami monomerici e oligomerici (Figura 3). (Adler, 1977)

La diversità del contenuto monomerico e la varietà dei legami chimici rendono estremamente difficile la determinazione della struttura chimica esatta di ciascuna lignina isolata. Questa parziale incompienza della struttura rende a sua volta difficile sviluppare una strategia di valorizzazione di tipo chimico del polimero.

Negli ultimi 60 anni (Laurichesse *et al.*, 2013), la ricerca applicata è stata concentrata nella degradazione della lignina per ottenere composti fenolici. (Pandey *et al.*, 2011) In virtù della presenza dei legami carbonio-carbonio, sono stati proposti molti metodi basati su conversioni termochimiche (ovvero l'utilizzo di processi ad elevata temperatura), in grado di depolimerizzare la lignina. (Brebù *et al.*, 2010)

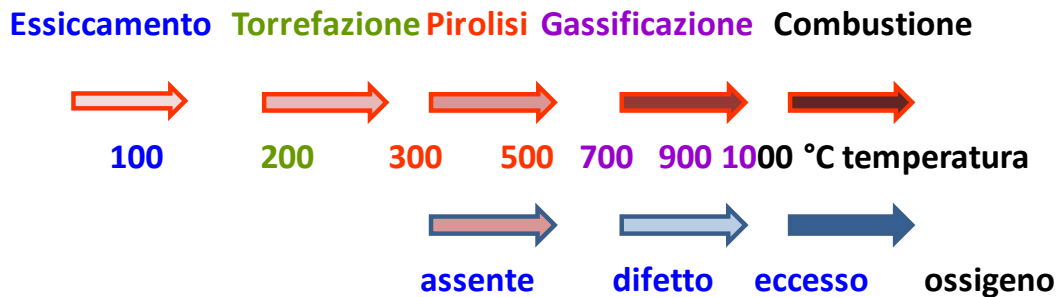
Lo studio oggetto di questa tesi rientra in questo contesto, in particolare è stata valutata la pirolisi intermedia della lignina.

1 Introduzione

Un processo termochimico è un processo di decomposizione termica di materiali organici ottenuto mediante l'applicazione di calore e l'eventuale introduzione di un agente ossidante/gassificante. I processi vengono classificati in base alle condizioni di processo, quali:

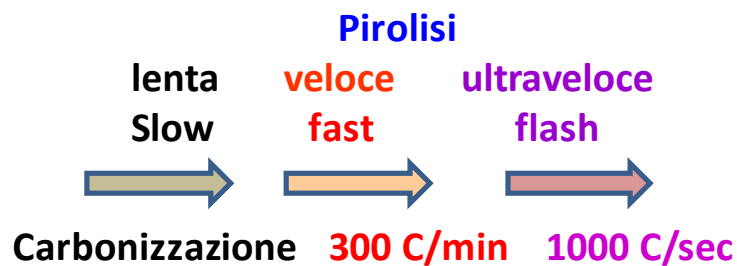
- temperatura;
- velocità di riscaldamento;
- pressione, composizione gas (inerte, presenza di aria, ecc.);
- tempo di residenza (di contatto);
- tipo di biomassa, pretrattamento (comminuzione, essiccamento).

In base alla temperatura del processo e alla presenza/assenza di aria, è possibile distinguere i vari processi in:



La **pirolisi** è un processo termochimico, ottenuto in completa assenza di un agente ossidante (e.g. in assenza ossigeno).

In base alla velocità di riscaldamento, al tempo di residenza dei prodotti di pirolisi, sono stati definiti 3 processi:



- Pirolisi lenta (> 0,5 ora);
- Pirolisi intermedia/veloce (1 min-0,5 ora);
- Pirolisi veloce/ultraveloce (<1 min).

A livello di macromolecola singola, in virtù della temperatura elevata, la reazione di pirolisi è in grado di determinare facilmente reazioni di scissione etero-litica (e.g. legami C-O) e, a temperature

superiori, rotture omolitiche (con formazione di radicali) che ampliano ulteriormente la gamma di molecole producibili.

La pirolisi, nel complesso, è un processo endotermico (che assorbe calore dall'ambiente circostante), i cui prodotti sono residuo solido (*biochar*), prodotti di pirolisi condensabili (menzionato come olio, bio-olio, pyro-olio, olio di pirolisi, liquido di pirolisi) e gas di pirolisi incondensabili: H₂, CH₄, CO, CO₂, C_xH_y (x=2-5). Le rese e le composizioni dei prodotti dipendono da:

- composizione del materiale di partenza;
- velocità del processo (lenta-intermedia-veloce).

Nei processi di pirolisi, la biomassa è riscaldata a temperature superiori a 350 °C in assenza di ossigeno. La lignina inizia a decomporsi tra 280 e 500 °C, mediante scissione di legami etere, esteri e carbonio-carbonio. I prodotti, che si generano dalla pirolisi, sono l'olio di pirolisi, contenente la lignina pirolitica, il *biochar* (il residuo solido) e gas di pirolisi (CO, CO₂, CH₄, ecc...), in varie proporzioni a seconda dei parametri di reazione. (Amen-Chen *et al.*, 2001; McKendry, 2002; Mohan *et al.*, 2006)

Sono stati sviluppati reattori per pirolisi veloce della biomassa, al fine di massimizzare la resa dei prodotti liquidi (comunemente chiamato bio-olio). Oltre ad essere un potenziabile carburante nei motori diesel, il bio-olio è anche una fonte di sostanze chimiche con più di 200 composti organici.

Il bio-olio è composto per un 20% di composti solubili in acqua (metanolo, acido acetico, acetone, acqua) e per un 15% di composti insolubili in acqua. Il gas di pirolisi rappresenta il 10% in peso della biomassa di partenza e contiene principalmente CH₄, etanolo, CO. (Leonowicz *et al.*, 1999)

Fino ad oggi, il 10% dell'energia mondiale è stato rappresentato dalla combustione della biomassa, ma si prevede che la biomassa potrà diventare una fonte di energia primaria, di maggior rilevanza, nel contesto della lotta ai cambiamenti climatici. A tal proposito, negli ultimi 20 anni ci sono state molte pubblicazioni sul bio-olio, principalmente volte alla valutazione di questo combustibile come sostituto dei combustibili fossili nei motori diesel, nelle caldaie e nelle turbine a gas. (Diebold *et al.*, 1999)

1.1 Cos'è la lignina pirolitica

La lignina pirolitica (abbreviato LP) è una componente del liquido ottenuto dalla pirolisi della biomassa lignocellulosica (bio-olio). È un materiale oligomerico che costituisce fino al 20-40% del bio-olio. La LP è una componente importante, ma relativamente poco caratterizzata dei bio-oli. (Bayerbach *et al.*, 2009)

La sua composizione e quantità è variabile, secondo le condizioni della materia prima e della pirolisi utilizzata. In generale, questo materiale è un insieme complesso di monomeri e oligomeri

ligninici, una microstruttura peculiare. In particolare, Fratini *et al.* (2006) hanno proposto un modello strutturale costituito da nano strutture di LP, associate in tetrameri ramificati, le quali possono formare aggregati di 50-80 subunità sferiche.

La presenza di elevati quantitativi di LP ha, di fatto, effetti nocivi sul bio-olio. La LP incrementa, infatti, la viscosità e la reattività del bio-olio, pregiudicandone la stabilità. I monomeri e gli oligomeri reattivi che costituiscono la LP determinano un'inefficiente combustione del bio-olio, nelle caldaie e nei motori. In particolare, la presenza di LP incrementa il tempo di combustione delle goccioline di bio-olio, portando a combustione incompleta e formazione di fuliggine e di NOx. L'identificazione della composizione del LP e della sua struttura molecolare potrebbe aiutare a spiegare i processi d'invecchiamento durante lo stoccaggio (che rendono difficile l'utilizzo del bio-olio come combustibile) e a promuovere l'applicazione commerciale del bio-olio, ad es. come adesivo per l'industria dei pannelli a base di legno (Himmelblau *et al.*, 2000; Chan *et al.*, 2000) come materia prima per la produzione di resine fenoliche, o nella sintesi di composti aromatici d'interesse commerciale. (Chum *et al.*, 1989)

1.2 Sintesi e purificazione della LP

Durante la pirolisi rapida di biomassa, l'80% della lignina presente viene depolimerizzata e convertita in varie componenti solidi, liquidi e gassosi. La componente condensabile è stata identificata come una miscela omogenea o eterogenea nell'olio di pirolisi. Le rese di LP possono variare con la natura di biomassa e il processo utilizzato, con valori che spaziano tra 16% e 22% in peso rispetto alla biomassa secca pirolizzata. (Piskorz *et al.*, 1989)

Successivamente, la LP può essere estratta dall'olio di pirolisi, aggiungendo l'olio goccia a goccia in acqua fredda, in agitazione, con un rapporto olio/acqua 1:10, separando il solido ottenuto, il quale è stato essiccato a 25°C. (Scholze, Meir, 2001)

1.3 Analisi chimica

Negli anni sono state utilizzate diverse tecniche analitiche per studiare la LP, le sue componenti e l'influenza del processo di pirolisi sui meccanismi di formazione. Grazie a questi lavori, è stato possibile definire alcune caratteristiche chiave della LP.

Secondo le analisi elementari svolte da Faix (1999), laddove la lignina è costituita per il 49% di carbonio, per il 45% d'ossigeno e per il 6% d'idrogeno, la LP è costituita per il 66,5% di carbonio, per il 26,9% d'ossigeno e per il 6% d'idrogeno. La composizione elementare delle LP non è identica, tuttavia è nello stesso range di quella delle lignine, testimoniando una certa similarità di formula bruta tra lignina originaria e LP.

La Py-GC/MS rappresenta una tecnica elettiva per l'analisi della lignina e quindi è stata utilizzata per valutare la lignina e la LP. Dalla Py-GC/MS della lignina sono stati rilevati 14 prodotti di degradazione monometrici dominanti (Figura 1.3a), che si riscontrano nei cromatogrammi (detti pirogrammi) Py-GC/MS lignina e LP, che esibiscono doppi legami e funzioni carboniliche. (Bayerbach *et al.*, 2009)

La composizione della LP è stata studiata mediante pirolisi analitica gas-cromatografia-spettrometria di massa (Py-GC/MS), valutando le abbondanze relative dei prodotti generati dalla pirolisi e separati tramite gas-cromatografia posta on-line.

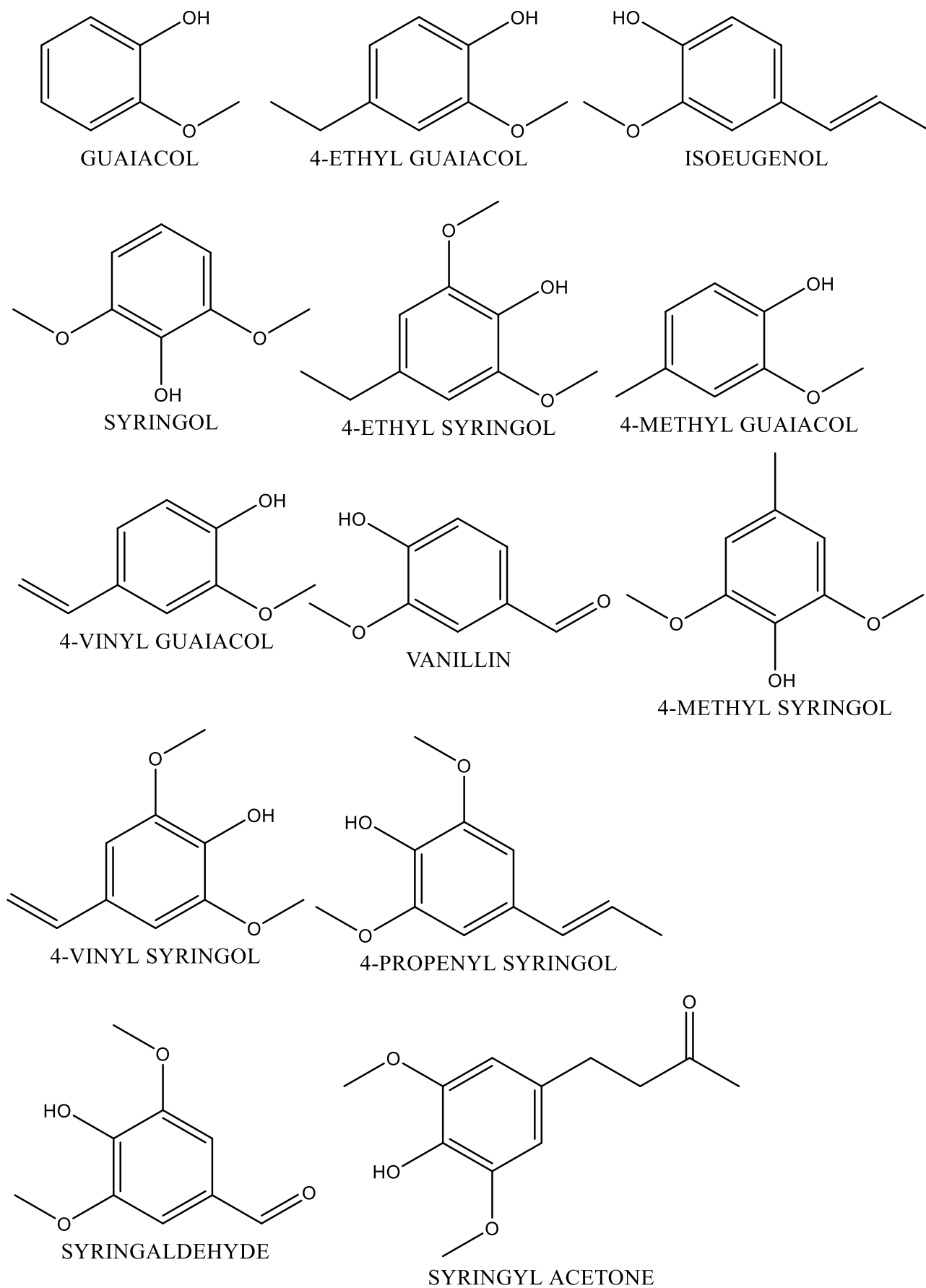


Figura 1.3 a - Principali monomeri ottenuti dalla Py-GC/MS di lignina di faggio

Dalle analisi Py-GC/MS (Scholze, Meir, 2001), è stato anche calcolato il rapporto delle unità idrossifenil(H) : guaiacil(G) : siringil(S) per la lignina e per la LP. I valori per le unità H, G, S dei campioni di LP sono compresi rispettivamente nell'intervallo 0,2-6%, 21-41%, 58-79%; laddove i valori della lignina originale sono, rispettivamente, negli intervalli 0-0,7%, 30-100%, 8-70%. È stato quindi evidenziato un contenuto di guaiacile della LP più basso rispetto alla lignina di partenza. I campioni di LP sono stati misurati mediante spettroscopia FTIR. Faix (1992) ha descritto le origini delle diverse bande e fornendo i corrispettivi numeri d'onda: le bande d'assorbimento a 1701 cm^{-1} , 1652 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} corrispondono a gruppi carbonilici. I dati hanno mostrato che l'aumento del contenuto d'ossigeno ha provocato un aumento di queste tre bande; da ciò, è stato concluso che l'alterazione del contenuto d'ossigeno ha influenzato l'intensità delle bande di assorbimento del carbonile.

Negli anni 80 è stata applicata la risonanza magnetica nucleare all'idrogeno (H-NMR) e al carbonio (^{13}C -NMR) per l'olio di pirolisi, le frazioni di petrolio e la LP (Radlein *et al.*, 1987), ottenendo nuove informazioni strutturali (Lu'demann *et al.*, 1974; Robert, 1992); ad esempio, il picco a 55 ppm, negli spettri di LP, è stato attribuito ai gruppi metossilici, mentre l'intervallo tra 10 e 35 ppm è stato attribuito a catene laterali alchiliche.

Grazie ai risultati della NMR, è stato dimostrato che reazioni di cracking, seguite da protonazione e idrogenazione nelle catene laterali alchiliche, portano alla formazione di nuove catene laterali alchiliche sature nelle LP. La regione aromatica, che si sovrappone tra 155 e 100 ppm nello spettro della LP, ha evidenziato cambiamenti strutturali fondamentali e formazione di possibili nuovi legami C-C. I segnali sovrapposti nella regione aromatica hanno evidenziato anche altri possibili meccanismi di reazione, come riarrangiamenti, eliminazioni, condensazioni. (Scholze *et al.*, 2001)

Lu'demann *et al.* (1974), utilizzando dei composti modello della lignina, hanno assegnato diversi segnali di composti guaiacilici e siringilici con la catena laterale olefinica (catena con presenza di doppi legami) e carbossilica, inserita nella regione aromatica.

Come nel caso delle lignine, gli spettri ^{13}C -NMR delle LP hanno permesso comunque la classificazione delle LP in base al carattere dei diversi nuclei aromatici che contengono. Tuttavia, rispetto agli spettri delle lignine, le caratteristiche di base delle LP sono state meno pronunciate, a causa del severo trattamento termico dovuto al processo di pirolisi veloce. (Scholze *et al.*, 2001)

Grazie alla cromatografia di esclusione dimensionale (SEC) o la cromatografia a permeazione a gel (GPC), tecnica cromatografica per separare, in fase liquida, le molecole sulla base della dimensione molecolare, è stato definito il peso medio molecolare delle LP.

Scholze *et al.* (2001) hanno effettuato analisi GPC sulle LP ottenute dalla pirolisi veloce; tutte le LP hanno mostrato un picco forte a 690-850 g/mol e un picco debole a 265-290 g/mol. È stato

osservato che il peso molecolare medio delle LP è dieci volte più basso di quello delle lignine, indicando un alto grado di scissione termica durante la pirolisi. Dai valori della media di massa e della media numerica del peso molecolare delle LP, calcolati dai dati sperimentali GPC, è ipotizzabile che esse siano costituite principalmente da trimeri e tetrameri di unità H:G:S. (Scholze *et al.*, 2001)

Sempre per determinare la distribuzione di massa molare delle LP, sono state utilizzate le tecniche MALDI-TOF-MS (spettrometria di massa a tempo di volo con desorbimento/ionizzazione laser assistito da matrice) (Reale *et al.*, 2004; Metzger *et al.*, 1992; Jacobs *et al.*, 2002) e LDI-TOF-MS (spettrometria di massa a tempo di volo con desorbimento/ionizzazione laser). (Srzic *et al.*, 1995)

Analogamente la Py-FIMS (spettrometria di massa di pirolisi con desorbimento di campo) è una tecnica per estrarre e ionizzare sottounità monomeriche e dimeriche da polimeri o oligomeri; Hempfling *et al.* (1990) hanno utilizzato questa tecnica sulla lignina, identificando strutture monomeriche e dimeriche.

Dal confronto dei dati SEC e delle spettrometrie, è stato osservato che vi è una correlazione tra la distribuzione di massa molare (e il grado di polimerizzazione delle LP) e il tempo di stoccaggio del bio-olio (cioè l'intervallo di tempo tra produzione del petrolio e la precipitazione del bio-olio scelto). (Oasmaa, 2003) Con la Py-FIMS e il LDI-TOF-MS, sono state determinate le masse molari dei componenti monomerici e dimerici della LP; entrambi i componenti hanno mostrato la stessa altezza di segnale. Hempfling *et al.* (1990) hanno definito, tramite Py-GC/MS e Py-FIMS, i composti monomerici e proposto 4 diverse strutture per i composti dimerici. La maggior parte dei monomeri sono stati identificati come derivati da guaiacolo e siringolo, mentre i dimeri come strutture caratteristiche analoghe a quelle mostrate in Figura 1.3b. (Bayerbach *et al.*, 2006)

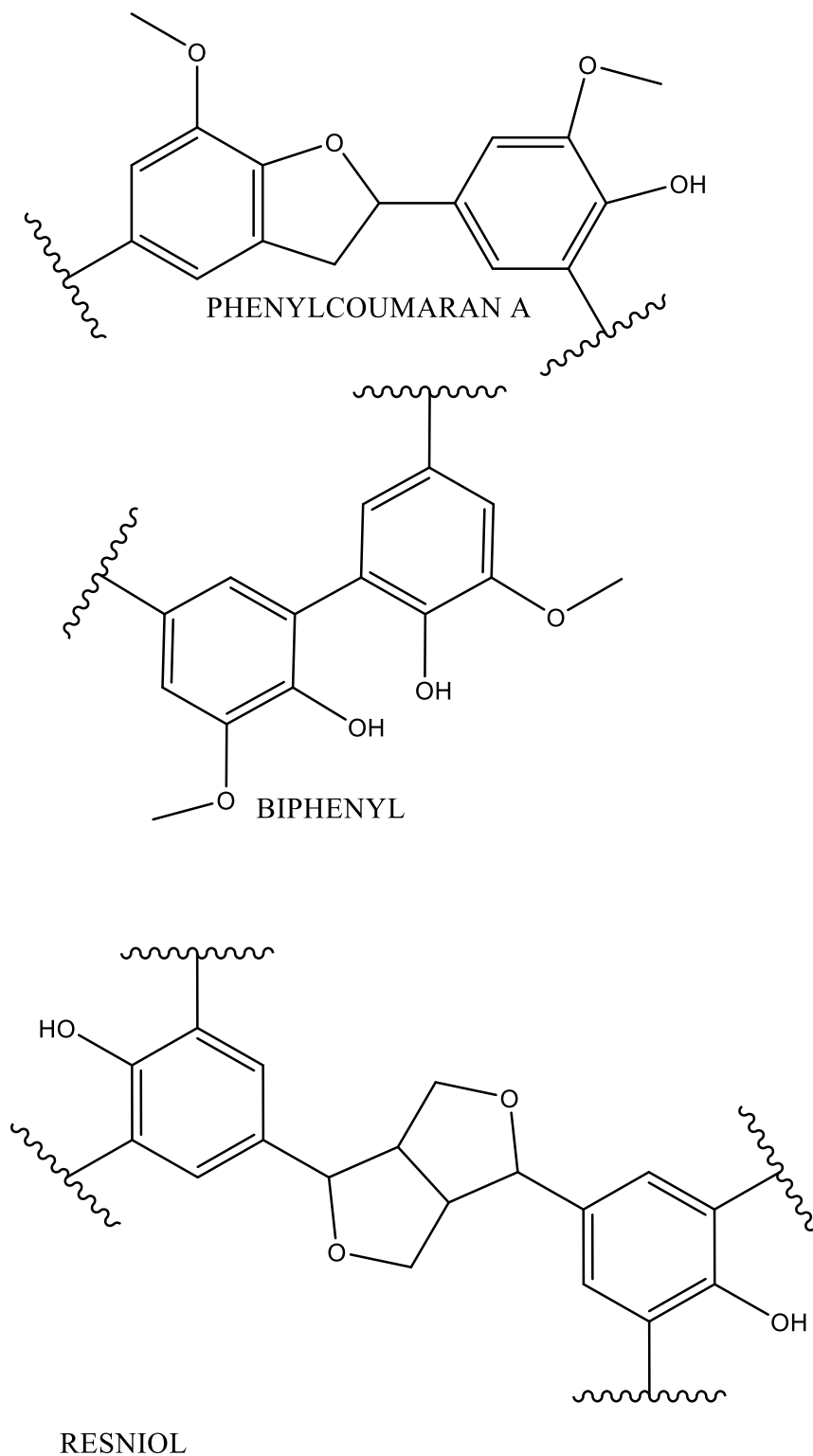


Figura 1.3 b - Assegnazione di prodotti dimerici della LP

Sono stati usati anche diversi metodi chimici *wet* per chiarire la struttura delle LP e delucidare la struttura chimica delle molecole oligomeriche.

I gruppi carbonilici (C=O) sono stati determinati tramite il seguente metodo di ossidazione chimica: alla LP è stata aggiunta una soluzione etanolica (acqua+etanolo, C₂H₆O) di cloridrato

d'idrossilammina ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) e una miscela di piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) ed etanolo, poi, dopo 18 ore, la soluzione è stata titolata con NaOH , in quanto la soluzione etanolica ha reagito coi $\text{C}=\text{O}$, rilasciando HCl . (Bayerbach, 2008) Secondo i risultati, la quantità di $\text{C}=\text{O}$ è compresa in un ampio intervallo: 1,8-5,1% in peso, rispetto alla biomassa iniziale. (Scholze *et al.*, 2001)

Per la determinazione del gruppo metossilico (OMe), la LP è stata fatta reagire, sotto calore, alla presenza di HI , poi il prodotto è stato ossidato in acido iodico (HIO_3), quindi titolato con tiosolfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), mentre, per determinare il gruppo ossidrilico (OH), la LP è stata sciolta in una miscela di anidride acetica ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$) e piridina, miscelata in una miscela di acqua distillata e acetone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), e infine titolata con NaOH . (Bayerbach *et al.*, 2009)

Secondo i risultati ottenuti, il contenuto di OMe nelle LP è compreso nell'intervallo 6,6-10,7% in peso, ed è diminuito del 43% rispetto al contenuto delle lignine. Quest'andamento è stato attribuito alle reazioni di demetilazione verificatesi durante la pirolisi. (Bayerbach *et al.*, 2009) Il contenuto di OH nelle LP è stato attribuito all'intervallo 10,7-13,6% in peso. (Scholze *et al.*, 2001) Il suo contenuto è aumentato all'aumentare della temperatura di pirolisi e durante l'invecchiamento dell'olio di pirolisi, come conseguenza dello stoccaggio del bio-olio. Secondo i risultati delle analisi $^1\text{H-NMR}$, circa 2/3 dei gruppi OH sono stati identificati come di tipo fenolico, mentre 1/3 come di tipo alifatico (e.g. alcolici). (Bayerbach *et al.*, 2009)

Lapierre *et al.* (1986,1991,1995) hanno utilizzato la tioacidolisi per rompere i legami di aril etere ($\beta\text{-O-4}$ e $\alpha\text{-O-4}$) tra le unità di fenil propano delle lignine. I principali prodotti di degradazione della lignina sono risultati il 4- [1,2,3-tri (etil)io] propil] guaiacolo e 4- [1,2,3-tri (etil)io] propil] siringolo (Figura 1.3c). La loro assenza nei prodotti di degradazione nelle LP ha suggerito l'assenza di legami intatti $\beta\text{-O-4}$ e $\alpha\text{-O-4}$.

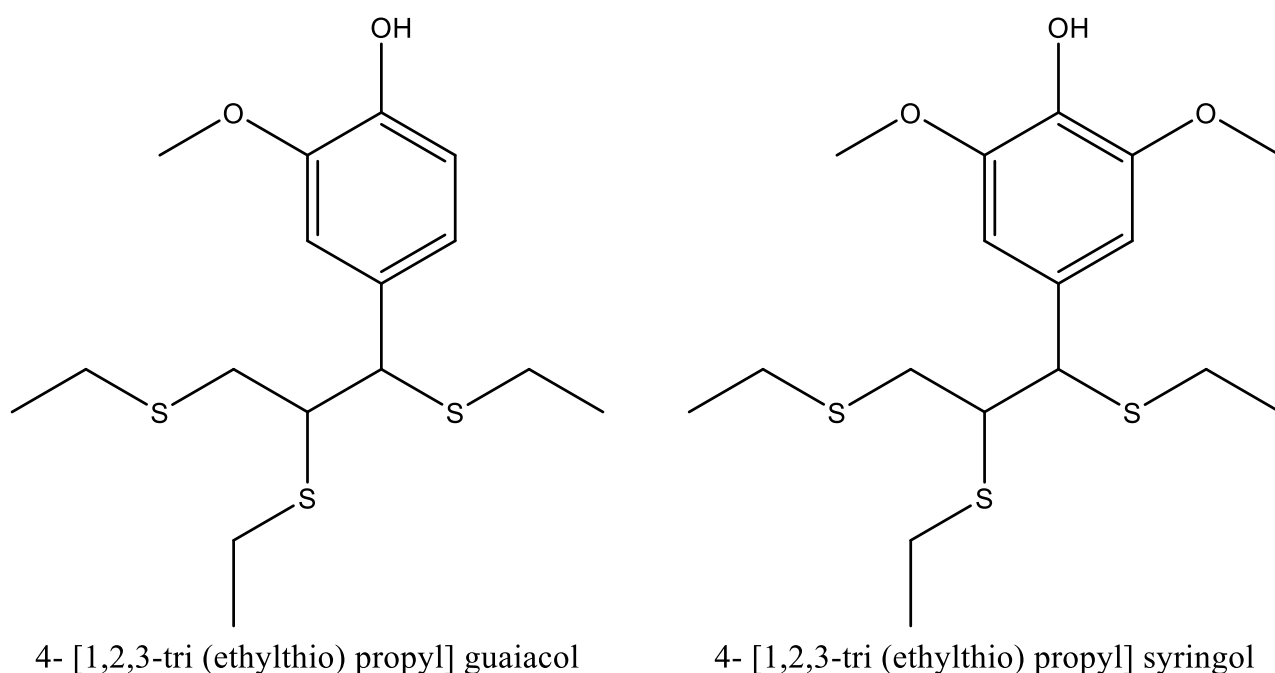
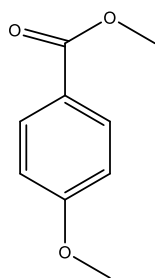


Figura 1.3 c - Prodotti principali della tioacidolisi della lignina

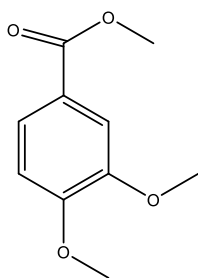
L'ossidazione del permanganato di potassio (KMnO₄) è un metodo di degradazione chimica per la determinazione del tipo e della frequenza dei legami tra anelli aromatici nelle lignine. Grazie ad essa, sono stati prodotti fino a 20 esteri metilici aromatici di diversi acidi carbonici (Figura 1.3d). (Erickson *et al.*, 1973; Larsson *et al.*, 1971; Gellerstedt, 1992)

I risultati delle diverse tecniche analitiche sono stati poi combinati per proporre strutture monomeriche, dimeriche e oligomeriche delle LP.

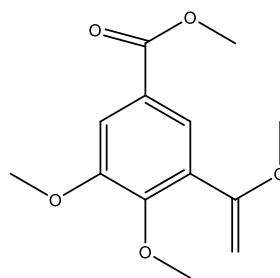
Dimeri derivati da diverse strutture di lignina sono stati descritti in letteratura da vari autori: Serio *et al.* (1994), Hage *et al.* (1993), Hempfling *et al.* (1990). Le loro proposte sono state riassunte nella figura 1.3e. (Bayerbach *et al.*, 2009) È ipotizzabile che le strutture 3, 4 e 5, vengano prodotte dall'eiezione termica, mentre la struttura 6 potrebbe essere prodotta da reazioni di ricombinazione e le strutture 1,2 da entrambe le vie. (Bayerbach *et al.*, 2009) Bayerbach *et al.* (2009), dalle informazioni ottenute con varie tecniche analitiche, hanno proposto alcune strutture caratteristiche degli oligomeri di LP (Figura 1.3f). Sulla base dei dati dell'analisi elementare e della determinazione del gruppo OMe (Scholze, Meier, 2001), è stato definito uno scheletro C8 di LP. Il rapporto tra la media di massa, determinata con la GPC, e il peso molecolare, di ogni unità C8 identificata, ha fornito un grado medio di polimerizzazione compreso tra 4 e 9.



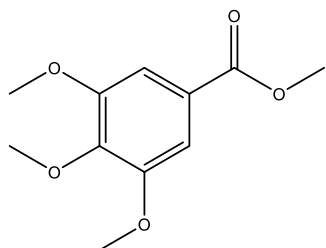
ANIS ACID METHYLESTER



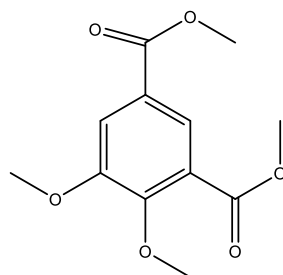
VERATRUM ACID METHYLESTER



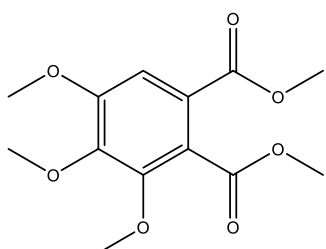
ISO HEMIPIN ACID DIMETHYLESTER



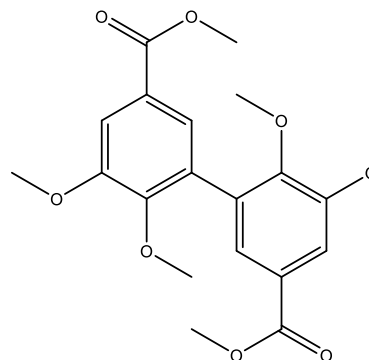
3,4,5 TRIMETHOXYBENZYLIC ACID METHYLESTER



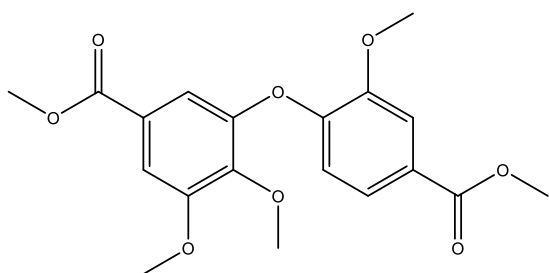
META HEMIPIN ACID DIMETHYLESTER



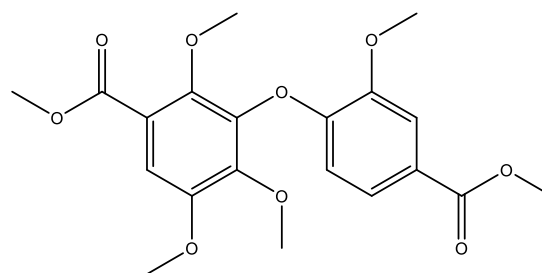
3,4,5 TRIMETHOXYPHthalic ACID METHYLESTER



DEHYDRODIVERTATRUM ACID DIMETHYLESTER



2,2',3-TRIMETHOXYDIPHENYLETHER-4',5-DICARBOXYLIC ACID DIMETHYLESTER



2,2',3,6'-TETRAMETHOXYDIPHENYLETHER-4',5-DICARBOXYLIC ACID DIMETHYLESTER

Figura 1.3 d - Esteri metilici dell'acidi benzoici ottenuti dall'ossidazione $KMnO_4$ della lignina

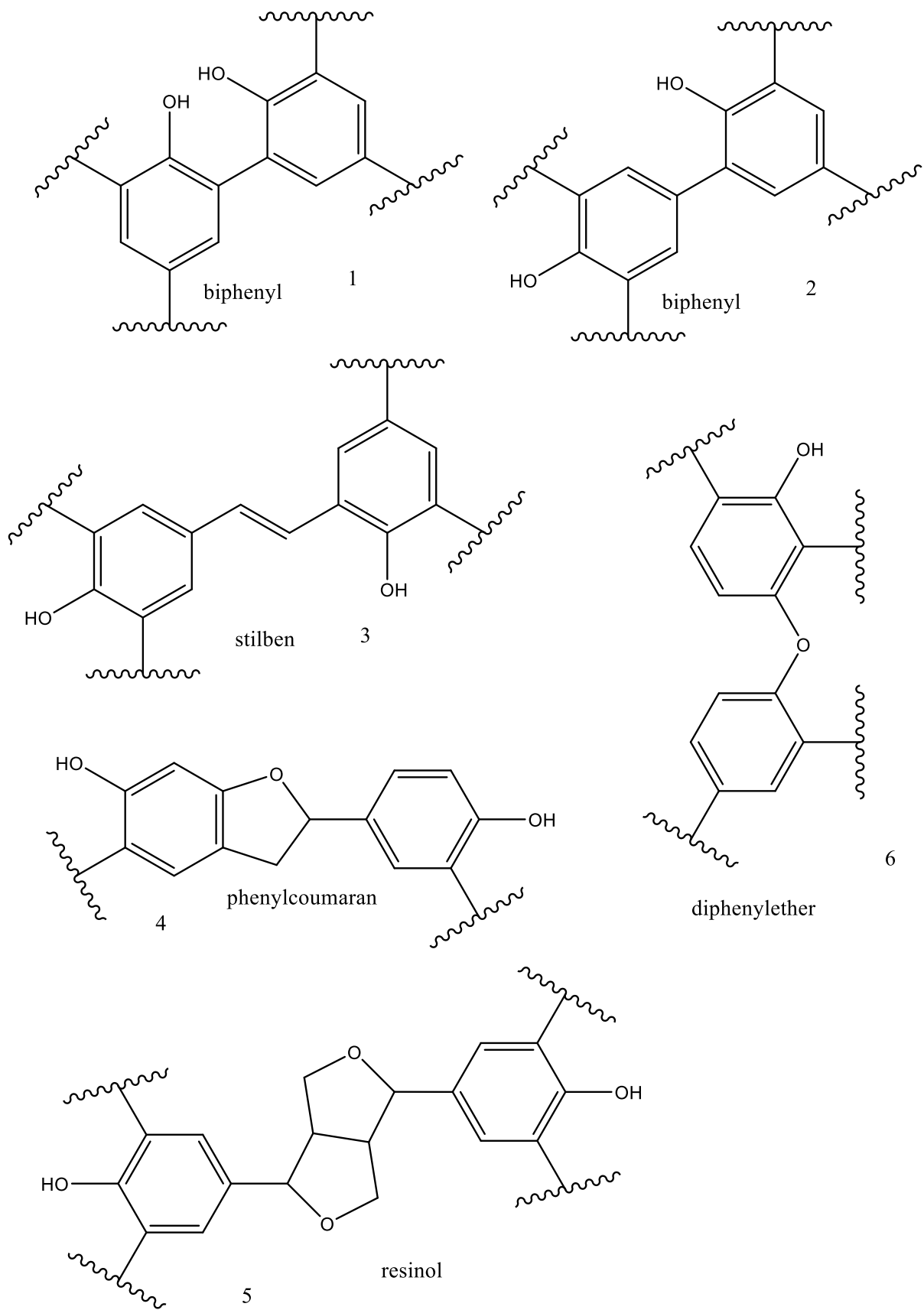


Figura 1.3 e - Strutture dimeriche in lignina pirolitica. 1-5 dalla letteratura e rilevati da Py-FI / MS e LDI-TOF / MS, 1-3 confermati dalle proprie misurazioni Py-GC / MS, 6 proposte basate su misurazioni FTIR e NMR

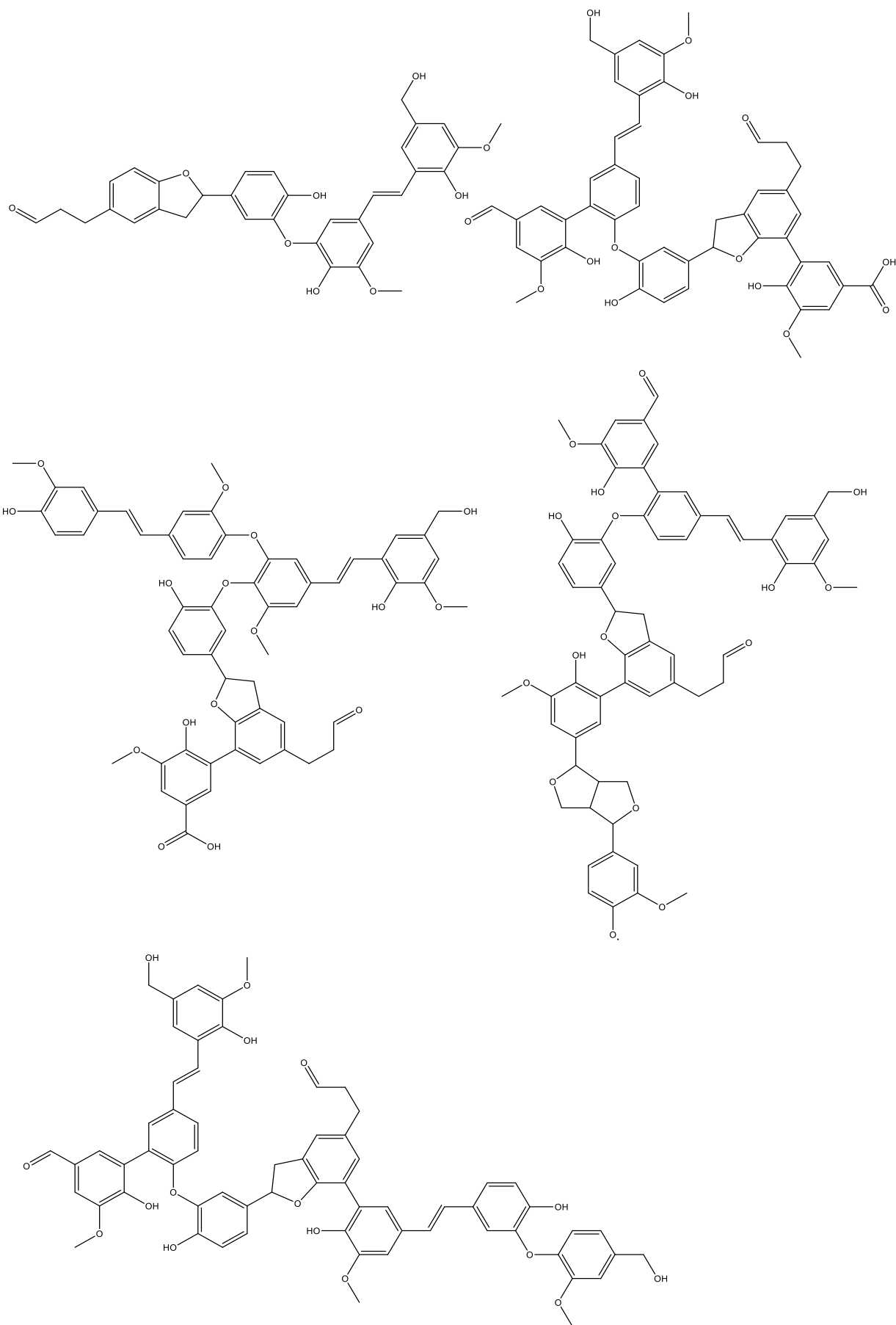


Figura 1.3 f - Possibili strutture caratteristiche di tetrameri (A), pentameri (B), esameri (C), eptameri (D) e ottameri (E) contenuti nella LP.

I risultati riepilogati dall'analisi elementare, analisi chimica wet, separazioni cromatografiche e dati spettroscopici sono stati usati nella la Figura 1.3g come possibile struttura della LP.

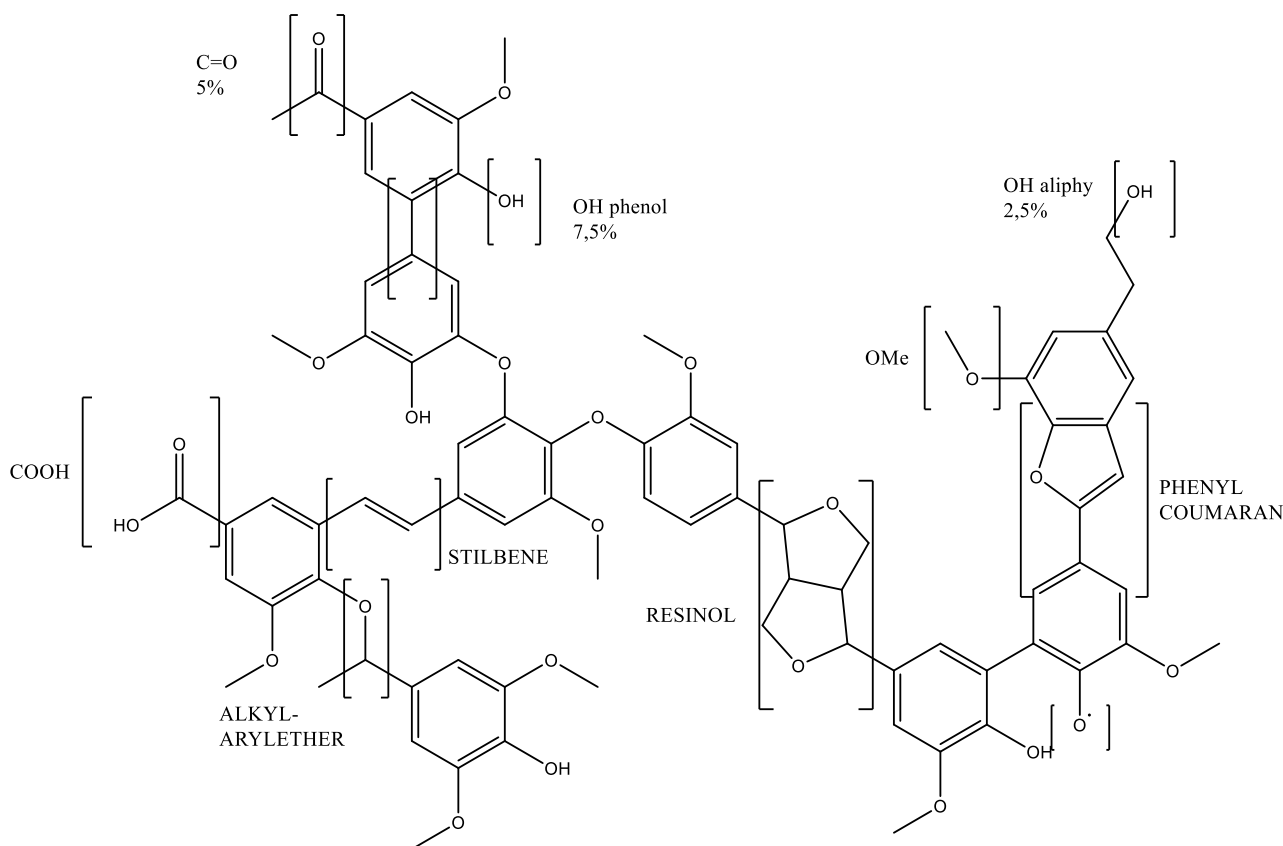


Figura 1.3 g - Riassunto delle informazioni strutturali in un modello formale (C76H67O21) con massa 1315 Da

1.4 Scopo dello studio

Lo scopo di questo studio è stato caratterizzare la LP ottenuta mediante pirolisi intermedia: sono state determinate resa e caratteristiche chimiche, e come la composizione della LP sia influenzata dalle condizioni di pirolisi. Tale caratterizzazione è stata condotta con il fine ultimo di valutare una sua possibile applicazione per la sintesi di polimeri o intermedi chimici. È stata quindi studiata la possibilità di una strategia top-down, cioè introduzione della LP in un processo industriale già esistente, al fine sostituire un composto petrolchimico (e.g. Bisfenolo A) per oppure come substrato per reazioni biologiche.

2 Materiali e metodi

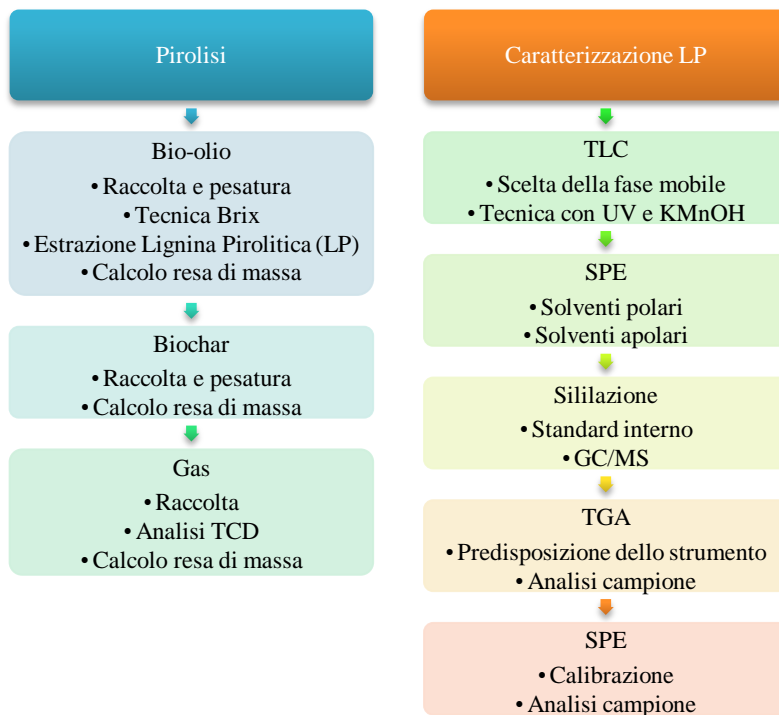


Figura 2 a – Procedimento completo relativo a questo studio

2.1 Estrazione del bio-olio

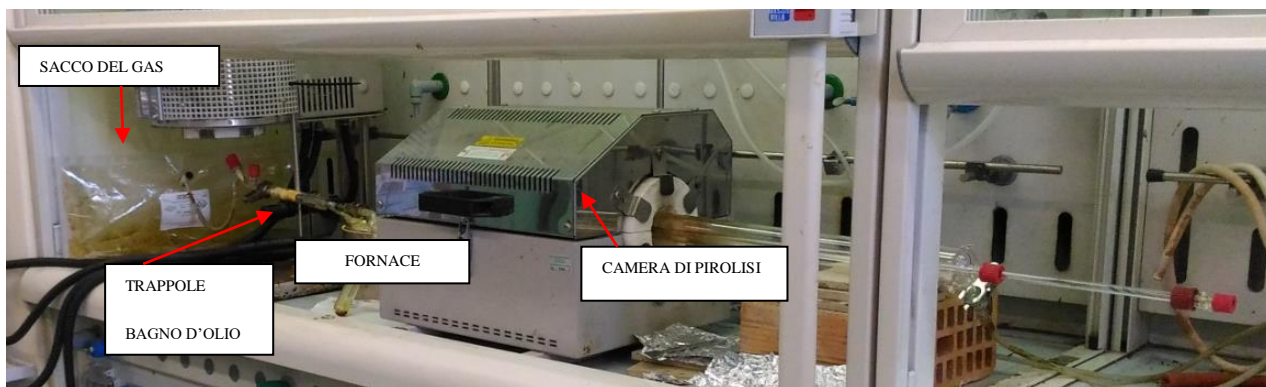


Figura 2.1 a - Pirolizzatore a letto fisso e relativi componenti

I campioni di bio-olio sono stati ottenuti dalla pirolisi di 5.00 ± 0.01 g di biomassa (legno di pino in polvere, granulometria 0,1-2 mm) in atmosfera inerte (sotto flusso di azoto, N_2) tramite un pirolizzatore a letto fisso (lunghezza 42,5 cm, larghezza 35,5 cm) (Figura 2.1a) costituito da una fornace (lunghezza 29,5 cm, diametro 6,5 cm) in cui è stato inserito un tubo di quarzo (camera di pirolisi) all'interno del quale è stato posto il campione su un apposito porta-campione in quarzo (lunghezza 22 cm, larghezza 1,5 cm).

La camera di pirolisi è di forma cilindrica e presenta 3 aperture: una per l'introduzione del portacampione, una per introdurre il flusso di gas inerte e una, contrapposta alle altre due, per l'uscita dei prodotti di pirolisi.

A quest'estremità della camera di pirolisi sono state applicate delle trappole per la raccolta della frazione liquida (bio-olio).

La temperatura interna della fornace è stata misurata prima dell'inserimento del campione, verificando la stabilità del parametro; quindi il campione, posto in modo uniforme sulla navicella porta-campione, è stato inserito nella camera sotto flusso di azoto (con un flusso di 1000 cm³/min) per un tempo pari a 5 minuti, in modo da permettere l'evacuazione dell'aria eventualmente entrata nella fase di inserimento del campione. Successivamente, il campione è stato posto al centro della camera di pirolisi (Figura 2.1b), causandone il riscaldamento e dando inizio alla pirolisi.

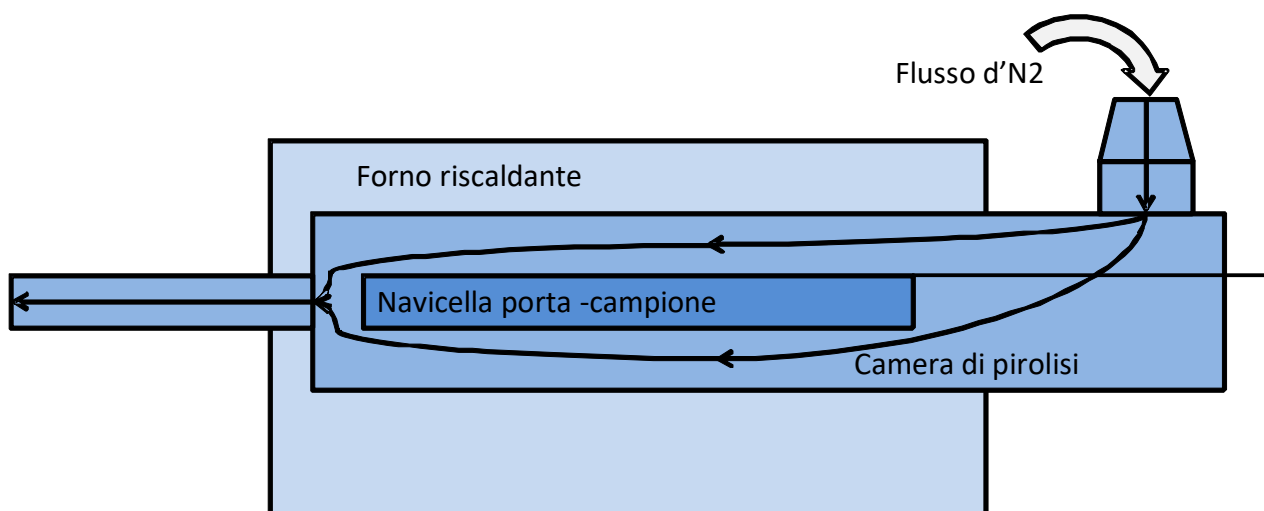


Figura 2.1 b - Schema dell'interno del pirolizzatore

La pirolisi è stata condotta a diverse temperature, a 400 °C, a 500 °C e a 650 °C. Per ciascuna temperatura sono state svolte pirolisi a 2, 4, 8, 16 minuti (min). Inoltre per ogni condizione, sono state eseguite 2 repliche, ottenendo così un totale di 24 campioni di bio-olio.

I meccanismi di raccolta del bio-olio e analisi del gas sono stati preparati in vari test preliminari. Nella procedura definitiva, il bio-olio è stato raccolto in 2 trappole (Figura 2.1c) poste in serie. La prima trappola, vuota e posta a temperatura ambiente, è stata, infatti, efficace per il raffreddamento della corrente di vapori e l'accumulo della frazione di bio-olio di più facile condensazione (la frazione idrosolubile). Nella seconda trappola (posta a 0 °C tramite un bagno di ghiaccio) sono stati aggiunti almeno 15 ml di acetone (CHROMASOLV® Plus for HPLC, ≥ 99.9%, Sigma-Aldrich), per condensare e raccogliere con maggiore efficacia la frazione insolubile di bio-olio (Figura 2.1d).

La massa della frazione idrosolubile di bio-olio prodotto è stata rapportata alla massa della biomassa utilizzata per le pirolisi, al fine di definire la resa di bio-olio prodotto in ogni condizione di pirolisi.



Figura 2.1 c - Trappole per raccogliere il bio-olio prodotto dalla pirolisi



Figura 2.1 d - Bagno di ghiaccio, per raccogliere il bio-olio solubile in acetone

Alla fine di ogni pirolisi, la navicella è stata ritratta nella zona non riscaldata e, previo raffreddamento, il biochar (Figura 2.1e) prodotto è stato raccolto e pesato e conservato in un foglio di alluminio.

La massa del biochar prodotto è stata rapportata alla massa della biomassa utilizzata per le pirolisi, al fine di definire la resa di biochar prodotto in ogni condizione di pirolisi.

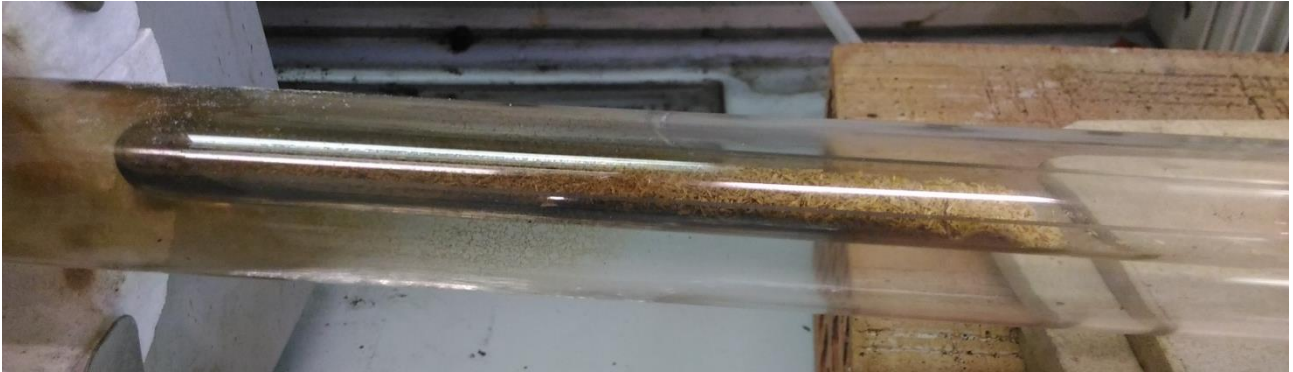


Figura 2.1 e - Navicella contenente il biochar prodotto dalla pirolisi

I gas di pirolisi, invece, sono stati raccolti, all'estremità della camera di pirolisi, in un sacco per la raccolta dei gas (Figura 2.1f).



Figura 2.1 f - Sacco per raccogliere i gas prodotti dalla pirolisi

L'analisi del gas è stata eseguita con un GC-TCD (gas cromatografia con rivelazione a conducibilità termica) 7820A (GC system, Agilent Technologies) per quantificare i gas H_2 , CH_4 , CO_2 , N_2 , CO e HC (somma di propene C_3H_6 e propano C_3H_8).

Nel gas-cromatografo TCD sono stati inseriti 36 ml del gas raccolto dalla pirolisi (prelevato tramite una siringa da una sacca) per avvinare lo strumento; poi sono stati iniettati ulteriori 24 ml di gas di pirolisi per l'analisi.

La massa dei singoli gas è stata ottenuta a partire dalla composizione volumetrica utilizzando l'azoto come standard interno .

In seguito, l'acetone della seconda trappola è stato utilizzato per disciogliere tutto il bio-olio accumulato nella prima trappola e sui raccordi delle trappole, ottenendo una soluzione omogenea contenente tutti i prodotti condensabili prodotti dalla pirolisi (Figura 2.1g). La soluzione così ottenuta è stata concentrata e portata a secchezza rimuovendo l'acetone (e l'acqua eventualmente presente) mantenendo tale soluzione sotto flusso d'azoto (circa 1000 ml/min) per 24 ore. La procedura ha determinato la produzione di un bio-olio con un ridotto contenuto residuo di acqua e acetone – (verificato valutando le perdite in peso nel tempo), che è stato utilizzato per l'ottenimento della lignina pirolitica (LP).

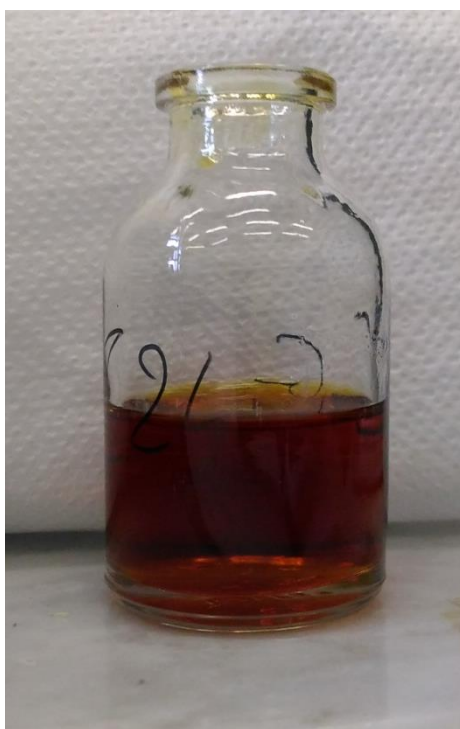


Figura 2.1 g - Vial contenente la soluzione di bio-olio in acetone raccolta subito dopo la pirolisi

2.2 Raccolta LP

La purificazione della LP è stata condotta direttamente nel vial di raccolta dei prodotti di pirolisi, prodotti tramite rimozione dell'acetone (paragrafo 2.1). A tal fine, è stato aggiunto, nel vial, un quantitativo d'acqua di rubinetto pari a 10 volte la massa del bio-olio presente; il vial è stato poi sottoposto a sonicazione (sonicatore Elma 570, Elmasonic) per 30 minuti (Figura 2.2a). La procedura produce tipicamente una sospensione opalescente che è stata lasciata sedimentare per una notte (Figura 2.2b) al fine di separare la frazione colloidale sospesa.

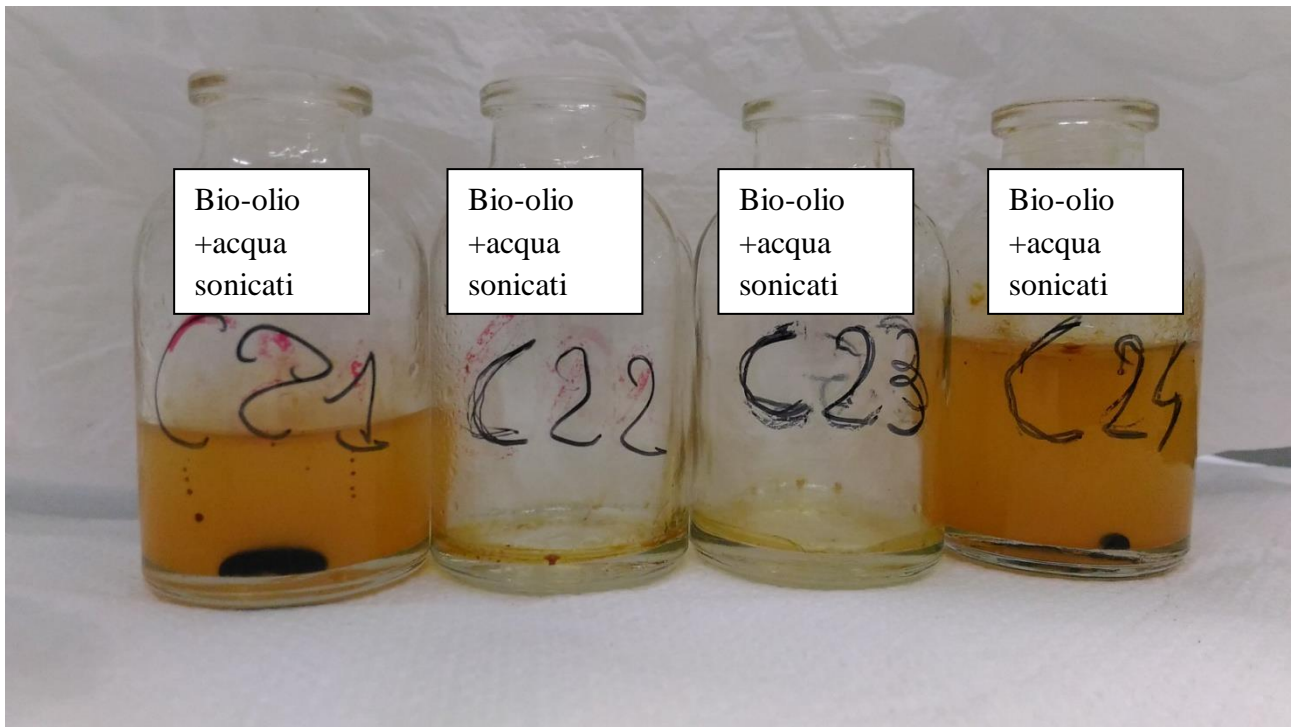


Figura 2.2 a - Vial contenenti il bio-olio, dopo la sonicazione

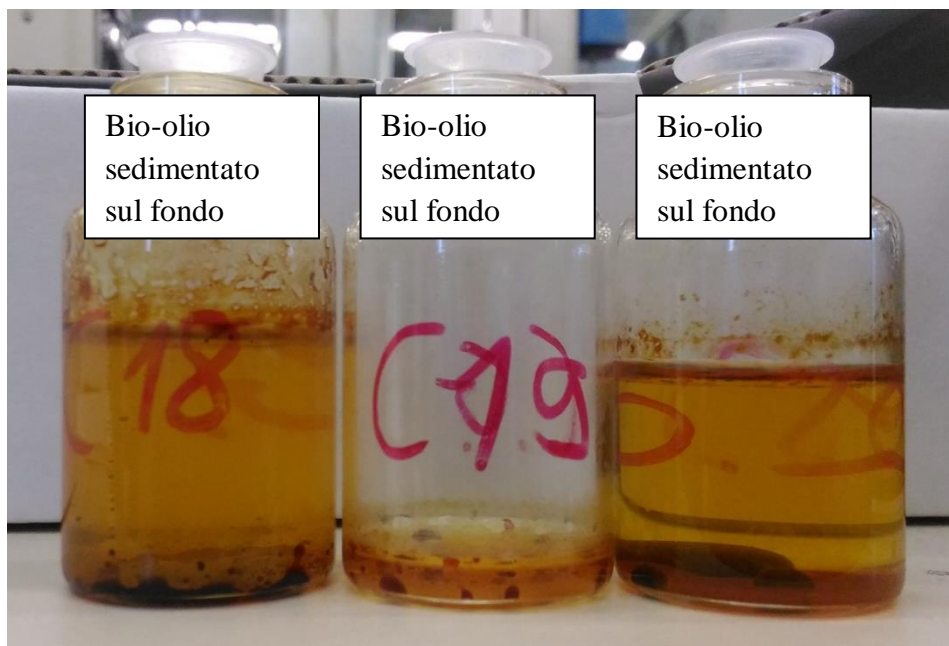


Figura 2.2 b - Vial contenenti il bio-olio, dopo la sedimentazione

Dopo la sedimentazione, è stata prelevata una goccia della parte solubile del prodotto, la quale è stata sottoposta a densimetria ottica a indice di rifrazione (BRIX), determinando così la massa degli zuccheri disciolti in soluzione (Oasmaa *et al.*, 2008). In seguito, la frazione organica idrosolubile è stata rimossa e la frazione insolubile è stata posta sotto flusso d'azoto per 2 ore, così da far evaporare tutta l'acqua rimasta.

Il vial, contenente la frazione non solubilizzata in acqua, è stato poi chiuso col parafilm e conservato al buio (Figura 2.2c), al fine di evitare fenomeni di degradazione fotochimica.

La massa della LP ottenuta è stata rapportata alla massa della biomassa utilizzata per le pirolisi, al fine di definire la resa di LP prodotta in ogni condizione di pirolisi.

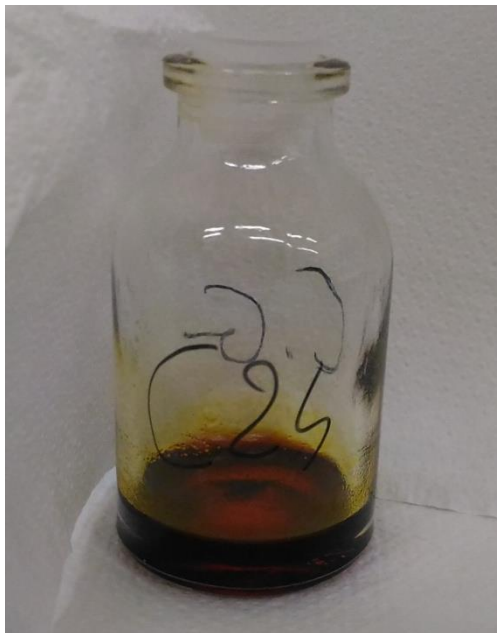


Figura 2.2 c - Vial contenente la lignina pirolitica estratta dal bio-olio

2.3 TLC

Per la TLC, cromatografia su strato sottile, per ogni campione, sono stati prelevati tra i 5 e i 7 mg, che sono stati disciolti in 500 µl di tetraidrofurano (THF) (ACS Reagent, ≥ 99.9%, Sigma-Aldrich).

Per individuare quale tecnica fosse la più discriminante per la migrazione dei diversi composti, sono state testate almeno 3 miscele di acetato di etile e cicloesano, per la fase mobile, mentre per la fase stazionaria è stato sempre usato un foglio di silice. La fase mobile più discriminante per i campioni testati è stata la miscela acetato di etile ($C_4H_8O_2$): cicloesano (C_6H_{12}) = 1:3.

Per le TLC, i fogli di silice sono stati confrontati tra loro, osservandoli sotto raggi UV e poi immersi in permanganato di potassio ($KMnO_4$).

2.4 SPE

Per la SPE (estrazione in fase solida) è stata utilizzata una cartuccia Discovery® DSC-18 SPE, tubo da 6 ml, 1g; SUPELCO.

Per individuare i solventi, più discriminanti, per separare i componenti della LP, sono stati analizzati 3 mg di un campione modello di LP, disciolti in THF, i quali sono stati sottoposti ad estrazione sequenziale con solventi polari e apolari, e diverse miscele acqua: metanolo.

I solventi polari che sono stati utilizzati sono:

- Cicloesano, ($\geq 99.5\%$, Sigma-Aldrich)
- Diclorometano (DMC) (ReagentPlus®, 99%, Sigma-Aldrich)
- THF
- Acetone
- Acetonitrile (CH_3CN), (E CHROMASOLV® Plus for HPLC, for UV, $\geq 99.9\%$, Sigma-Aldrich)
- 2-propanolo (CHROMASOLV® Plus for HPLC, 99.9%, Sigma-Aldrich)

I solventi apolari che sono stati utilizzati sono:

- Metanolo (CH_3OH), (BioReagent, $\geq 99.8\%$, Sigma-Aldrich)
- 2-propanolo
- CH_3CN
- Acetato di etile (AcOEt), (CHROMASOLV® Plus for HPLC, $\geq 99.9\%$, Sigma-Aldrich)
- Acetone
- THF

Mentre le miscele acqua: CH_3OH sono state:

- 1:0
- 8:2
- 6:4
- 4:6
- 2:8
- 0:1

2.5 Sililazione

Per analizzare i monomeri e di dimeri presenti nella LP il campione è stato sililato e sottoposto a GC/MS. La sililazione è stata condotta con miscela di N, O-Bis (trimetilsilil) trifluoroacetammide con 1% di trimetilclorosilano (BSTFA/TMCS, miscela per derivatizzazione GC) (99%, Sigma-Aldrich) e piridina (99.8%, Sigma-Aldrich). Per l'analisi è stato utilizzato un GC/MS (gas cromatografia con spettrometro di massa) equipaggiato con una colonna HP5-MS (Agilent Technologies).

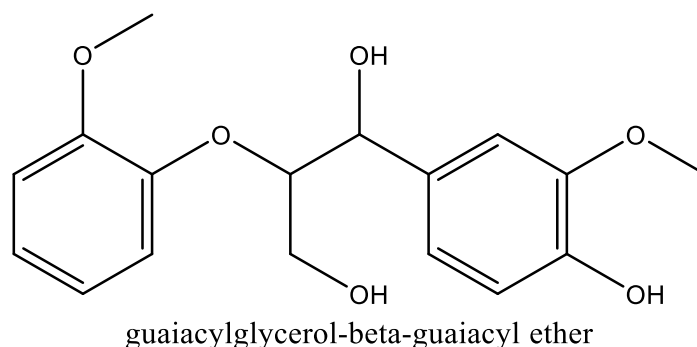


Figura 2.5 a - Standard interno usato per le sililazioni

Per ogni campione, è stata prelevata una punta di pipetta pasteur (circa 1 mg) di LP, disciolta con 100 µl di soluzione di standard interno (SI, 0,15 mg/ml di guaiacilglicerolo-beta-guaiacil etere (Sigma-Aldrich) (Figura 2.5a) in acetonitrile) alla quale sono stati aggiunti altri 100 µl di sililante e 10 µl di piridina. La soluzione è stata riscaldata a 75 °C per 1 ora, poi sono stati aggiunti 800 µl di AcOEt. Infine, la soluzione è stata analizzata mediante GC/MS.

Le analisi GC/MS delle LP sono state eseguite con un gascromatografo 6850 Agilent HP, collegato a uno spettrometro di massa quadrupolare Agilent HP 5975 (energia di ionizzazione pari a 70 eV, ad una frequenza di 1,55 scan s⁻¹ nell'intervallo 10-450 m/z). Gli analiti sono stati separati tramite una colonna capillare in silice fusa HP-5 (poli di fase stazionaria [5% difenile / 95% dimetil] silossano, 30 m, 0,25 mm i.d., 0,25 mm di spessore del film) utilizzando l'elio come gas di trasporto con il seguente programma termico: 50 °C con una tenuta di 5 minuti, quindi accelerando con una velocità di riscaldamento di 10 °C min⁻¹ fino a 325 °C seguita da una pulizia della colonna a 325 °C per 10 minuti. Il desorbimento di LP è stato eseguito a 280 °C nella porta d'iniezione in modalità splitless.

La quantità di monomeri e dimeri (considerati visibili in GC-MS previa sililazione) è stata calcolata utilizzando la seguente formula, che assume un fattore di risposta unitario tra i composti analizzati e lo standard interno:

$$\% \text{ (monomeri o dimeri)} = \frac{\text{Massa Standard Interno} \cdot \text{Area (monomeri o dimeri) cromatogramma}}{\text{Area colonna Standard Interno} \cdot \text{Massa campione}}$$

Per i monomeri, come area del cromatogramma, è stata definita l'area compresa tra 0 e 25 minuti, del tempo di ritenzione, per i dimeri l'area compresa tra 25 e 35 minuti, mentre per lo SI invece è stato considerato il picco corrispondente a 26,6 minuti, del tempo di ritenzione.

In totale, sono stati sililati 24 campioni.

2.6 TGA

L'analisi TGA (analisi termo-gravimetrica) è stata eseguita con il modello SDT Q600 TA Instruments lavorando con crogioli di platino e partendo da un'atmosfera inerte (azoto 100 ml/min) e, successivamente, passando in atmosfera ossidante (aria 100 ml/min). Il metodo utilizzato è stato: rampa 10 °C/min fino a 700 °C in azoto, cambio da azoto ad aria, isoterma 10 minuti in aria.

Il campione è stato posto in un crogiolo di Platino, il quale è stato adagiato su uno strato di polvere di allumina, precedentemente essiccata in stufa, allo scopo di evitare sinterizzazione del Pt del crogiolo con la superficie dello strumento, anch'essa in platino.

Nello strumento, la temperatura è stata aumentata da 0 a 700 °C mantenendo un'atmosfera inerte grazie al flusso d'azoto. È stata misurata la perdita percentuale del peso del campione, all'aumentare della temperatura.

Benché la massa del campione sia riportata in percentuale, non apparendo come termine significativo, si è comunque avuto cura di utilizzare sempre campioni di massa simile, per evitare che questo parametro influenzasse l'esito dell'analisi.

2.7 Solubilità

Per un campione modello, 10 mg sono stati diluiti in 3 diversi volumi (0,5, 1,0, 1,8 ml) sia in soluzione neutra (acqua distillata) che alcalina (soluzione all'1% di bicarbonato di potassio, NaHCO₃) (ACS Reagent, ≥ 99.7%, Sigma-Aldrich). Ogni campione è stato sonicato per 30 minuti, lasciato a sedimentare una notte, poi la parte solubile è stata separata dalla parte insolubile tramite la stessa procedura utilizzata nel paragrafo 2.1. La parte insolubile è stata in seguito sililata.

Successivamente, 9 mg di ogni campione di LP sono stati diluiti in 1,8 ml sia in soluzione neutra che alcalina. È stata eseguita la stessa procedura descritta in precedenza, ma nessun campione è stato sililato. Della frazione solubile, per entrambi i solventi utilizzati, è stato misurato il pH di ciascun campione, mentre la frazione insolubile, solo per campioni disciolti in acqua distillata, è stata essiccata e pesata.

2.8 SEC

La cromatografia ad esclusione dimensionale (SEC) o la cromatografia a permeazione su gel (GPC), tecnica cromatografica per separare, in fase liquida, le molecole sulla base del volume idrodinamico, è stata eseguita utilizzando THF come eluente, in un apparato per HPLC Lab Flow 2000 munito d'iniettore Rheodyne 7725i, colonna Phenomenex Phenogel 5 µl MXL e rivelatore ad indice di rifrazione modello Knauer RI K-2301 (Figura 2.8a).



Figura 2.8 a - HPLC Lab Flow 2000 e rivelatore ad indice di rifrazione, utilizzati per la procedura SEC

I campioni di LP sono stati diluiti in THF (1% circa di LP in THF), poi ogni soluzione è stata filtrata con un filtro in teflon da 0,45 µm. Nel cromatografo sono stati iniettati circa 20 µl di campione diluito e filtrato.

Ogni cromatogramma, ottenuto per ogni campione, è stato normalizzato secondo la seguente formula, per ogni serie di dati, relativi ad ogni singolo campione:

$$\text{Valore normalizzato} = \frac{\text{Valore da normalizzare} - \text{Media aritmetica}}{\text{Deviazione standard}}$$

3 Risultati e discussione

La biomassa usata per questo studio è stata legno di pino, utilizzato anche in altri lavori, svolti a Ravenna, nel laboratorio “Renzo Sartori”, dell’università di Bologna.

3.1 Pirolisi

In conformità a lavori analoghi presenti in letteratura (Conti *et al.*, 2016), la pirolisi è stata condotta a 3 diverse temperature (400 °C, 500 °C, 650 °C) per 4 diversi tempi (2, 4, 8, 16 minuti), per analizzare l’effetto delle condizioni di pirolisi sulla resa e la composizione dei prodotti ottenuti (in particolare sulla resa e composizione della frazione insolubile in acqua, ovvero la LP).

Per ogni condizione di pirolisi, sono state eseguite 2 repliche, poi è stata calcolata la media dei loro valori e la deviazione standard (ds) del duplicato.

Come si può osservare dal Grafico 3.1a, le rese di prodotti ottenuti della pirolisi (biochar, bio-olio, gas e LP) sono influenzate in modo marcato dalla temperatura e del tempo di pirolisi. Come resa dei gas di pirolisi, è riportata la somma delle rese dei singoli gas prodotti dalla pirolisi. L’effetto del tempo è risultato diverso alle diverse temperature, con una maggiore influenza del tempo durante le pirolisi effettuate a temperature inferiori.

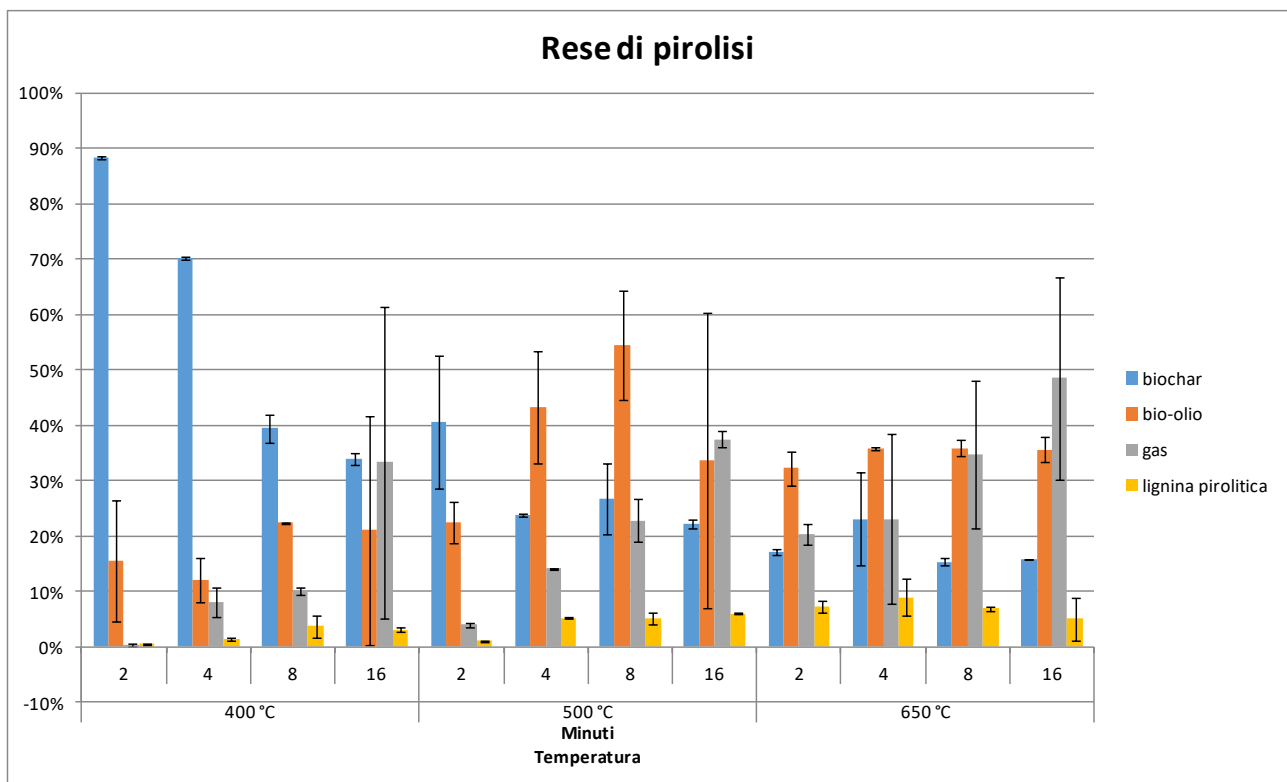


Grafico 3.1 a - Resa percentuale di ogni prodotto in funzione del tempo e della temperatura di pirolisi. Sono stati riportati i valori medi delle repliche e le ds

Il grafico 3.1b mostra la resa del biochar in funzione del tempo di pirolisi, ad ogni temperatura di pirolisi. Sia all'aumentare della temperatura che del tempo di pirolisi, si osserva una diminuzione della resa del biochar: da 88% a 34% a 400 °C (rispettivamente a tempi di 2 min e 16 min), da 41% a 22% a 500 °C e da 23% a 16% a 650 °C, con deviazioni standard comprese tra 0,1% e 1,1%, tra 0,3% e 12% e tra 0,03% e 8% rispettivamente.

I dati del grafico 3.1b sono simili ai dati presenti in letteratura. (Fassinou *et al.*, 2009)

Ferdinand Fassinou *et al.* (2009) hanno pirolizzato, con un cilindro in acciaio dotato di un sistema di riscaldamento, trucioli di pino dell'Ardèche (Francia), studiando il ruolo della temperatura, del tempo di permanenza e della portata della biomassa nelle rese dei prodotti. Hanno eseguito pirolisi lente, per 15, 30 e 60 minuti, con portate di biomassa di 10, 15 e 20 kg/h e a temperature di 450 °C, 550 °C, 650 °C e 750 °C.

La resa del biochar è diminuita all'aumentare della temperatura, tra 450 °C e 750 °C, variando da 35,3% a 16,8%, per 15 minuti come tempo di residenza.

Ma la resa del biochar è aumentata all'aumentare del tempo di residenza, tra 15 e 60 minuti, variando da 16,8% a 20,4%, a 750 °C. Quest'andamento è in disaccordo con i dati ottenuti in questo lavoro, perché tempi di residenza più lunghi (15-60 minuti) e temperature più elevate (750 °C) aumentano l'affinità del carbone per assorbire i gas prodotti dal processo di pirolisi, quindi la massa finale del biochar aumenta all'aumentare del tempo di residenza.

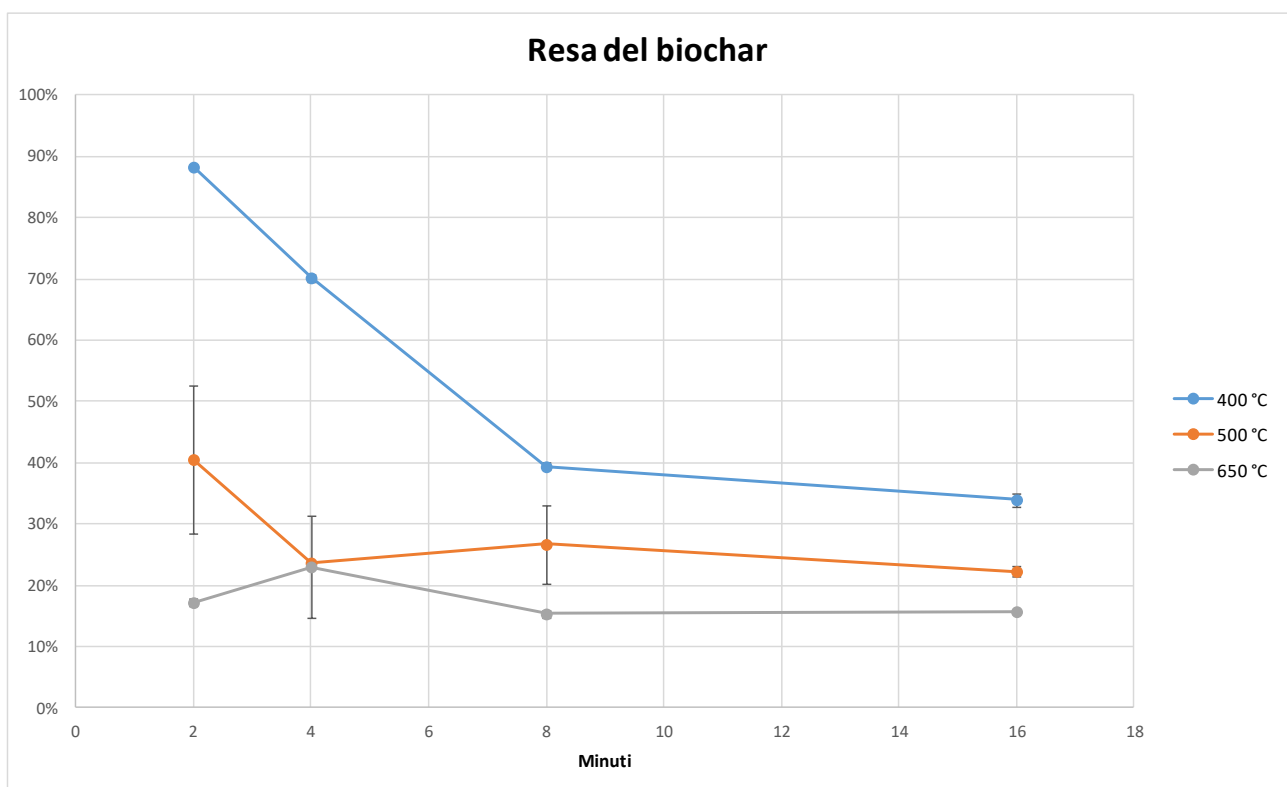


Grafico 3.1 b - Andamento della resa del biochar in funzione del tempo di pirolisi, ad ogni temperatura di pirolisi. Sono stati riportati i valori medi delle repliche e le ds

Il grafico 3.1c mostra la resa del bio-olio, in funzione del tempo di pirolisi, ad ogni temperatura di pirolisi. Al variare della temperatura e del tempo di pirolisi, considerando le deviazioni standard di ogni campione, la resa del bio-olio non è risultata significativamente differente. I valori sono, infatti, compresi, a 400 °C, tra 12% e 22% (rispettivamente a tempi di 2 min e 16 min), con una deviazione standard fino al 21%; a 500 °C tra 22% e 54%, con una deviazione standard dal 4% al 27%; a 650 °C tra 32% e 36%, con una deviazione standard fino al 3%.

I dati del grafico 3.1c sono diversi dai dati presenti in letteratura. (Fassinou *et al.*, 2009)

Come già accennato, Ferdinand Fassinou *et al.* (2009) hanno pirolizzato trucioli di pino, eseguendo pirolisi lente, per 15, 30 e 60 minuti, con portate di biomassa di 10, 15 e 20 kg/h e a temperature di 450 °C, 550 °C, 650 °C e 750 °C.

La resa del bio-olio è diminuita all'aumentare della temperatura, tra 450 °C e 750 °C, variando da 50,3% a 30,4% in peso, per 15 minuti come tempo di residenza. Quest'andamento può essere spiegato poiché un aumento delle temperature porta alla formazione di sostanze volatili e organiche e altri idrocarburi nei gas.

Ma la resa del bio-olio non è variata significativamente all'aumentare del tempo di residenza, tra 15 e 60 minuti, variando nel range tra 22,9% e 31,7% in peso, a 750 °C. Quest'andamento è in accordo con i dati ottenuti in questo studio.

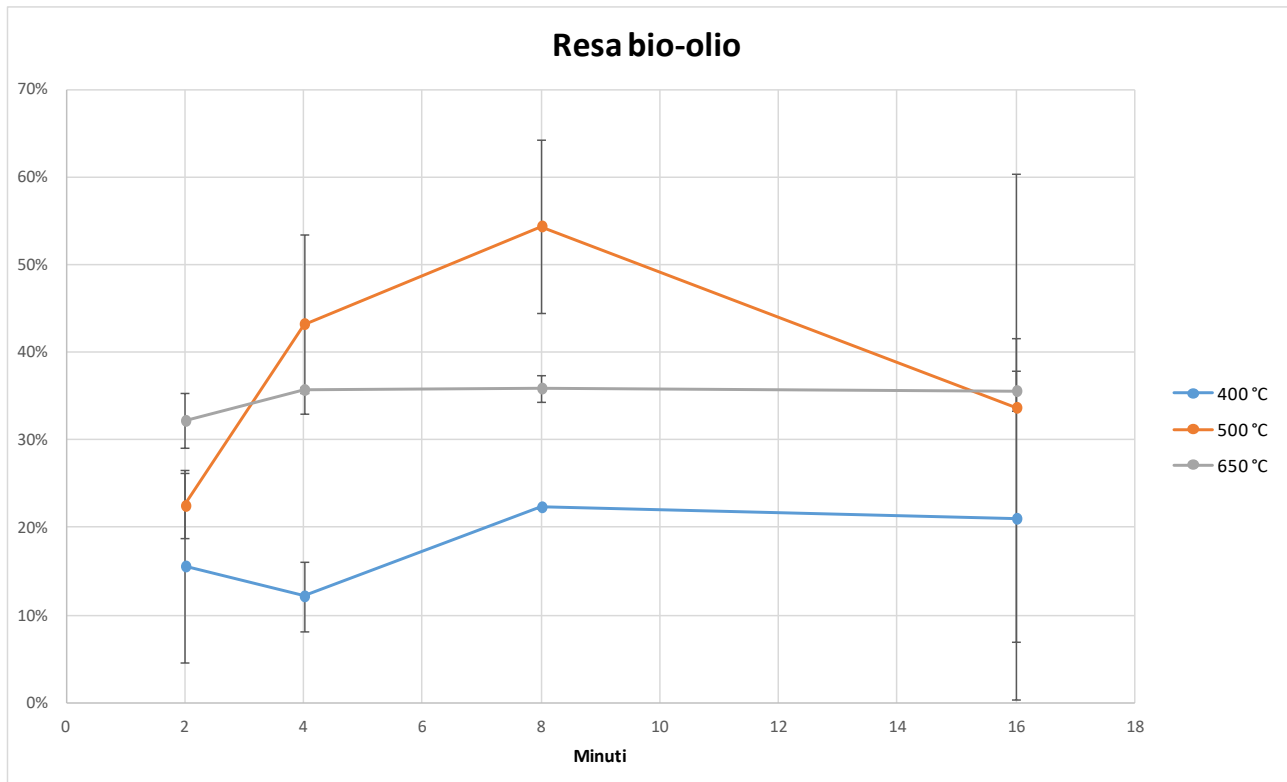


Grafico 3.1 c - Andamento della resa del bio-olio in funzione del tempo di pirolisi, ad ogni temperatura di pirolisi. Sono stati riportati i valori medi delle repliche e le ds

Il grafico 3.1d mostra la resa del gas in funzione del tempo di pirolisi, ad ogni temperatura di pirolisi. Sia all'aumento della temperatura che del tempo di pirolisi, si osserva un aumento caratteristico della resa del gas. Nello specifico, la resa di gas a 400 °C è aumentata da 0,2% a 33% (rispettivamente a tempi di 2 min e 16 min), con una deviazione standard fino al 28%, a 500 °C è aumentata da 4% e 37%, con una deviazione standard tra 0,9% e 4% e a 650 °C tra 20% e 49%, con una deviazione standard fino al 18%.

I dati del grafico 3.1d sono simili ai dati presenti in letteratura. (Fassinou *et al.*, 2009)

Come già accennato, Ferdinand Fassinou *et al.* (2009) hanno pirolizzato trucioli di pino, eseguendo pirolisi lente, per 15, 30 e 60 minuti, con portate di biomassa di 10, 15 e 20 kg/h e a temperature di 450 °C, 550 °C, 650 °C e 750 °C.

La resa del gas è aumentata all'aumentare della temperatura, tra 450 °C e 750 °C, variando da 14,4% a 52,9% in peso, per 15 minuti come tempo di residenza.

Ma la resa del bio-olio non è variata significativamente all'aumentare del tempo di residenza, tra 15 e 60 minuti, variando nel range tra 47,9% e 59,2% in peso, a 750 °C. Quest'andamento può essere spiegato dalla copresenza sia delle reazioni di cracking termico della biomassa (che porta alla formazione di gas), sia dell'assorbimento di gas da parte del carbone, favorite entrambe da lunghi tempi di residenza.

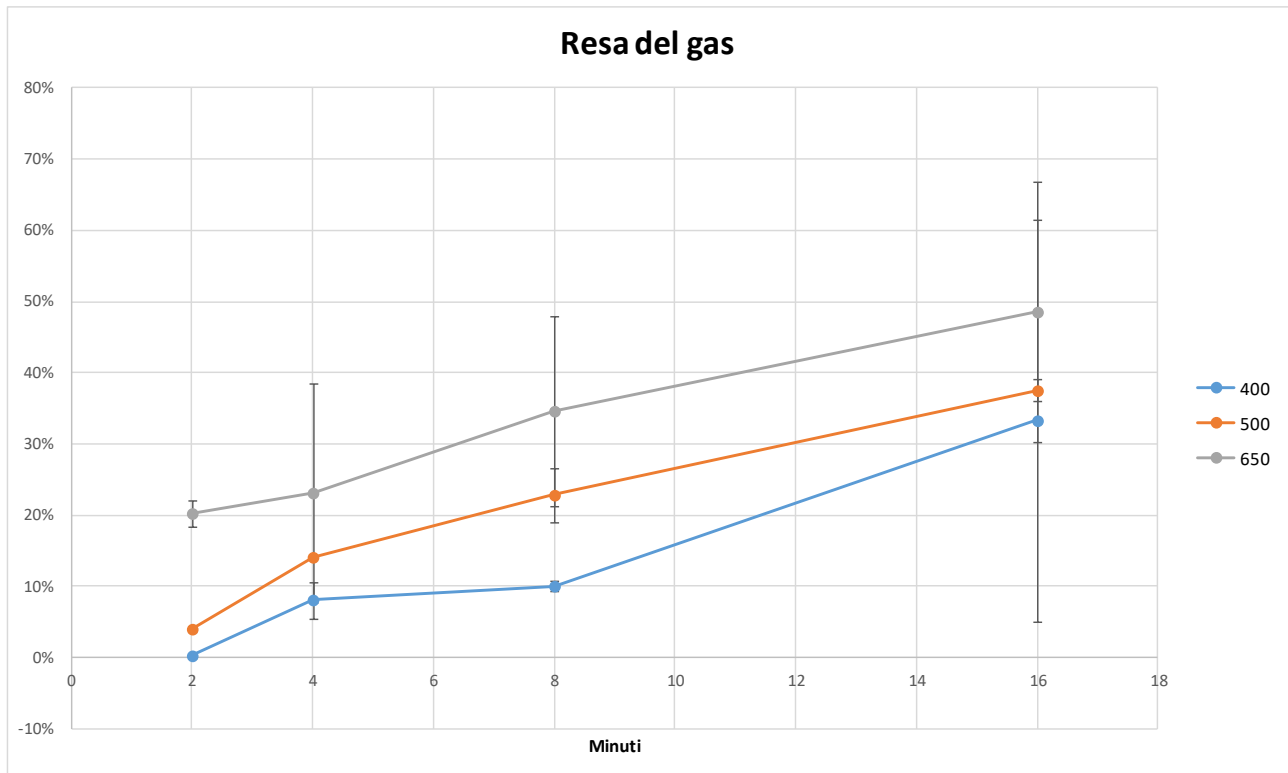


Grafico 3.1 d - Andamento della resa dei gas in funzione del tempo di pirolisi, ad ogni temperatura di pirolisi. Sono stati riportati i valori medi delle repliche e le ds

Lo studio dell'andamento della resa della massa della LP (definita come la frazione organica del bio-olio insolubile in acqua), in funzione delle condizioni di pirolisi, permette di capire in quale modo la scelta delle condizioni di pirolisi influisca sulla quantità della frazione organica e solubile del bio-olio.

Il grafico 3.1e mostra la resa del LP in funzione del tempo di pirolisi, ad ogni temperatura di pirolisi. Escludendo condizioni di pirolisi estremamente blande (500°C e 400°C a 2 min), la resa di LP non è risultata significativamente influenzata dal tempo di pirolisi. Le rese di LP sono relativamente costanti. A 400°C la resa aumenta da 0,5% a 3,6% (rispettivamente a tempi di 2 min e 16 min), con una deviazione standard tra 0,1% e 2%, a 500°C la resa aumenta da 1% e 6%, con deviazione standard tra 0,1% e 1%. A 650 °C la resa è relativamente costante (considerando la variabilità del dato sperimentale) in un range tra 5% e 9%, con deviazione standard tra 0,5% e 3,8%.

Tuttavia, si osserva che la resa di LP aumenta all'aumento della temperatura di pirolisi, mentre la resa del bio-olio non varia significativamente; questo significa che, all'aumento delle condizioni di pirolisi (temperatura e tempo), la resa della frazione acquosa del bio-olio diminuisce, mentre quella organica aumenta.

I dati del grafico 3.1e sono simili ai dati di presenti in letteratura. (Kim *et al.*, 2011) Kim *et al.* (2011) hanno pirolizzato, con un reattore a letto fluidizzato, biomassa legnosa e ha estratto la lignina pirolitica, dal bio-olio, secondo il metodo di Scholze *et al.* (2001). Sono state studiate le proprietà della lignina pirolitica al variare delle condizioni (temperatura e tempo) dalla pirolisi fast. La biomassa è stata sottoposta a pirolisi fast, con tempi di residenza di 1,2, 1,9, 3,8 e 7,7 secondi (s), e alle temperature di 400 °C, 450 °C, 500 °C e 550 °C.

La resa percentuale della LP, rispetto alla biomassa, è aumentata all'aumentare della temperatura, tra 400 °C e 550 °C, variando tra 10% e 21%, per 1,9 s come tempo di residenza.

Tuttavia, la resa della LP, al variare del tempo di residenza, a una temperatura di pirolisi di 500 °C, non varia significativamente tra 1,2 s e 3,8 s, variando tra 17,2% e 18,1%, ma subisce una visibile diminuzione tra 3,8 s e 7,7 s, variando da 18% a 8,1%. Secondo lo studio di Kim *et al.* (2011), questo è stato considerato un punto critico; tra 3,8 s e 7,7 s, avvengono reazioni di cracking termico, che portano alla decomposizione pirolitica della lignina pirolitica.

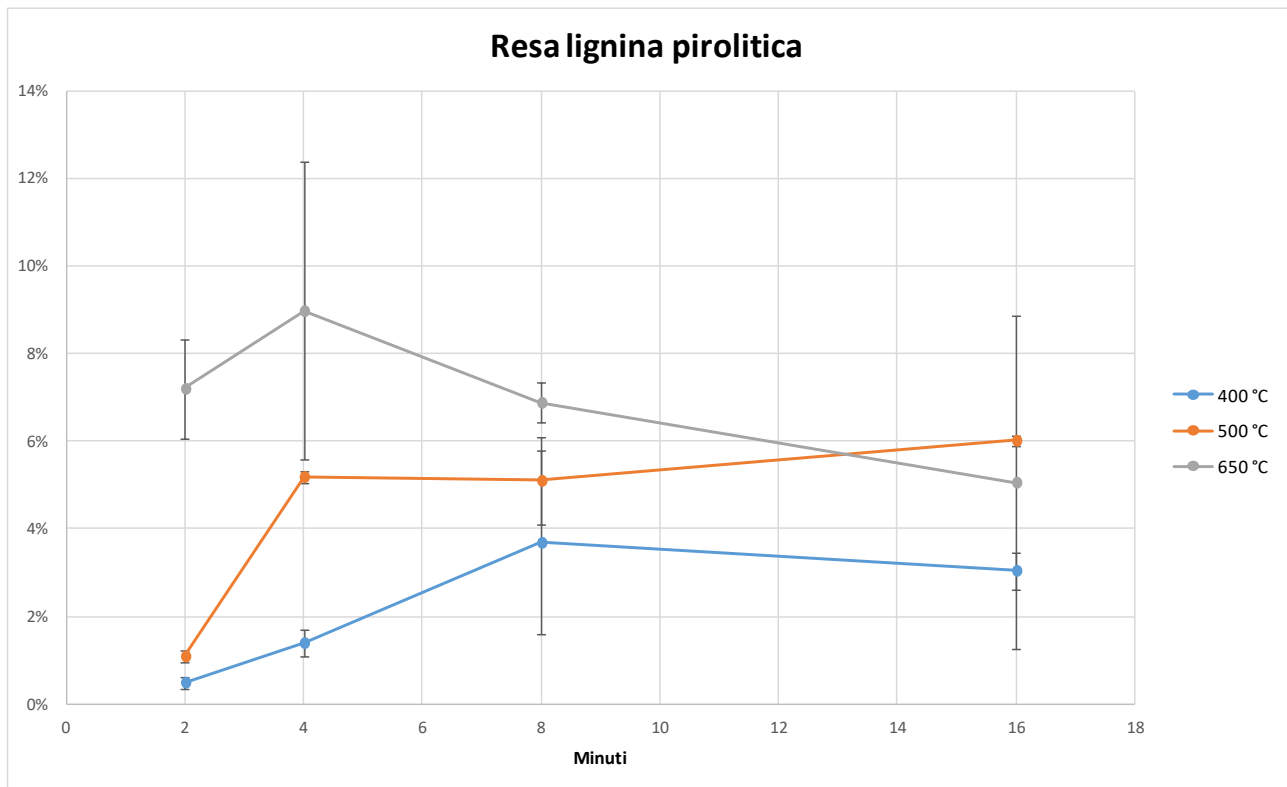


Grafico 3.1 e - Andamento della resa della LP in funzione del tempo di pirolisi, ad ogni temperatura di pirolisi. Sono stati riportati i valori medi delle repliche e le ds

Al fine di confermare l'attendibilità dei dati relativi alla LP, trovati in questo studio, è stato svolto un confronto coi dati di altri studi presenti in letteratura. (Chiaromonte *et al.*, 2007; Mohan *et al.*, 2006; Choi *et al.*, 2014; Gargiulo *et al.*, 2016; Zhou *et al.*, 2014; Scott *et al.*, 1999; Kim *et al.*, 2011) Non in tutti questi lavori sono stati riportati i valori di resa in peso della LP reali; per questi, è stata considerata la resa in peso della frazione insolubile in acqua, prodotta dalle pirolisi. In questo caso, i valori riportati, rispetto a quelli reali della LP, sono leggermente sovrastimati.

Dal grafico 3.1f, si osserva che i valori di resa relativi alle pirolisi fast sono compresi in un range tra 10% e 18%, in particolare si osserva che i valori riferiti alla frazione insolubile sono compresi in un range tra 14,7% e 18%, mentre i valori delle LP calcolati direttamente sono compresi in un range tra 10,7% e 18,2%.

Sia la pirolisi lenta che la pirolisi intermedia (svolta in questo lavoro) mostrano rese di LP pari a 3% e 5%, rispettivamente.

In conclusione, la pirolisi fast produce rese di LP più alte rispetto alle altre procedure pirolitiche.

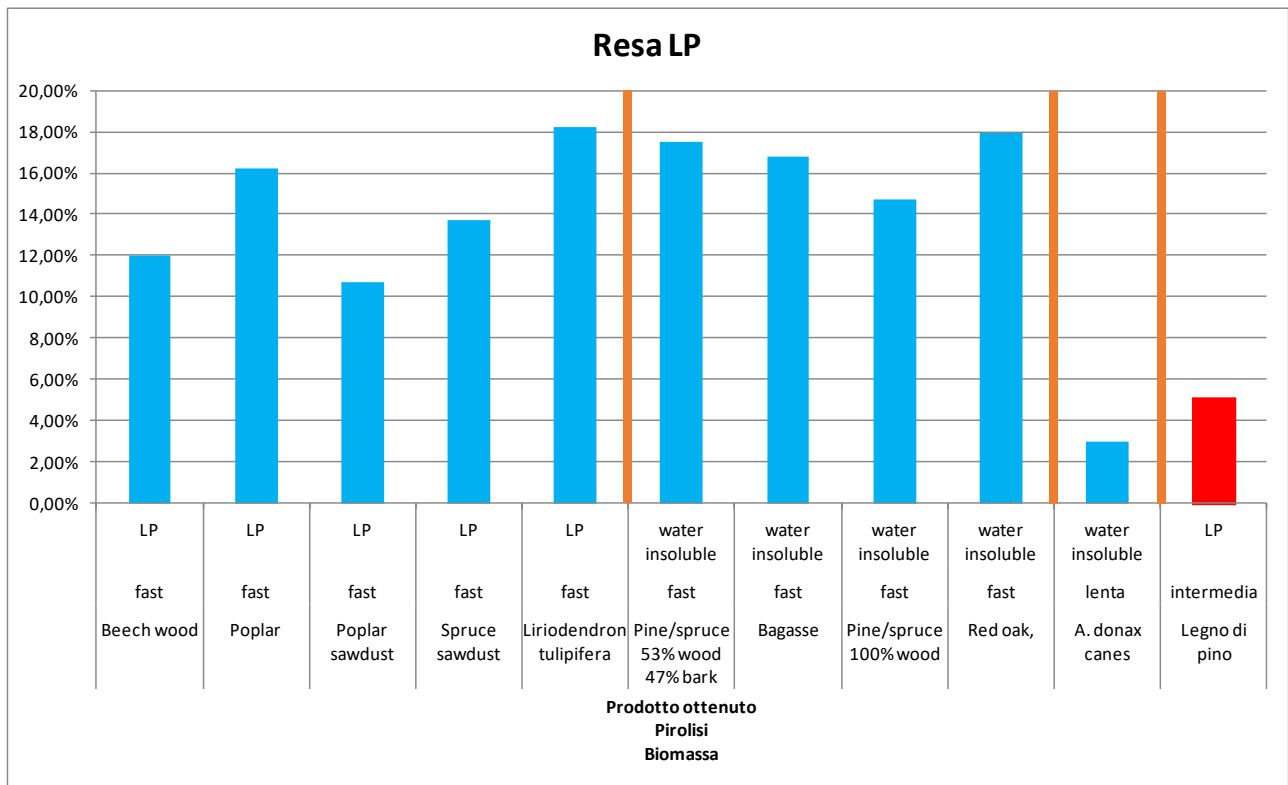


Grafico 3.1 f – Grafico relativo ai dati di LP raccolti in letteratura. Viene indicato il prodotto di pirolisi a cui corrispondono i valori di LP, il processo pirolitico, la biomassa iniziale. Il valore rosso è il valore di LP ottenuto in questo lavoro, a 500 °C, per 8 minuti

In conclusione, è stato osservato che le condizioni di pirolisi (temperatura e tempo), sulle rese dei prodotti di pirolisi, risultano avere un'influenza diversa: all'aumentare della temperatura e del tempo di pirolisi, la resa di biochar diminuisce e quelle del gas e della LP aumentano, mentre la resa di bio-olio (escludendo alcune condizioni) non varia in maniera significativa al variare dei parametri utilizzati per la pirolisi.

3.2 Analisi del Gas

L'influenza di temperatura e di tempo di pirolisi è risultata variabile per quanto riguarda la composizione del gas di pirolisi (Grafico 3.2a).

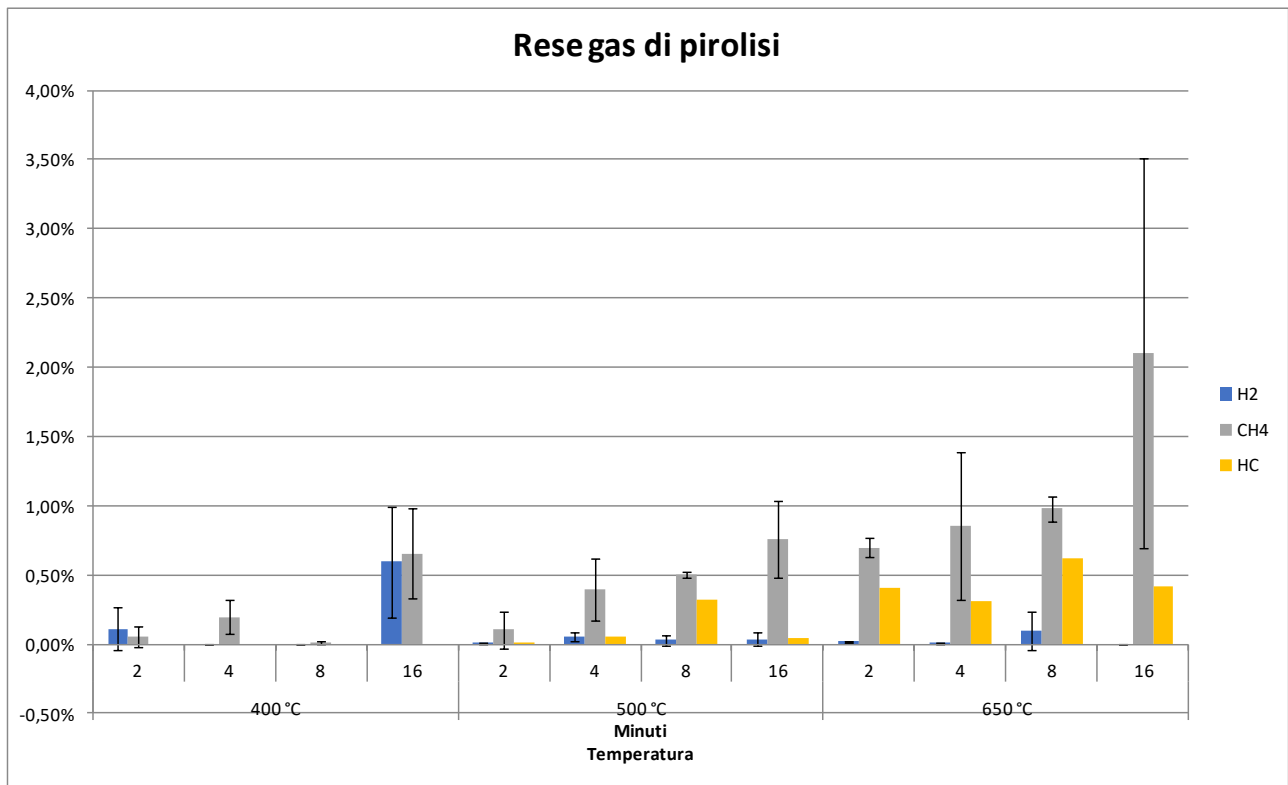


Grafico 3.2 a - Rese dei gas H₂, CH₄ e HC, in funzione del tempo e della temperatura di pirolisi. Sono stati riportati i valori medi delle repliche e le ds

Nel grafico 3.2a, sono riportate le rese dei gas H₂, CH₄ e HC; le variazioni di resa di questi gas sono comprese solo tra lo 0% e il 2% circa, ed è possibile osservare un'alta produzione di CH₄ nelle condizioni di pirolisi più estreme (e.g. 650 °C per 16 min).

Il grafico 3.2b mostra la resa del H₂ in funzione del tempo di pirolisi, ad ogni temperatura di pirolisi. La resa di H₂ è risultata modesta in tutte le condizioni testate. Al variare della temperatura e del tempo di pirolisi, la resa del H₂ non è stata significativamente differente a 500 °C e 600 °C (anche in virtù di una fortissima variabilità dell'analisi). Le rese di H₂ sono comprese, a 500 °C, tra 0% e 0,05% (rispettivamente a tempi di 2 min e 16 min), con una deviazione standard dal 0% al 0,05%; a 650 °C tra 0% e 0,10%, con una deviazione standard dal 0% al 0,14%. Va considerato che il sistema utilizzato (GC-TCD utilizzante elio come gas di trasporto) è poco sensibile nel quantificare il H₂.

Nel caso di 400 °C a 16 minuti, si osserva un aumento della resa del H₂, che aumenta fino al 0,59%, con una deviazione standard del 0,40%.

I dati del grafico 3.2b sono diversi dai dati presenti in letteratura. (Fassinou *et al.*, 2009)

Ferdinand Fassinou *et al.* (2009) hanno pirolizzato, con un cilindro in acciaio dotato di un sistema di riscaldamento, trucioli di pino dell'Ardèche (Francia), studiando il ruolo della temperatura, del tempo di permanenza e della portata della biomassa nelle rese dei prodotti. Hanno eseguito pirolisi

lente, per 15, 30 e 60 minuti, con portate di biomassa di 10, 15 e 20 kg/h e a temperature di 450 °C, 550 °C, 650 °C e 750 °C.

La resa del H₂ è aumentata sia all'aumentare della temperatura, tra 450 °C e 750 °C, variando da 0,06% a 0,96% in peso, per 15 minuti come tempo di residenza, sia all'aumento del tempo di residenza, tra 15 e 60 minuti, variando da 0,96% a 1,34% in peso, a 750 °C.

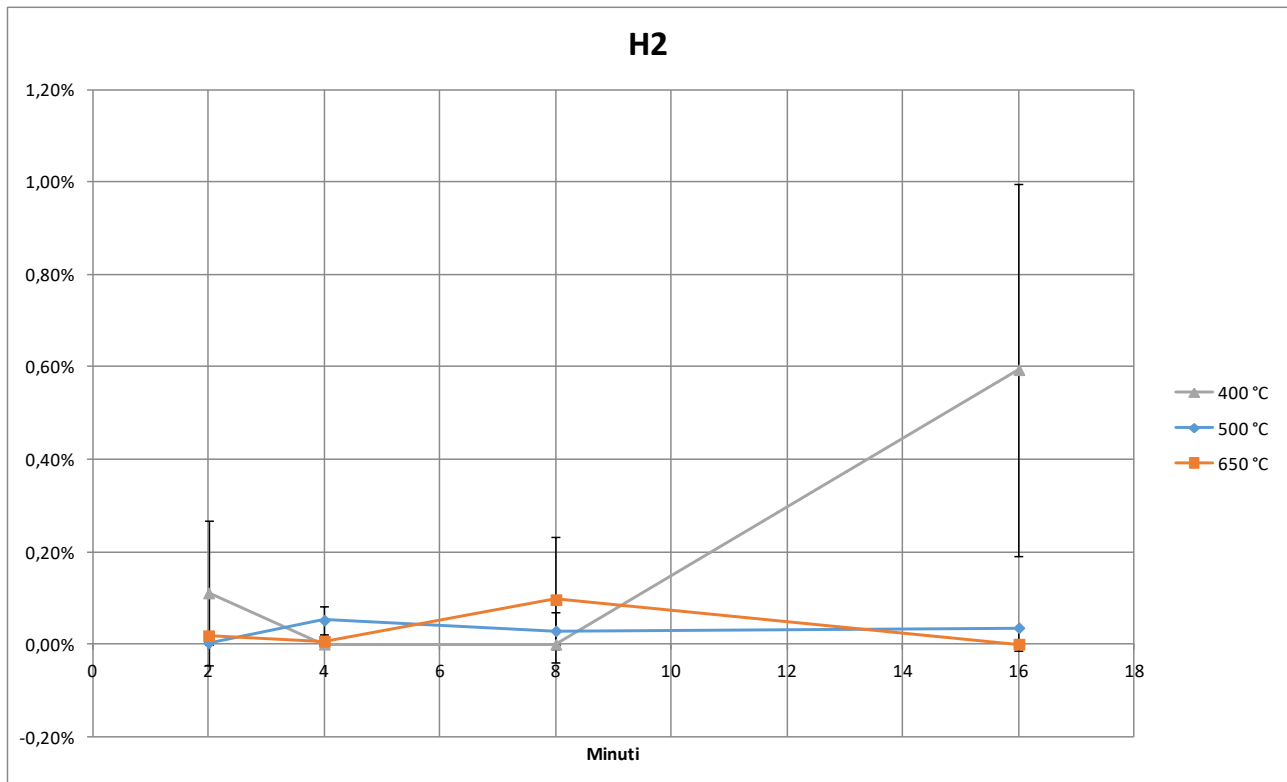


Grafico 3.2 b - Resa di H₂ prodotto in funzione del tempo di pirolisi, ad ogni temperatura di pirolisi. Sono stati riportati i valori medi delle repliche e le ds

Il grafico 3.2c mostra la resa del CH₄ in funzione del tempo di pirolisi, ad ogni temperatura di pirolisi. Sia all'aumentare della temperatura che del tempo di pirolisi, si osserva un aumento caratteristico della resa del CH₄: è variata, a 400 °C, da 0,01% a 0,65% (rispettivamente a tempi di 2 min e 16 min), a 500 °C da 0,10% a 0,76%, a 650 °C da 0,70% a 2,10%, con deviazione standard comprese tra 0,01% e 0,33%, tra 0,02% e 0,28% e tra 0,07% e 1,40% rispettivamente.

I dati del grafico 3.2c sono simili ai dati presenti in letteratura. (Fassinou *et al.*, 2009)

Ferdinand Fassinou *et al.* (2009) hanno pirolizzato trucioli di pino, eseguendo pirolisi lente, per 15, 30 e 60 minuti, con portate di biomassa di 10, 15 e 20 kg/h e a temperature di 450 °C, 550 °C, 650 °C e 750 °C.

La resa del CH₄ è aumentata sia all'aumentare della temperatura, tra 450 °C e 750 °C, variando da 2,16% a 5,34% in peso, per 15 minuti come tempo di residenza, sia all'aumentare del tempo di residenza, tra 15 e 60 minuti, variando da 5,34% a 5,81% in peso, a 750 °C. Quest'andamento è in

accordo con i dati ottenuti in questo studio, ma presenta valori più alti, poiché i tempi di residenza nel pirolizzatore sono più lunghi (15-60 minuti).

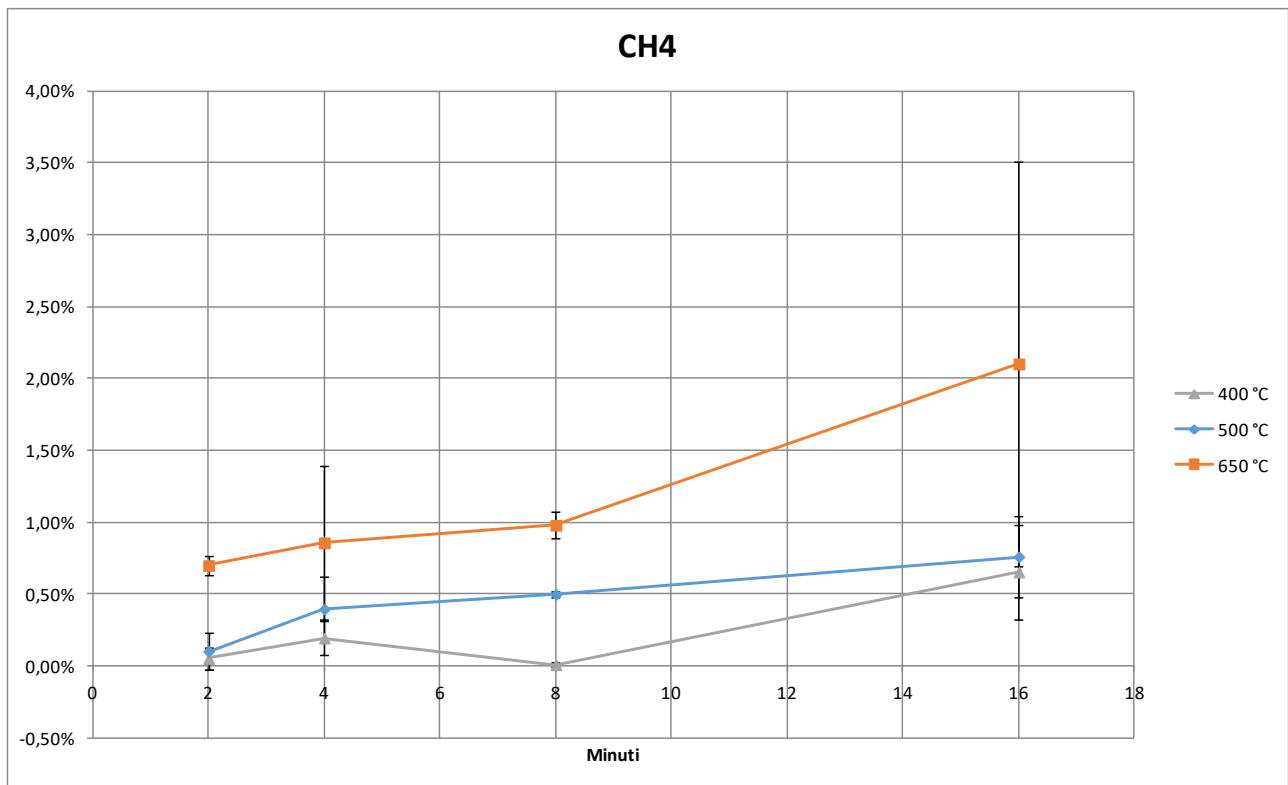


Grafico 3.2 c - Resa di CH₄ prodotto in funzione del tempo di pirolisi, ad ogni temperatura di pirolisi. Sono stati riportati i valori medi delle repliche e le ds

Il grafico 3.2d mostra la resa del CO₂ in funzione del tempo di pirolisi, ad ogni temperatura di pirolisi. Sia all'aumentare della temperatura che del tempo di pirolisi, si osserva un aumento caratteristico della resa del CO₂. Solo a 500 °C a 16 minuti, si può osservare una diminuzione di CO₂, che corrisponde anche al valore di resa di CO₂ più basso. La resa è aumentata, a 400 °C, da 0,08% a 3,26% (rispettivamente a tempi di 2 min e 16 min), a 500 °C da 1,12% a 7,30%, a 650 °C da 4,41% a 8,29%, con deviazione standard comprese tra 0,02% e 0,32%, tra 0,15% e 0,66% e tra 0,79% e 3,52% rispettivamente. La diminuzione di resa del CO₂, osservabile a 500 °C per 16 minuti, può essere interpretata come una perdita di CO₂, causata da tempi di reazione lunghi, oppure come errore sperimentale (dovuto alla procedura di raccolta del gas o all'analisi TCD).

I dati del grafico 3.2d sono simili ai dati presenti in letteratura. (Fassinou *et al.*, 2009)

Ferdinand Fassinou *et al.* (2009) hanno pirolizzato trucioli di pino, eseguendo pirolisi lente, per 15, 30 e 60 minuti, con portate di biomassa di 10, 15 e 20 kg/h e a temperature di 450 °C, 550 °C, 650 °C e 750 °C.

La resa del CO₂ è aumentata sia all'aumentare della temperatura, tra 450 °C e 750 °C, variando da 1,71% a 13,89% in peso, per 15 minuti come tempo di residenza, presentando il valore più basso a

550 °C, sia all'aumentare del tempo di residenza, tra 15 e 60 minuti, variando da 13,89% a 16,88% in peso, a 750 °C. Quest'andamento è in accordo con i dati ottenuti in questo studio, ma presenta valori più alti, come osservato nei casi precedenti.

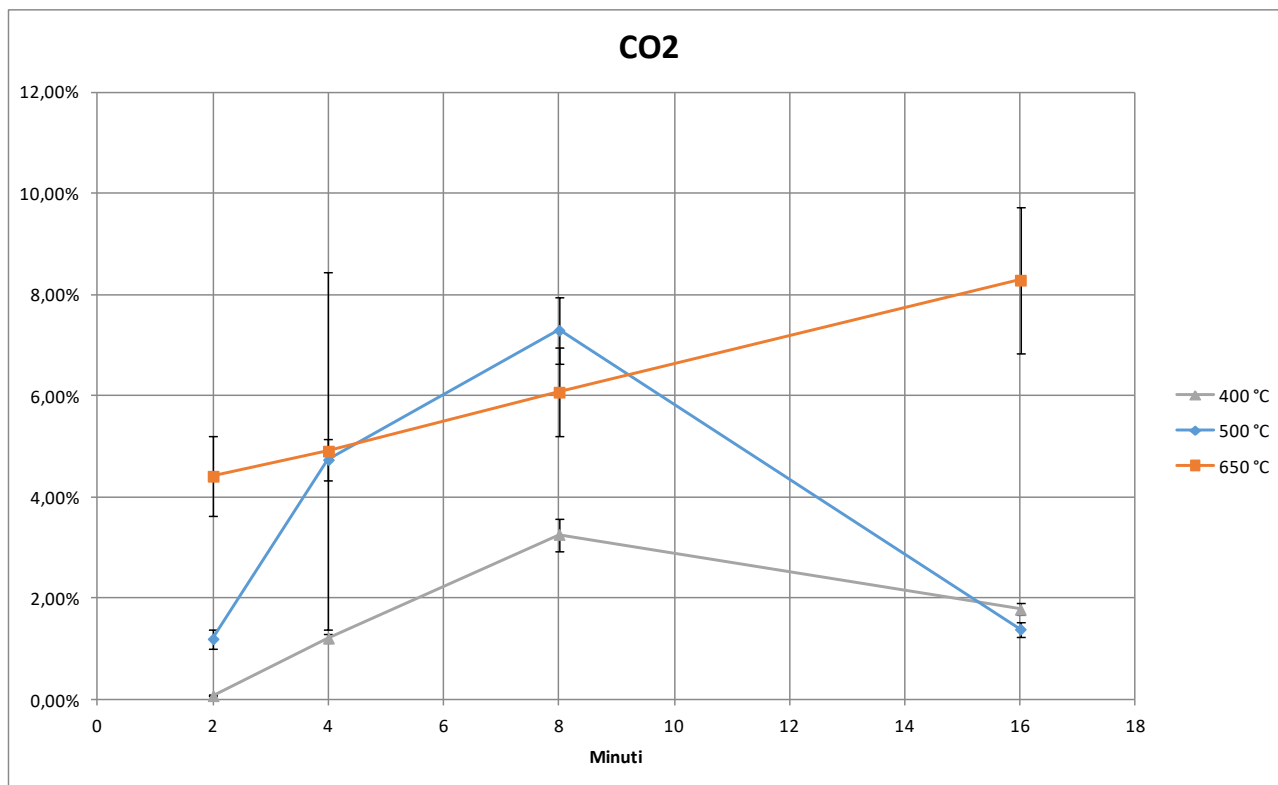


Grafico 3.2 d - Resa di CO2 prodotta in funzione del tempo di pirolisi, ad ogni temperatura di pirolisi. Sono stati riportati i valori medi delle repliche e le ds

Il grafico 3.2e mostra la resa del CO in funzione del tempo di pirolisi, ad ogni temperatura di pirolisi. Sia al variare della temperatura che del tempo di pirolisi, si osserva un aumento caratteristico della resa del CO: è variata, a 400 °C, da 0% a 30,24% (rispettivamente a tempi di 2 min e 16 min), a 500 °C da 2,7% a 35%, a 650 °C da 14,70% a 37,73%, con deviazione standard comprese tra 0% e 28,10%, tra 0,16% e 3,3% e tra 1,1% e 15% rispettivamente.

I dati del grafico 3.2e sono simili ai dati presenti in letteratura. (Fassinou *et al.*, 2009)

Ferdinand Fassinou *et al.* (2009) hanno pirolizzato trucioli di pino, eseguendo pirolisi lente, per 15, 30 e 60 minuti, con portate di biomassa di 10, 15 e 20 kg/h e a temperature di 450 °C, 550 °C, 650 °C e 750 °C.

Con 15 minuti come tempo di residenza, la resa del CO osservata dagli autori è aumentata all'aumentare della temperatura, tra 450 °C e 750 °C, variando da 6,19% a 27,52% in peso. A 750° la resa del CO diminuisce all'aumentare del tempo di residenza, da 15 a 60 minuti, variando da 27,52% a 20,71% in peso, a 750 °C. Quest'andamento è in disaccordo con i dati ottenuti in questo

studio perché tempi di residenza più lunghi supportano le reazioni di gassificazione del carbone, diminuendo la concentrazione del CO nel gas.

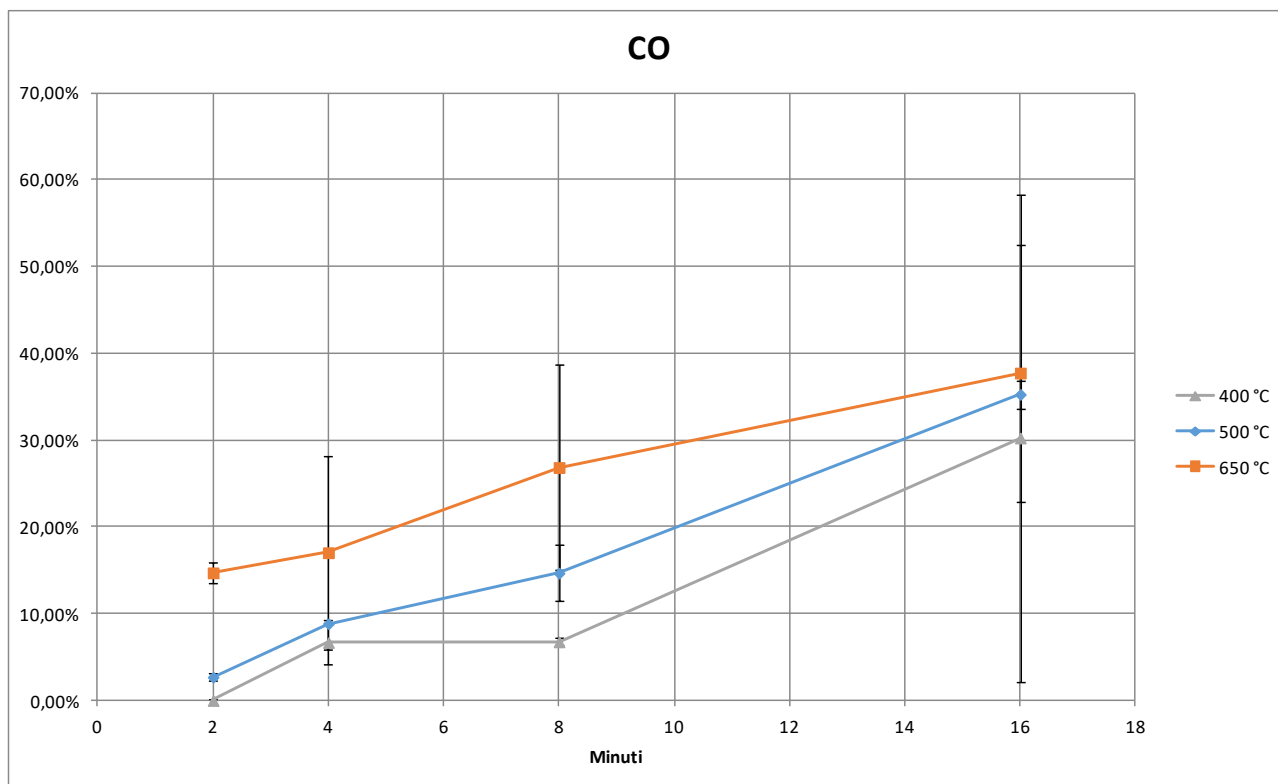


Grafico 3.2 e - Resa di CO in funzione del tempo di pirolisi, ad ogni temperatura di pirolisi. Sono stati riportati i valori medi delle repliche e le ds

Il grafico 3.2f mostra la resa del HC (somma di propene e propano) in funzione del tempo di pirolisi, ad ogni temperatura di pirolisi. Sia al variare della temperatura che del tempo di pirolisi, la resa del HC non è stata significativamente differente: i valori sono compresi, a 500 °C, tra 0% e 0,32% (rispettivamente a tempi di 2 min e 16 min), con una deviazione standard dallo 0% allo 0,08%; a 650 °C tra 0,31% e 0,62%, con una deviazione standard dallo 0,15% allo 0,60%.

Nel caso dei 400 °C, non è stata “identificata” la produzione di HC.

I dati del grafico 3.2f sono simili ai dati presenti in letteratura. (Fassinou *et al.*, 2009)

Ferdinand Fassinou *et al.* (2009) hanno pirolizzato trucioli di pino, eseguendo pirolisi lente, per 15, 30 e 60 minuti, con portate di biomassa di 10, 15 e 20 kg/h e a temperature di 450 °C, 550 °C, 650 °C e 750 °C.

La resa del HC non varia significativamente, all’aumentare del tempo di residenza, da 15 a 60 minuti, variando nel range compreso tra 1,39% e 2,28% in peso, a 750 °C.

Ma la resa del HC aumenta all’aumentare della temperatura, tra 450 °C e 750 °C, variando da 0,23% a 2,18% in peso, per 15 minuti come tempo di residenza. Quest’andamento è in disaccordo con i dati ottenuti in questo studio, perché il gas di pirolisi di Fassinou *et al.* (2009) è stato

analizzato dai 15 ai 60 minuti di reazione, mentre in questo studio dai 2 ai 16 minuti; tempi di reazione più lunghi producono più composti gassosi perché il materiale si scinde di più.

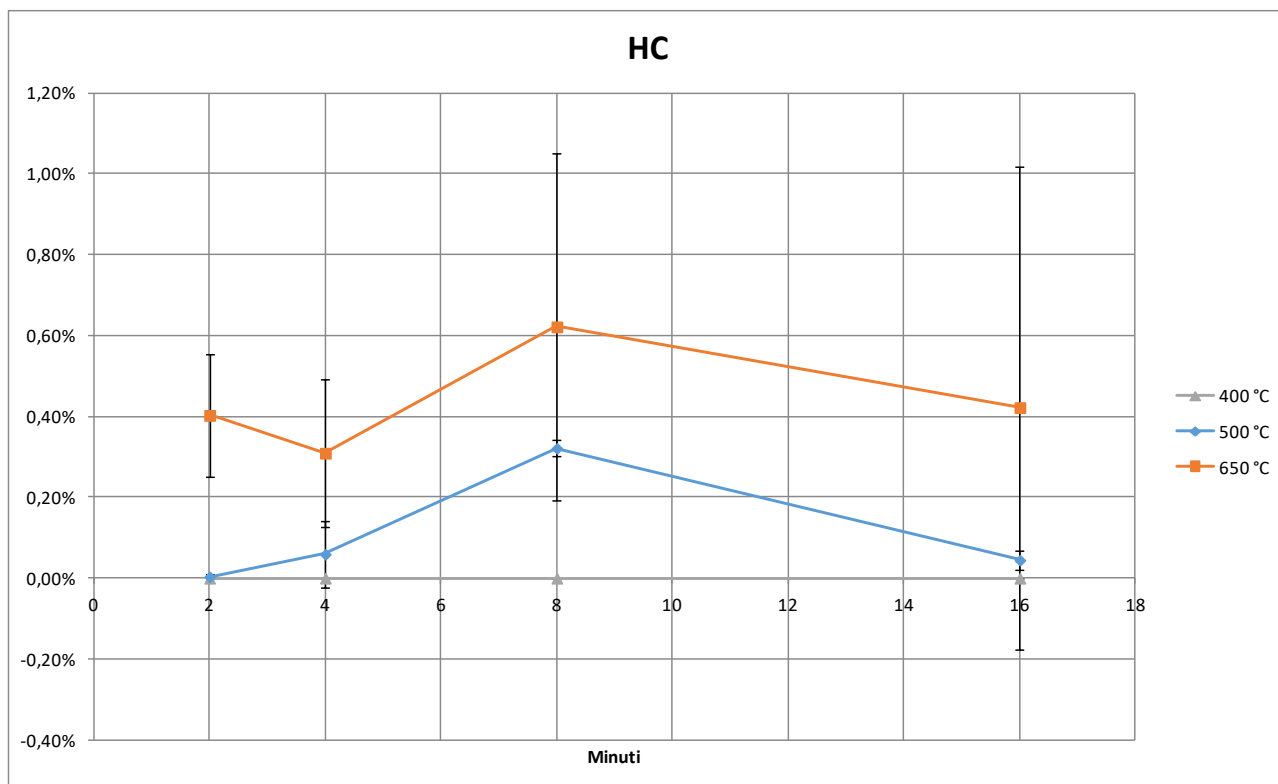


Grafico 3.2 f - Resa di HC prodotto in funzione del tempo di pirolisi, ad ogni temperatura di pirolisi. Sono stati riportati i valori medi delle repliche e le ds

I maggiori quantitativi di gas, in questo studio, sono stati ottenuti a 650 °C.

3.3 Solubilità

In diversi volumi, di soluzione di acqua distillata e di soluzione contenente 1% NaHCO_3 , è stata disciolta la medesima massa dello stesso campione modello (C20), al fine di determinare la solubilità residuale della LP in 2 diversi tipi di ambienti acquosi (neutro e alcalino), a diverse concentrazioni di biomassa.

Il campione ottenuto a 650 °C per 4 minuti è stato utilizzato come modello per valutare la solubilità in funzione del livello di diluizione. Per quanto riguarda l'acqua distillata, la parte solubilizzabile è risultata non influenzata dalla concentrazione, con una frazione di massa solubilizzata tra 5% e 9%. Utilizzando una soluzione a 1% di NaHCO_3 , la massa solubile è aumentata all'aumentare del volume del solvente. La diminuzione della concentrazione del campione in soluzione ha determinato un incremento da 30% al 70% di massa di LP solubilizzata (Grafico 3.3a).

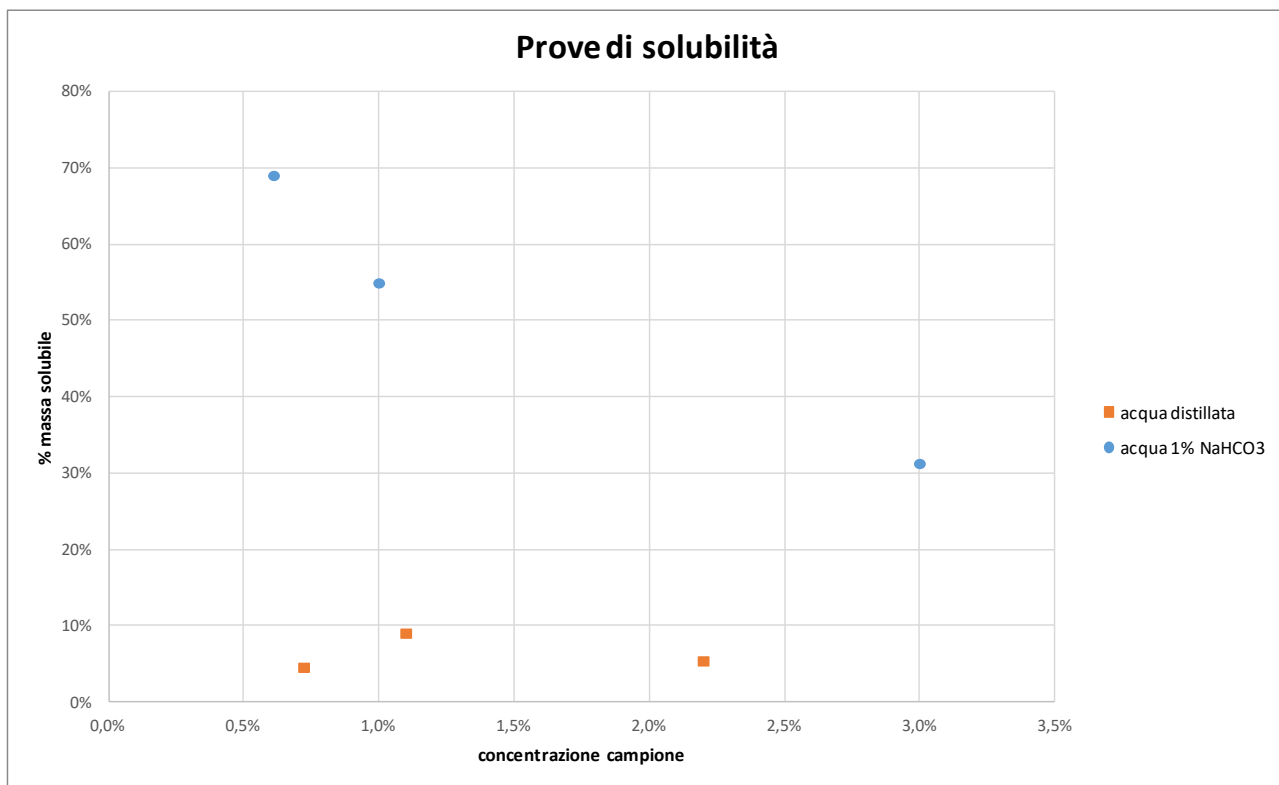


Grafico 3.3 a - Valori percentuali di massa solubile del campione C20 in soluzione acquosa e in soluzione 1% NaHCO₃, in funzione della relativa concentrazione in soluzione

Al fine di valutare in modo comparativo l'effetto delle condizioni di pirolisi sulla solubilità della LP in acqua, diverse LP (escluse i campioni ottenuti a 400 °C e a 500 °C per 2 minuti, di quantità troppo esigua) sono state disciolte in uguali volumi di acqua distillata (grafico 3.3b) e acqua contenente l'1% di bicarbonato determinando il pH risultante e, nel caso dei test con acqua distillata, la frazione solubile dei vari campioni di LP. Dal grafico 3.3b, si osserva che la frazione solubile in acqua aumenta all'aumentare delle condizioni di pirolisi, variando dal 11% al 26%, con una ds tra 0,8% e 21%. Quindi, mentre per concentrazioni di campione diverse, la frazione solubile non varia in maniera significativa, essa cambia considerando campioni, alla medesima concentrazione, ma ottenuti in condizioni di pirolisi diverse, quindi con composizione diversa.

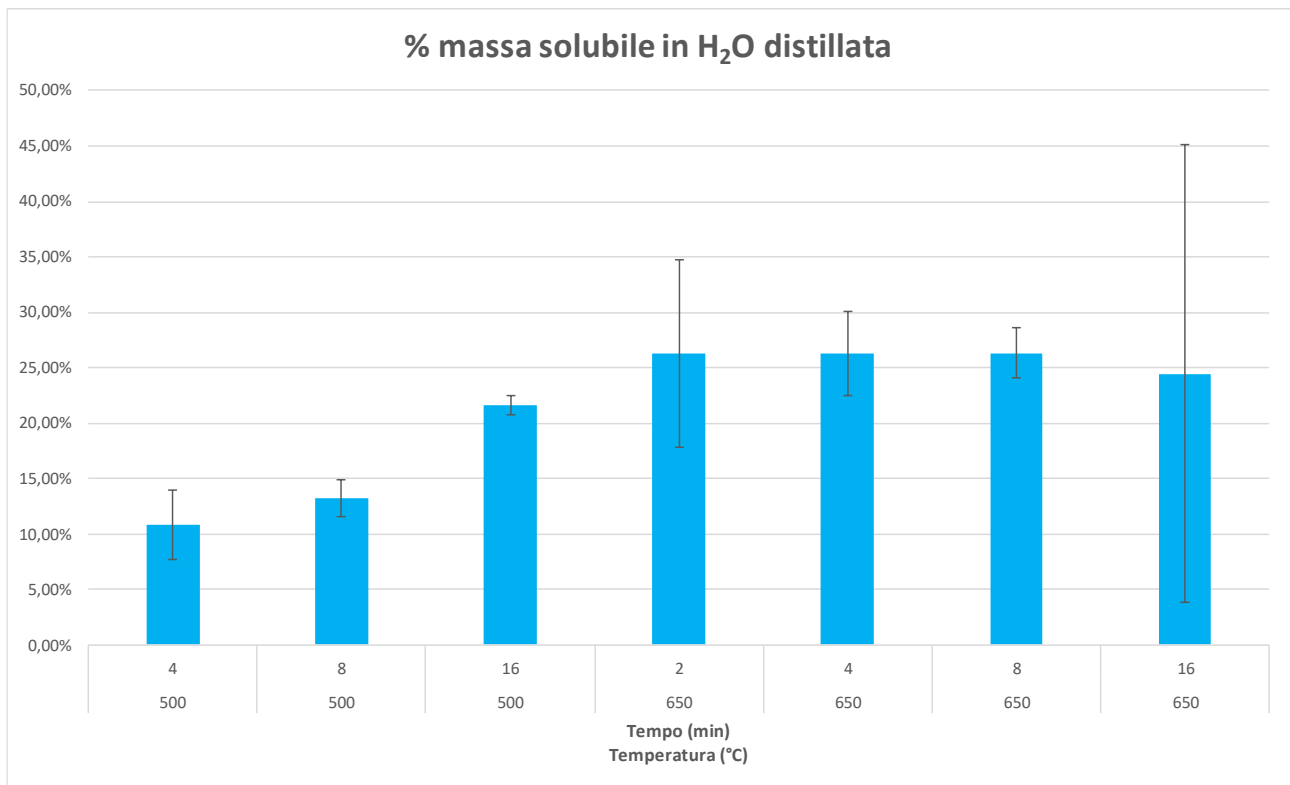


Grafico 3.3 b - Valori percentuali della percentuale di massa solubilizzata, per ogni campione, relativo ad ogni condizione di pirolisi (tempo e temperatura di pirolisi), in acqua distillata

Il pH della soluzione acquosa, risultante dalla dissoluzione, non è risultato largamente influenzato dalla temperatura e dal tempo di pirolisi utilizzate per la produzione dei campioni; solo una lieve diminuzione del pH è stata osservata per i test effettuati con H₂O distillata (Grafico 3.3c). In questo caso i campioni ottenuti a maggiori temperature e tempi di pirolisi hanno determinato un'acidificazione leggermente maggiore, variando il pH della soluzione da 6,9 a 5,8, con una ds tra 0% e 18%.

Nel caso delle soluzioni con 1% di NaHCO₃, il sistema tampone (pH 8) annulla l'effetto della LP disciolta, determinando minime variazioni di pH i cui valori sono risultati sempre tra 7,9 e 8,1, con una ds tra 0% e 12%. Questo indica che, per la medesima concentrazione del campione, una soluzione alcalina funge da sistema tampone, impedendo che la composizione del campione porti a una variazione del pH della soluzione.

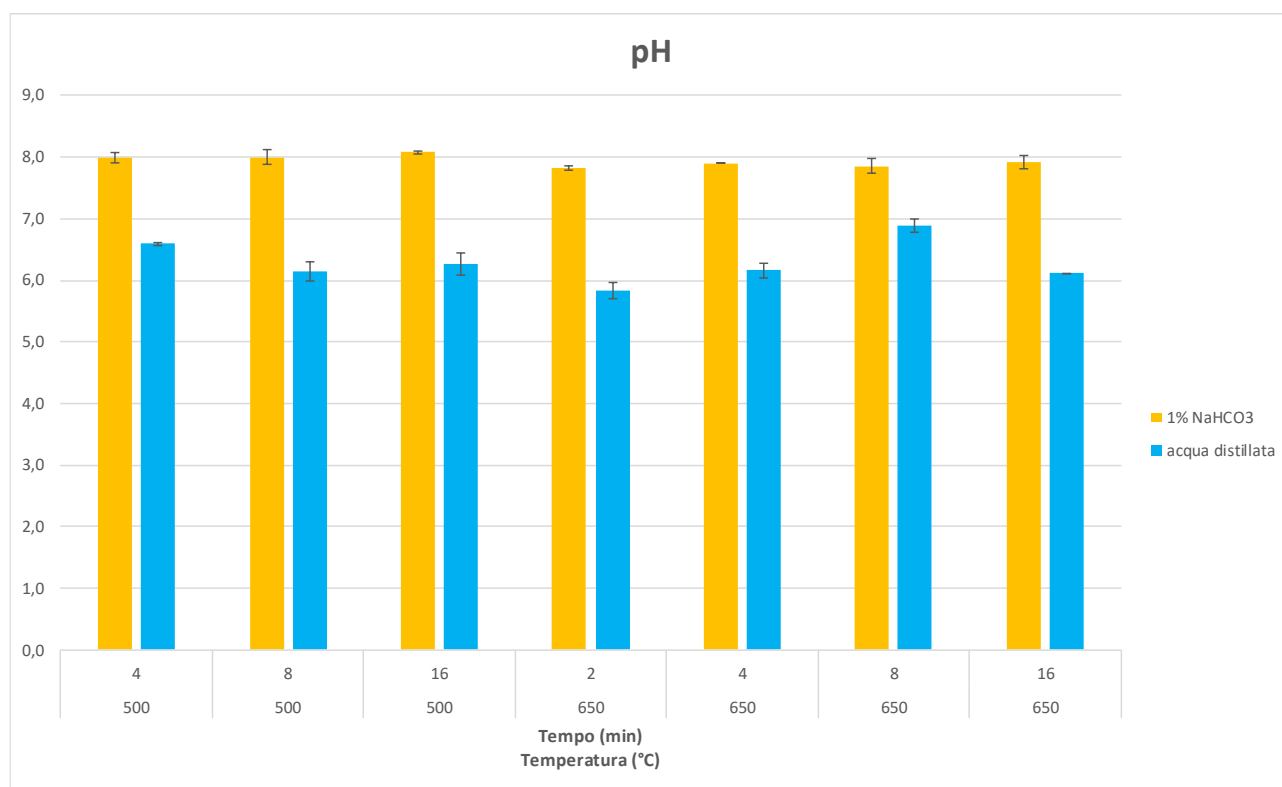


Grafico 3.3 c - Valori del pH della frazione solubile di ogni campione, relativo ad ogni condizione di pirolisi (tempo e temperatura di pirolisi), sia in acqua distillata che in soluzione 1% di NaHCO₃

3.4 TLC e SPE

Al fine di evidenziare il contenuto di monomeri, dimeri e oligomeri presenti in ogni campione di LP, sono state testate la TLC e la SPE. Tali tecniche si basano sulla ripartizione dei componenti di un campione, sulla base della loro solubilità nei solventi organici e dell'interazione con la fase stazionaria.

Tramite TLC, sono stati confrontati i campioni ottenuti a temperatura e tempi di pirolisi differenti (Figura 3.4a).

Purtroppo, queste tecniche cromatografiche non sono state idonee per una valutazione qualitativa dei componenti della LP. Per questo è stata successivamente testata la cromatografia di esclusione dimensionale (SEC), essendo questa tecnica in grado di frazionare le molecole in base alle loro dimensioni.

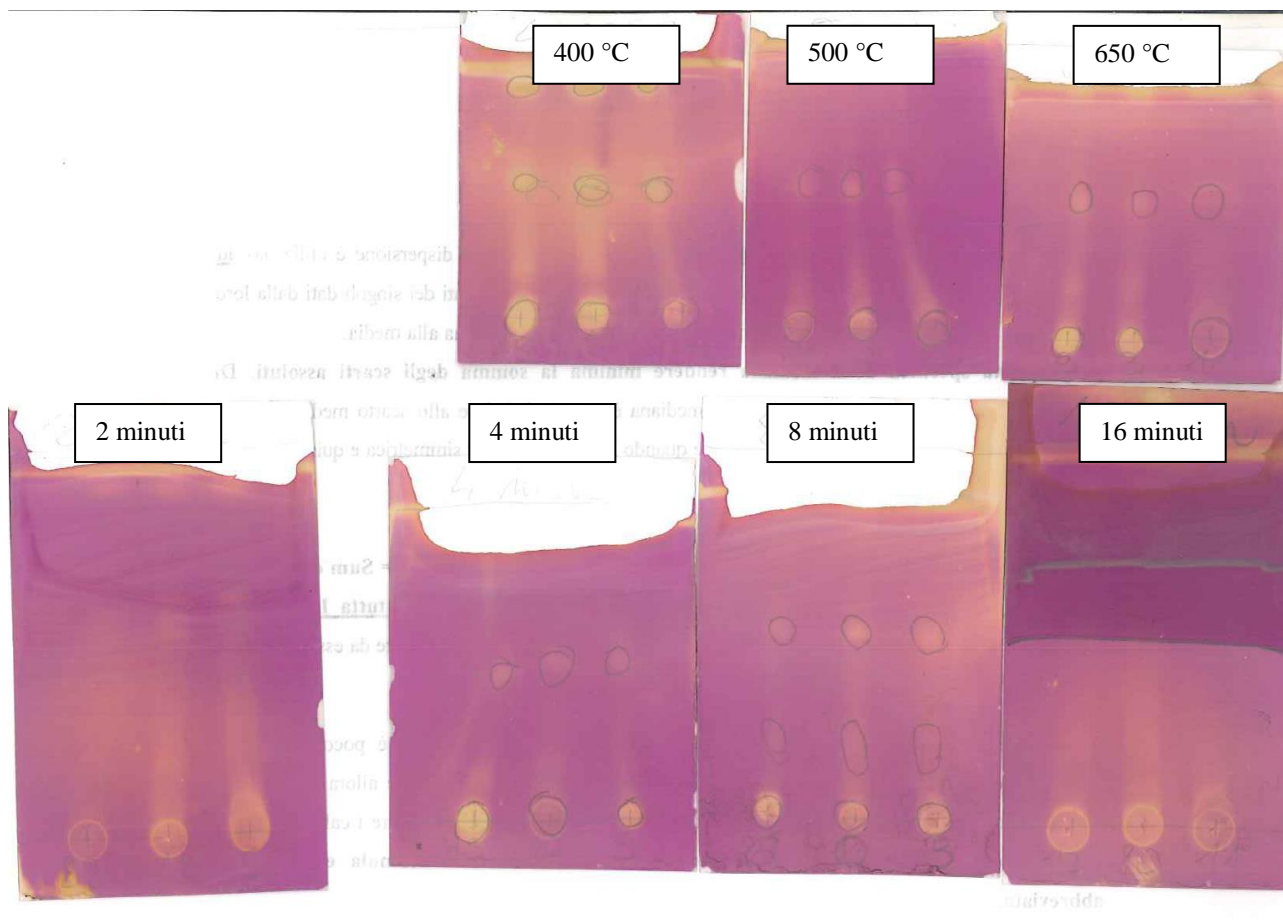


Grafico 3.4 a - Fogli di silice, immersi nel KMnO_4 , usati nelle analisi TLC

3.5 GC/MS

Uno scopo di questo studio è stato individuare il procedimento analitico più idoneo per caratterizzare il contenuto della LP su base molecolare.

Tramite analisi GC-MS del campione, in precedenza sililato, sono stati stimati i contenuti percentuali di monomeri e dimeri nei campioni di LP ottenuti, con l'analisi dei cromatogrammi ottenuti per ciascun campione (Grafico 3.5a). Per differenza, è stato calcolato anche il contenuto percentuale degli oligomeri.

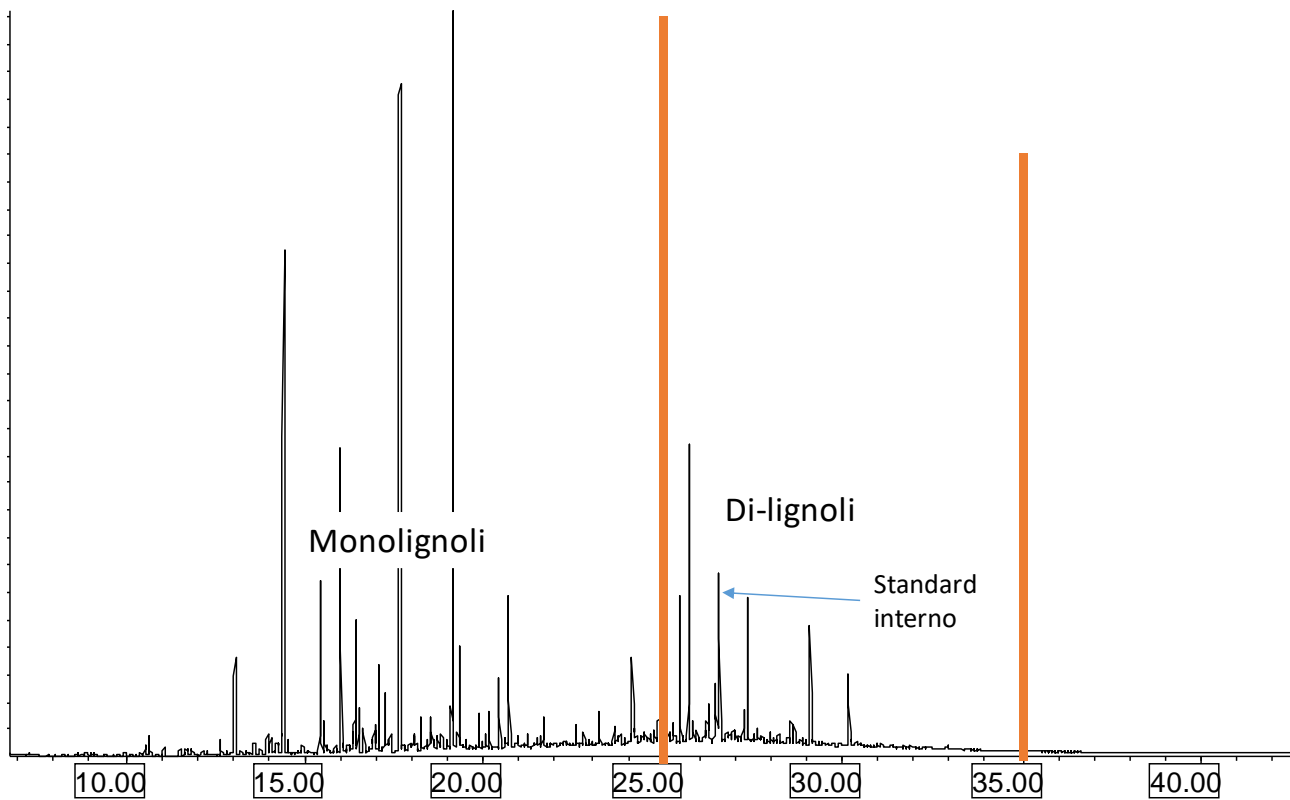


Grafico 3.5 a - Cromatogramma del campione C20, con asse x= tempo di ritenzione e asse y=abbondanza assoluta. Sono evidenziate le aree del cromatogramma dove sono state calcolate le quantità di monomeri e dimeri; inoltre viene indicato il picco corrispondente al SI

Il contenuto percentuale in peso, sia dei monomeri sia dei dimeri, diminuisce all'aumentare della temperatura, variando tra 17,8% e 47,2% e tra 11,27% e 36,40%, rispettivamente, e il contenuto dei monomeri rimane sempre più alto di quello dei dimeri. Il contenuto degli oligomeri aumenta all'aumentare della temperatura, variando tra 16,4% e 69,2%, inoltre è sempre nettamente maggiore rispetto al contenuto di monomeri e oligomeri, eccetto che nelle condizioni più blande (400 °C, 2 minuti) (Grafico 3.5b).

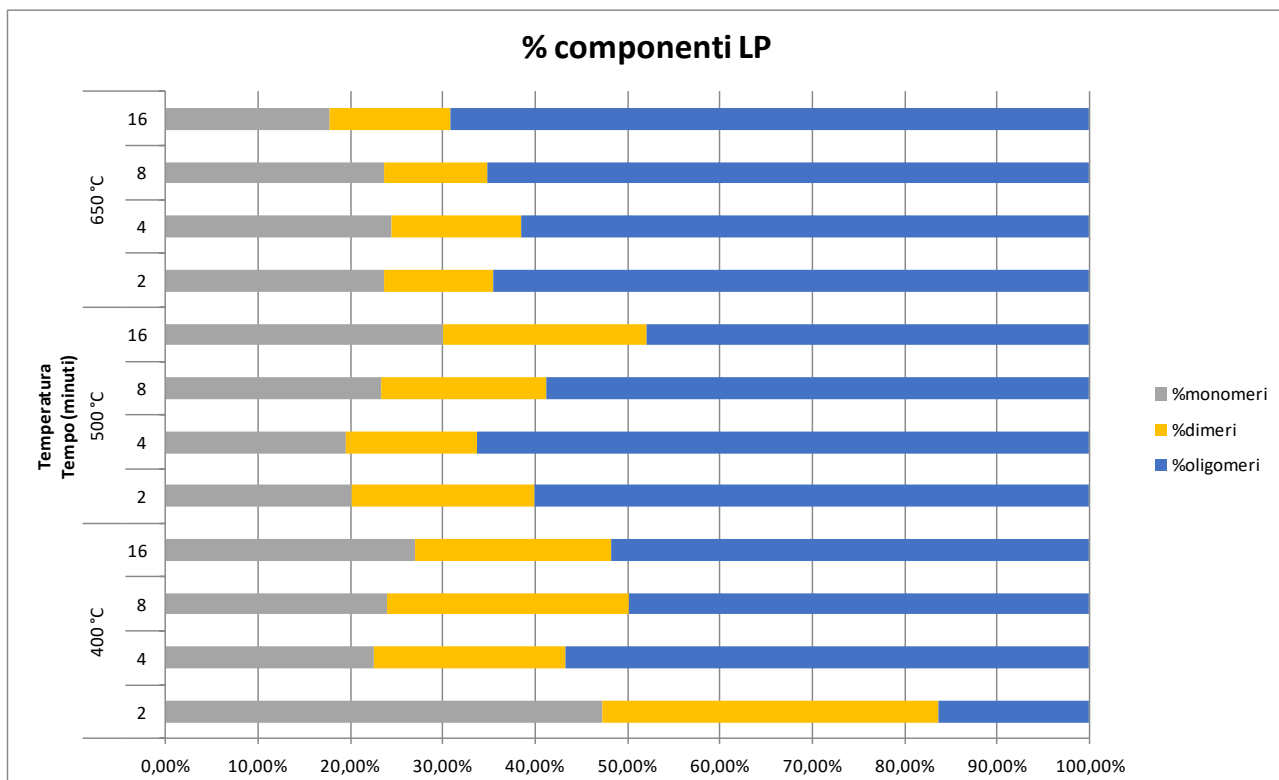


Grafico 3.5 b-Contenuto percentuale relativo al contenuto degli oligomeri in ogni campione di LP

Riassumendo, la LP è costituita principalmente da oligomeri, la cui concentrazione aumenta all'aumentare della temperatura di pirolisi. Il contenuto percentuale sia dei monomeri sia dei dimeri diminuisce all'aumentare della temperatura e del tempo di pirolisi.

In seguito, i dati ottenuti con la GC/MS sono stati combinati con quelli riguardanti le rese effettive di LP, moltiplicando la percentuale di monomeri e dimeri, di ogni campione di LP, per la corrispettiva resa di LP.

La resa dei monomeri aumenta sia all'aumentare della temperatura sia del tempo di pirolisi (Grafico 3.5c): all'aumento del tempo di pirolisi, a 400 °C, la resa aumenta dallo 0,25% allo 0,88% (rispettivamente a tempi di 2 min e 16 min), con una ds tra 0,18% e 0,49%, a 500 °C, la resa aumenta dallo 0,22% a 1,8%, con una ds tra 0,07% e 0,30%, ma a 650 °C, la resa non varia in maniera significativa, rimanendo compresa tra 1,1% e 2,2%, con una ds tra 0,38% e 1,1%.

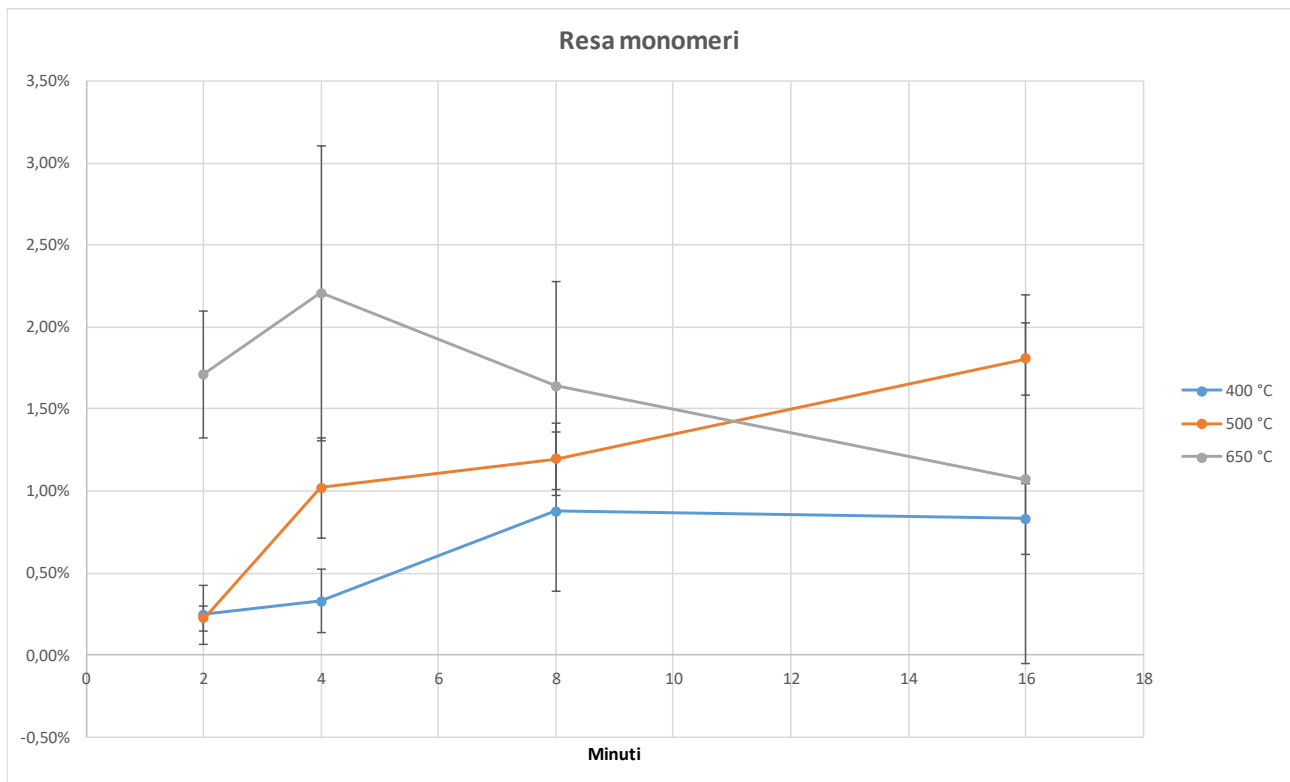


Grafico 3.5 c - Andamento della resa percentuale dei monomeri della LP, in funzione del tempo di pirolisi, per ogni temperatura di pirolisi. Sono stati riportati i valori medi delle repliche e la ds

La resa dei dimeri aumenta sia all'aumentare della temperatura sia del tempo di pirolisi (Grafico 3.5d): all'aumento del tempo di pirolisi, a 400 °C, la resa aumenta dallo 0,19% allo 0,94% (rispettivamente a tempi di 2 min e 16 min), con una ds tra 0,05% e 0,46%, a 500 °C, la resa aumenta dallo 0,21% a 1,3%, con una ds tra 0,02% e 0,40%, ma a 650 °C, la resa non varia in maniera significativa, rimanendo compresa tra 0,73% e 1,3%, con una ds tra 0,12% e 0,7%.

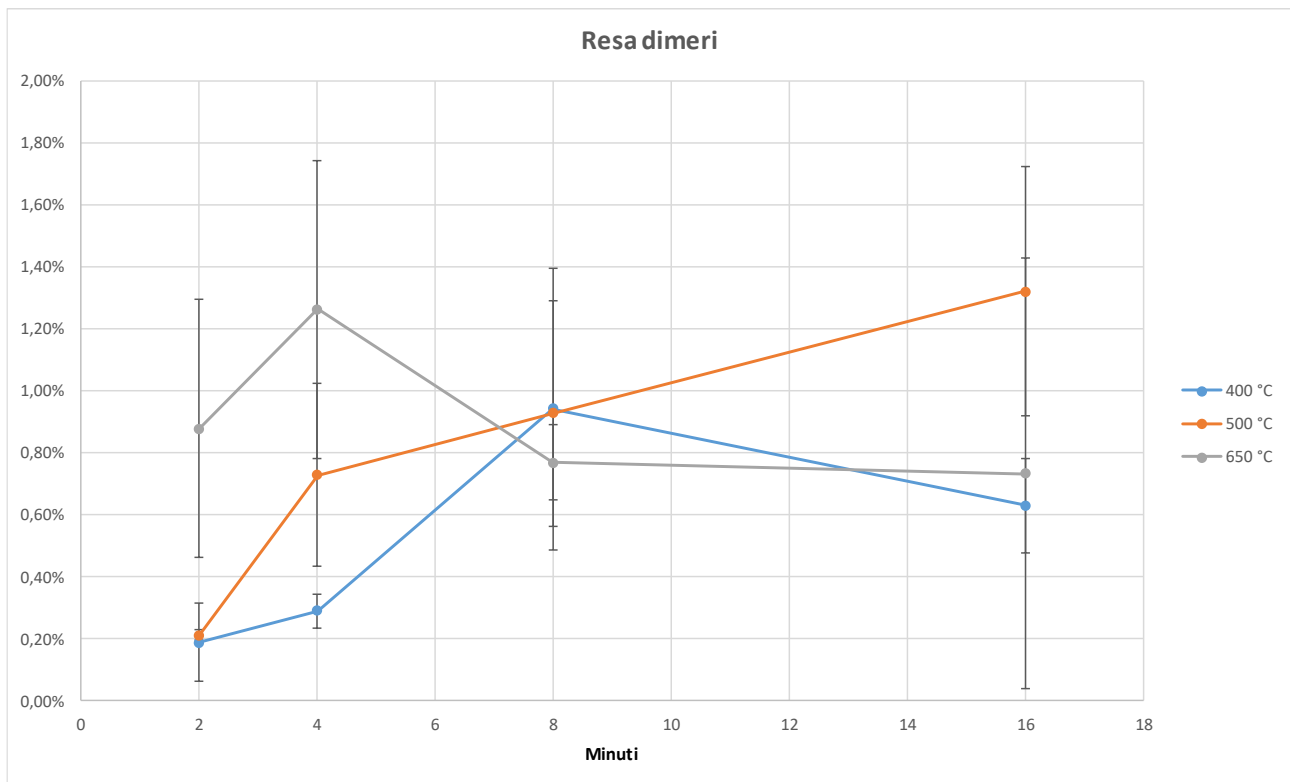


Grafico 3.5 d - Andamento della resa percentuale dei dimeri della LP, in funzione del tempo di pirolisi, per ogni temperatura di pirolisi. Sono stati riportati i valori medi delle repliche e la ds

In questo lavoro, nei cromatogrammi GC/MS sono state calcolate le aree delle regioni tra 0 e 25 minuti, per quantificare i monomeri, e tra 25 e 35 minuti, per quantificare i dimeri. Questa scelta, di specifiche regioni di cromatogrammi, era stata già utilizzata in letteratura. (Gargiulo *et al.*, 2016)

Gargiulo *et al.* (2016) hanno isolato e caratterizzato la frazione insolubile del bio-olio (detta lignina pirolitica), prodotta dalla pirolisi lenta assistita da vapore, della biomassa *Arundo donax* (canna comune). Lo studio si è concentrato sui dati ottenuti a 700 °C.

Nell'analisi GC/MS, relativa alla lignina pirolitica dell'*Arundo donax*, nel cromatogramma sono stati identificati solo picchi piccoli, dovuti a IPA e alcuni monomeri di lignina. Più in dettaglio, nella regione tra 15 e 27 minuti sono stati identificati picchi di eluizione dovuti a derivati fenolici monomerici, mentre nella regione tra 35 e 50 minuti sono stati identificati picchi dovuti ad unità monomeriche.

Le regioni dei cromatogrammi considerate da Gargiulo *et al.* (2016) sono diverse da quelle considerate in questo studio, in quanto i programmi termici utilizzati nelle GC/MS sono diversi; tuttavia, in entrambi i cromatogrammi, di Gargiulo *et al.* (2016) e di questo studio, sono stati osservati pattern simili.

La resa degli oligomeri aumenta sia all'aumentare della temperatura sia del tempo di pirolisi (Grafico 3.5e): all'aumento del tempo di pirolisi, a 400 °C, la resa aumenta dallo 0,05% all'1,59%

(rispettivamente a tempi di 2 min e 16 min), con una ds tra 0,04% e 1,16%, a 500 °C, la resa aumenta da 0,65% a 3,44%, con una ds tra 0,09% e 0,74%, ma a 650 °C la resa è relativamente costante (considerando la variabilità del dato sperimentale) in un range tra 3,26% e 5,5%, con una ds tra 0,06% e 2%.

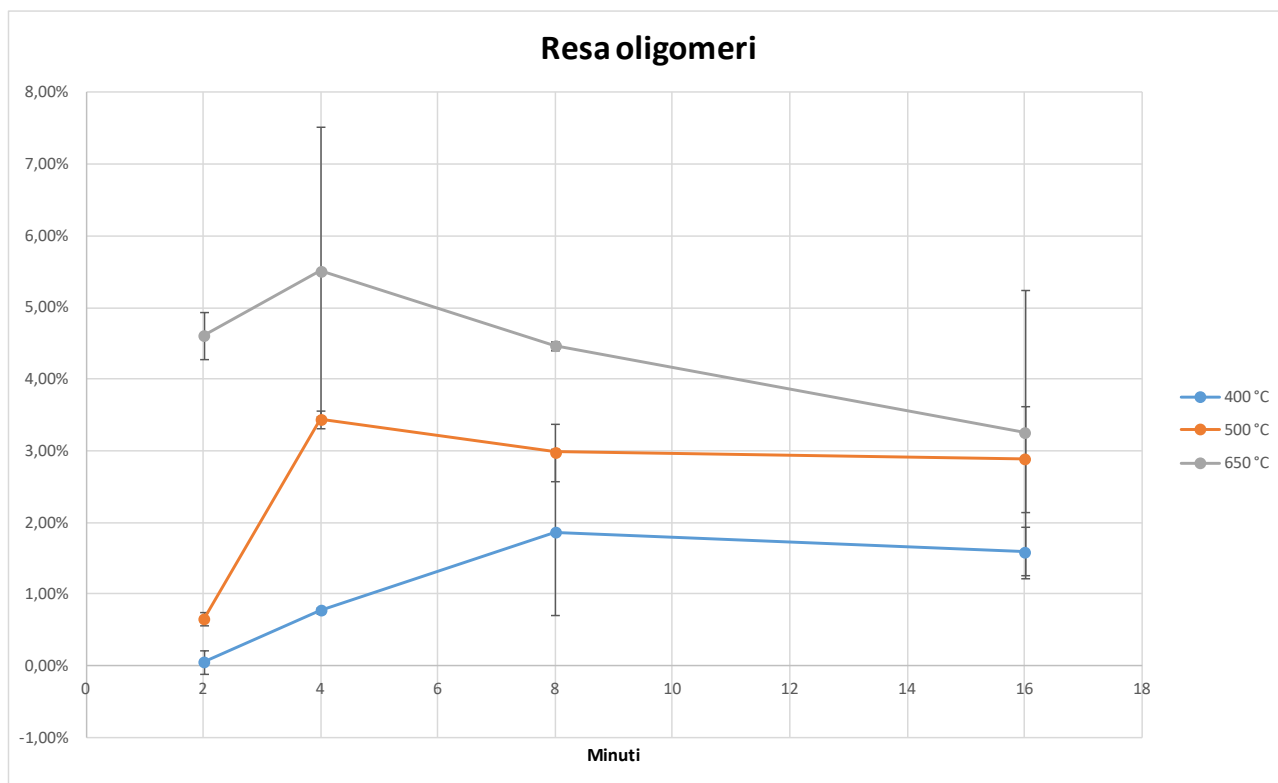


Grafico 3.5 e - Andamento della resa percentuale degli oligomeri della LP, in funzione del tempo di pirolisi, per ogni temperatura di pirolisi. Sono stati riportati i valori medi delle repliche e la ds

Le rese di monomeri, dimeri e oligomeri hanno mostrato un andamento simile all'aumentare del tempo e della temperatura di pirolisi: da 2 a 16 minuti, a 400° C e a 500 °C, le rese aumentano, ma a 650 °C, al variare del tempo di pirolisi, non si verificano variazioni significative.

Anche Scholze e Meir (2001) hanno utilizzato la GC/MS per studiare la composizione della LP. Hanno analizzato degli oli di pirolisi ottenuti da processi di pirolisi fast; per l'identificazione dei picchi dei cromatogrammi, i tempi di ritenzione dei composti sono stati confrontati con quelli di composti noti e si sono confrontati anche gli spettri di massa relativi. È stata utilizzata una libreria dedicata, che includesse tutti quei composti specifici che potevano essere contenuti nell'olio di pirolisi. Scholze e Meir (2001) hanno eseguito solo un confronto tra i rapporti d'intensità dei picchi, ottenuti per ciascun cromatogramma, invece di quantificare i picchi dei composti ottenuti; questo perché l'uso dello standard interno, per quantificare i picchi, non è ancora possibile.

Scholze e Meir (2001) hanno identificato i singoli composti presenti nelle LP e le loro abbondanze relative, mentre in questo lavoro sono state quantificate, per tre soli gruppi di composti (monomeri, dimeri e oligomeri), le rese percentuali di peso.

3.6 TGA

Al fine di ottenere informazioni sulla composizione della LP tramite una tecnica semplice e standardizzata, i campioni sono stati sottoposti ad analisi TGA (Grafico 3.6a).

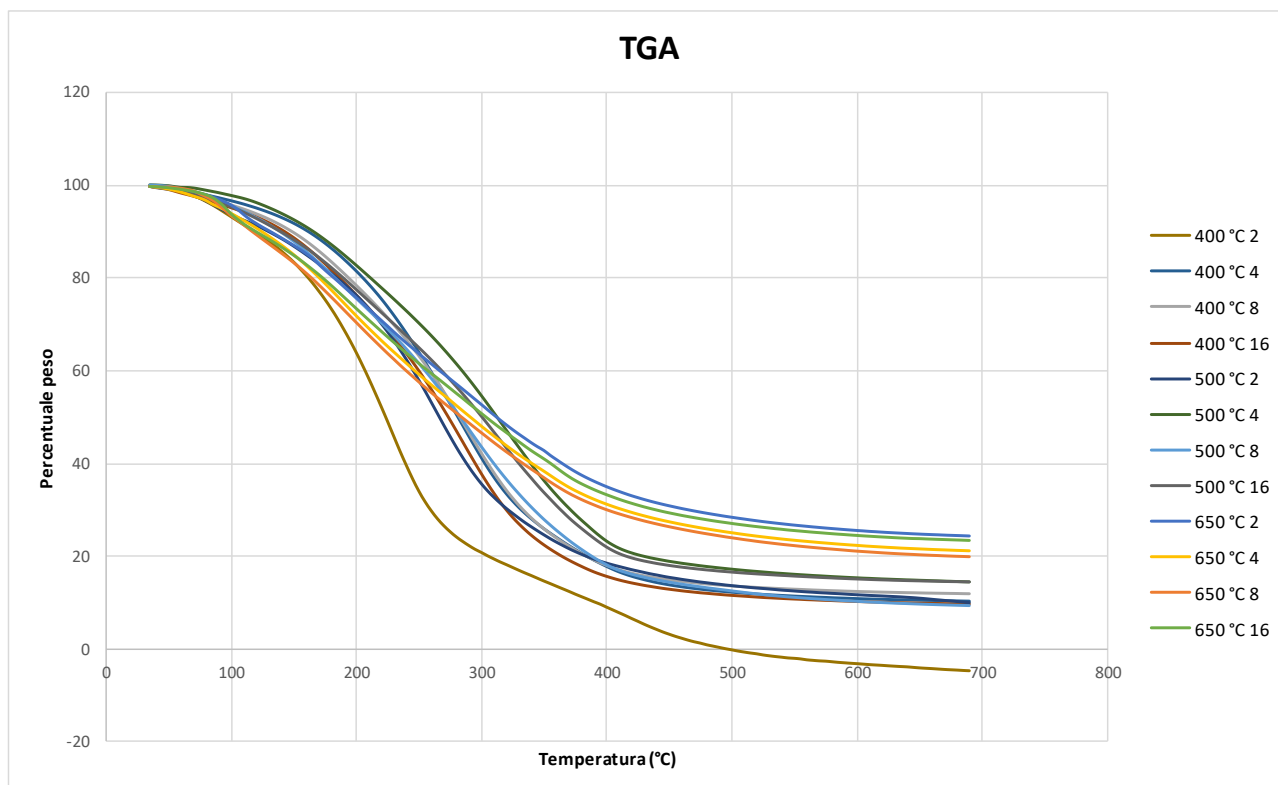


Grafico 3.6 a - Andamento del peso percentuale del campione in funzione della temperatura della TGA, per ogni campione, di LP, rappresentativo di ogni condizione di pirolisi (temperatura, tempo)

Nella TGA, la temperatura è stata alzata gradualmente fino a 700 °C utilizzando un'atmosfera inerte (N_2).

Per ogni procedura di pirolisi (Temperatura, Tempo), è stato analizzato solo un campione di LP (corrispondente ad una replica).

Per osservare l'andamento della perdita in peso in funzione delle condizioni di pirolisi, i dati di TGA sono stati elaborati con l'aiuto delle curve derivate (dm/dT , Grafico 3.6b), che aiutano ad individuare le eventuali diverse fasi di evaporazione e degradazione.

Da questi grafici (Grafico 3.6c, d, e), è stato osservato che il comportamento di devolatilizzazione in TGA è influenzato prevalentemente dalla temperatura di pirolisi, con una scarsa influenza del tempo di pirolisi; più in generale, seppur con alcune eccezioni, vi è una similarità nell'analisi termo-

gravimetrica delle varie LP. Infatti, in analogia a quanto osservato nel paragrafo 3.5, solo per i campioni a 400 °C e a 500 °C per 2 minuti di pirolisi è stato osservato un andamento leggermente diverso, con prevalenza di perdita di peso a basse temperature. Il valore riguardante la condizione a 400 °C per 2 minuti, pur essendo scarsamente attendibile (vista l'esiguità del campione utilizzabile), conferma una maggiore presenza della componente leggera in questo campione (come mostrato dal paragrafo 3.5).

Le temperature caratteristiche cui si osserva questo fenomeno ($T < 250$ °C) sono difficilmente attribuibili a fenomeni termo-degradativi e risultano più congruenti con l'evaporazione di prodotti volatili. Ciò suggerisce, dunque, che, per le condizioni di pirolisi più blande (400 °C, 500 °C, 2 minuti), la LP prodotta presenti un singolare maggior contenuto di composti relativamente volatili (monomeri e dimeri di lignina).

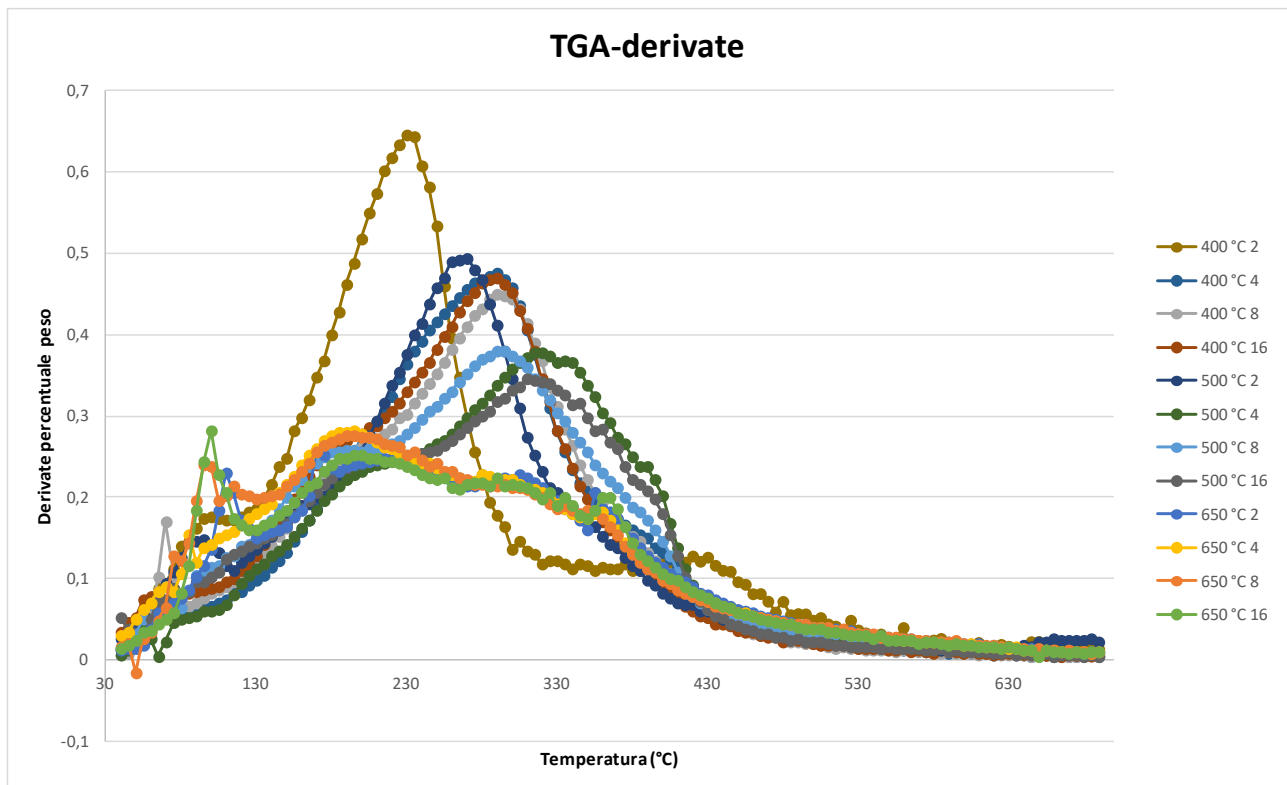


Grafico 3.6 b - Andamento dei valori delle derivate $d(\text{massa})/dT$, dei dati della tabella 3.6b, in funzione della temperatura della TGA

Per i campioni trattati a una temperatura di pirolisi pari a 400 °C, eccetto il campione di 2 minuti già commentato, si osserva una perdita di peso significativa nell'intervallo di temperatura compreso tra circa 160 °C e 330 °C (Grafico 3.6c).

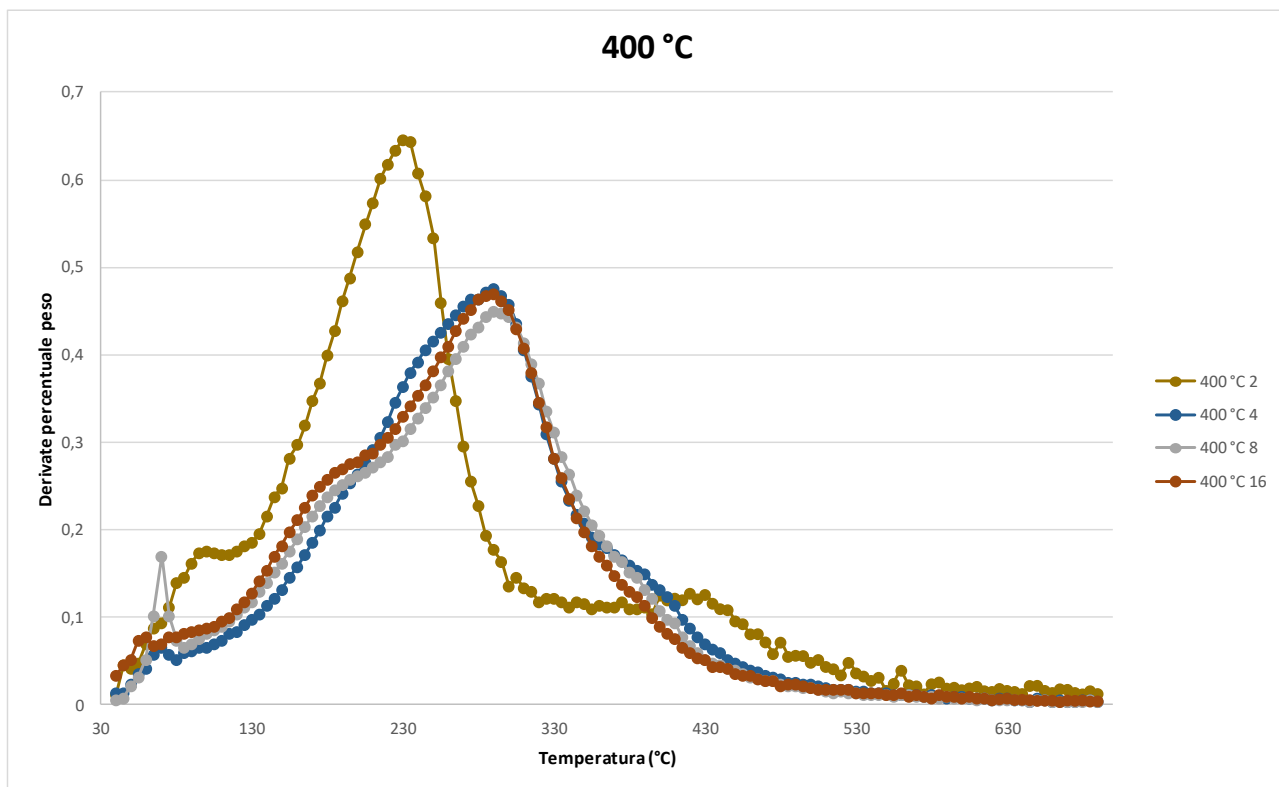


Grafico 3.6 c - Andamento dei valori delle derivate, dei dati della tabella 3.6b, in funzione della temperatura della TGA, relativi ai campioni trattati a temperature di pirolisi di 400 °C

Per i campioni trattati a una temperatura di pirolisi pari a 500 °C, eccetto il campione di 2 minuti già commentato, si osserva una perdita di peso significativa nell'intervallo di temperatura compreso tra circa 170 °C e 400 °C (Grafico 3.6d).

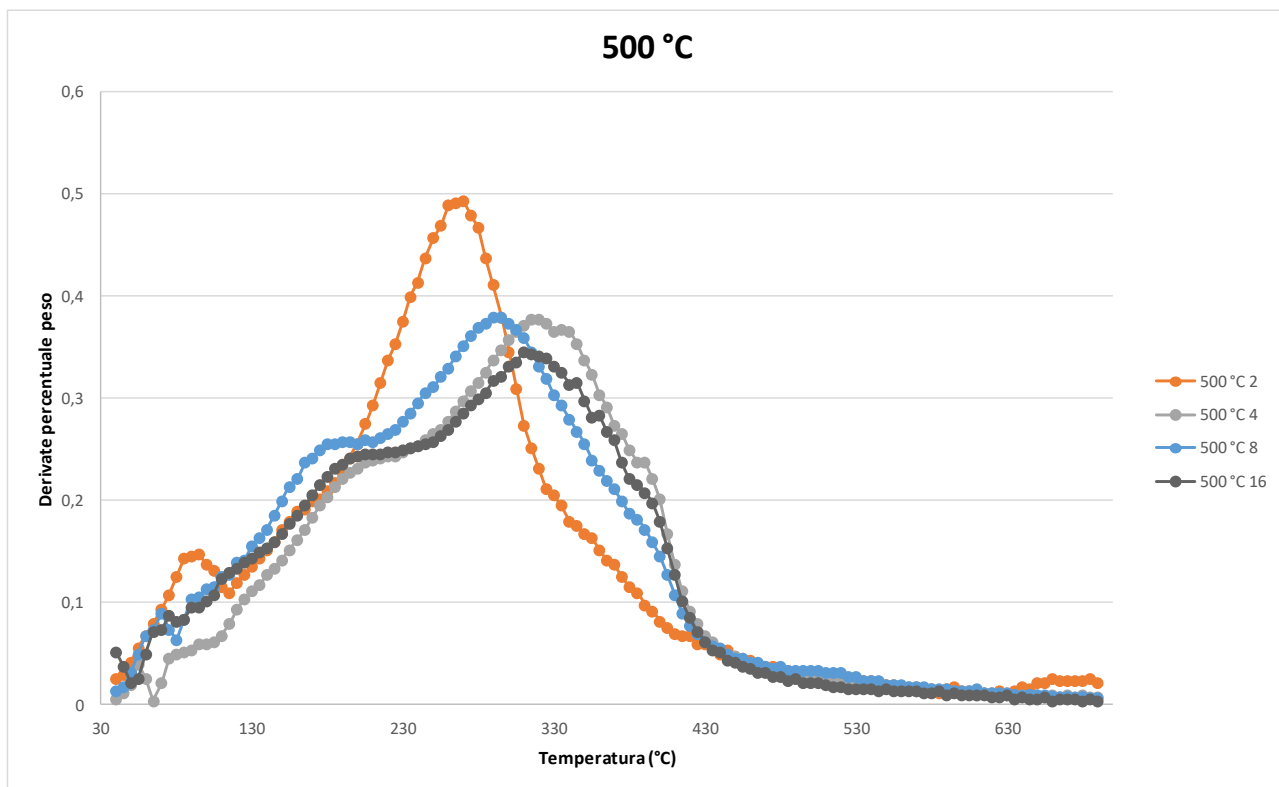


Grafico 3.6 d - Andamento dei valori delle derivate, dei dati della tabella 3.6b, in funzione della temperatura della TGA, relativi ai campioni trattati a temperature di pirolisi di 500 °C

Per i campioni trattati a una temperatura di pirolisi pari a 650 °C, si osserva una perdita di peso significativa nell'intervallo di temperatura compreso tra 140 °C e 330 °C (Grafico 3.6e), con un picco di perdita di peso isolato a circa 100 °C, il cui comportamento è congruente con l'evaporazione di prodotti volatili.

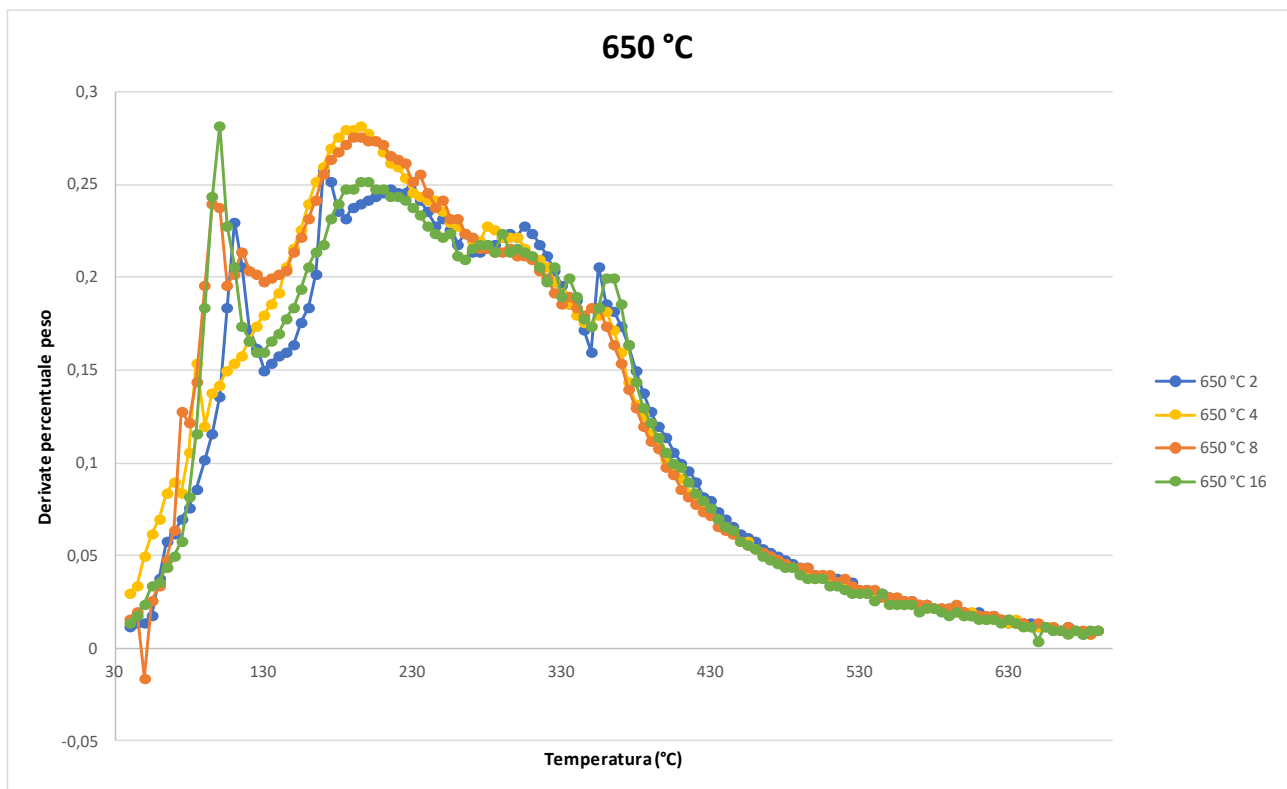


Grafico 3.6 e - Andamento dei valori delle derivate, dei dati della tabella 3.6b, in funzione della temperatura della TGA, relativi ai campioni trattati a temperature di pirolisi di 650 °C

Questi risultati sono in linea con quanto atteso per processi termo-degradativi condotti per brevi periodi.

I campioni di LP che mostrano una perdita in peso maggiore sono quelli ottenuti a 400 °C per 16 minuti. Quest'andamento può essere una conseguenza legata al fatto che pirolisi svolte a basse temperature, ma per lunghi tempi di reazione, determinino una formazione di una frazione condensabile liquida ricca di composti a minor peso molecolare. Questi composti volatilizzano più facilmente nelle condizioni di analisi TGA, lasciando una minor frazione carboniosa amorfa.

Con il fine di collegare l'andamento della TGA alla composizione della LP, sono stati definiti alcuni range di temperatura e, per ognuno, il contenuto percentuale di massa degradata a quelle date temperature. Nella fase successiva di questo lavoro, i range di temperatura e i corrispettivi contenuti percentuali di massa, sono stati correlati con i costituenti della LP quantificate con altre tecniche, quali monomeri, dimeri e oligomeri della lignina.

Sono stati definiti 5 range di T della TGA:

- Range A: 35-200 °C
- Range B: 205-280 °C
- Range C: 285-350 °C
- Range D: 355-690 °C

- Range E: 695-700 °C

In ogni range di T, il contenuto percentuale di massa volatilizzata è stato definito per ogni LP (Grafico 3.6f). Confrontando i vari campioni, la frazione in massa del range A è variata tra 17% e 36%, quella del range B tra 17% e 37%, quella del range C tra 8,6% e 24%, quella del range D tra 13% e 20% e quella nel range E tra 0% e 28%.

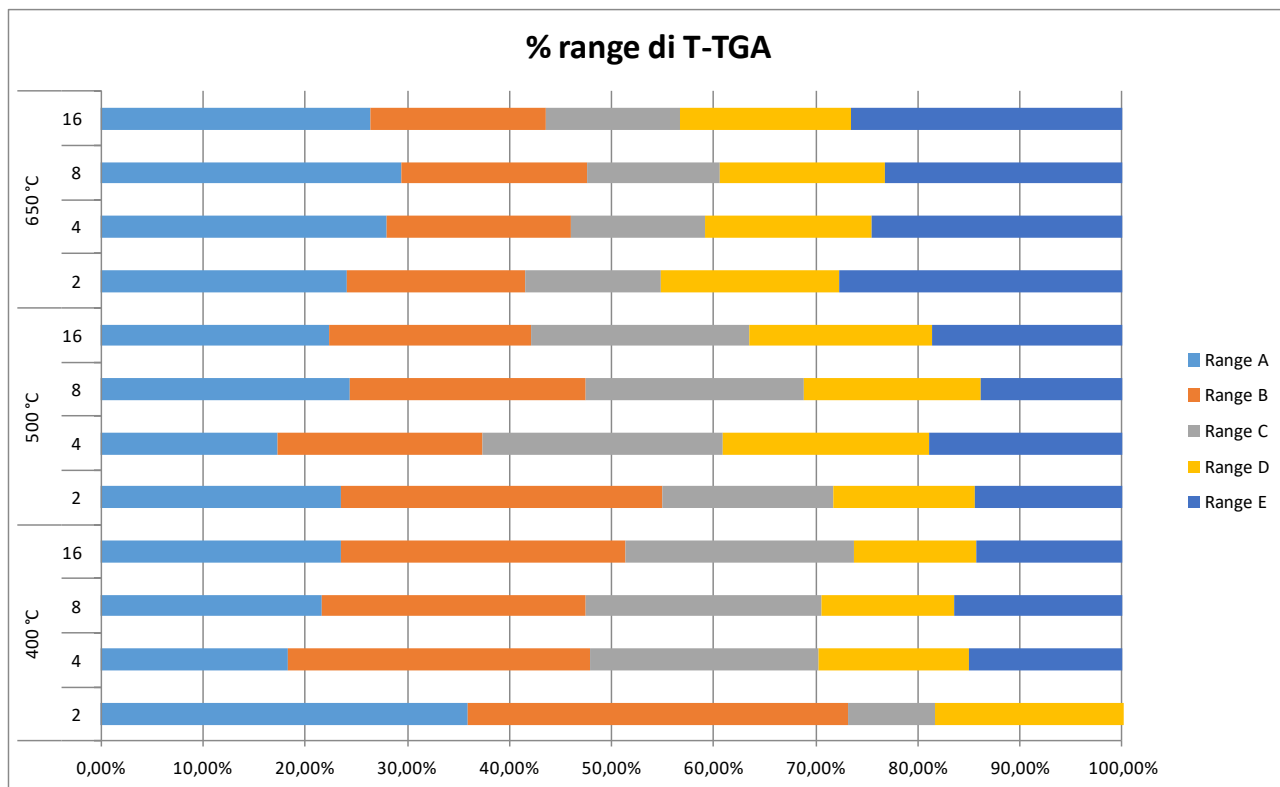


Grafico 3.6 f - Valori percentuali di massa della LP, in ogni condizione di pirolisi, in ogni intervallo di T di TGA definito

I dati ottenuti con le TGA sono stati combinati con quelli riguardanti le rese di LP, moltiplicando la percentuale di massa dei range di T, di ogni campione di LP, per la corrispondente resa di LP, ottenendo il contenuto percentuale di massa delle LP in ogni range di T, considerando anche i quantitativi di LP ottenuti in ogni processo (Grafico 3.6g). Il contenuto percentuale di massa del range A è variato tra 0,21% e 2,1%, quello del range B tra 0,22% e 1,3%, quello del range C tra 0,051% e 1,3%, quello del range D tra 0,11% e 1,2% e quello del range E tra 0% e 1,8%.

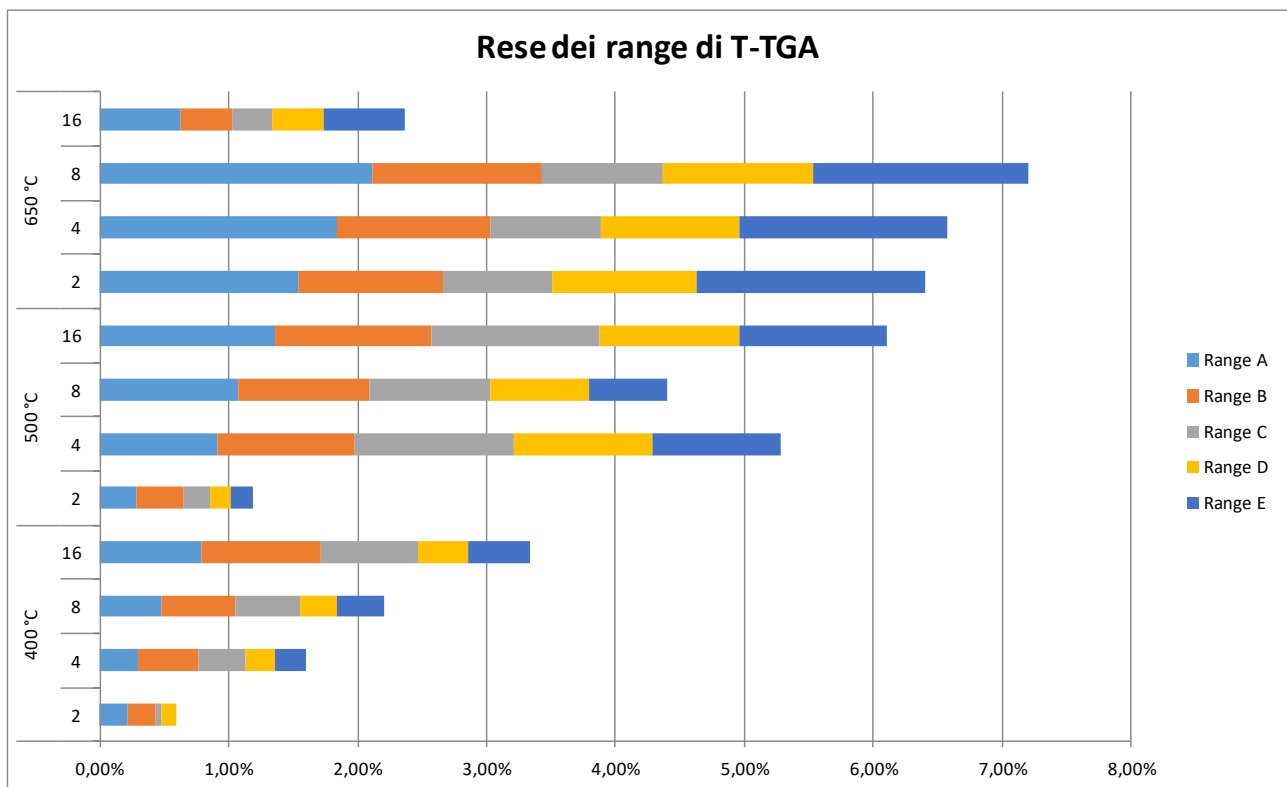


Grafico 3.6 g - Frazioni in peso dei componenti di massa della LP in ogni condizione di pirolisi, considerando anche la resa percentuale di LP ottenuta in ogni processo, in ogni intervallo di T di TGA definito

3.7 SEC

Laddove la GC/MS è una tecnica utile per identificare molecole a basso peso molecolare, come monomeri e dimeri di LP, la SEC è stata utilizzata per ottenere informazioni delle dimensioni degli oligomeri ($n > 2$) di LP.

Tramite SEC sono stati analizzati gli stessi campioni di LP analizzati tramite TGA. I risultati (mostrati nel grafico 3.7a) sono dei tracciati curvilinei (definibili come un insieme di distribuzioni gaussiane parzialmente sovrapposte), ottenuti mettendo in grafico, per ogni campione, l'andamento del segnale (l'indice di rifrazione, RI) al variare del tempo di ritenzione (espresso in secondi). Il tempo di ritenzione può a sua volta essere correlato alla massa molecolare, espressa in Dalton (Da), tramite opportuna calibrazione. In questo studio, non è stato possibile ottenere una correlazione diretta tra il tempo di ritenzione e la massa molecolare, poiché non erano disponibili degli standard nel range di pesi molecolari considerati.

Nei cromatogrammi ottenuti dalla procedura SEC, i composti ad alto peso molecolare sono i primi rilasciati dalla colonna, quindi hanno tempi di ritenzione più bassi (al contrario della GC/MS). Dal grafico 3.7a osserviamo che le curve mostrano segnali significativi, in un intervallo di tempo di ritenzione compreso tra 400 secondi (s) e 600 s, al di sotto del tempo di ritenzione dello standard a più basso peso molecolare disponibile che è pari a 760 Da (392 s). Per avere un'analisi quantitativa

SEC, del contenuto oligomerico della LP, sarebbe dunque necessario l'utilizzo di un set di standard di calibrazione, con masse comprese tra 200 e 800 Da.

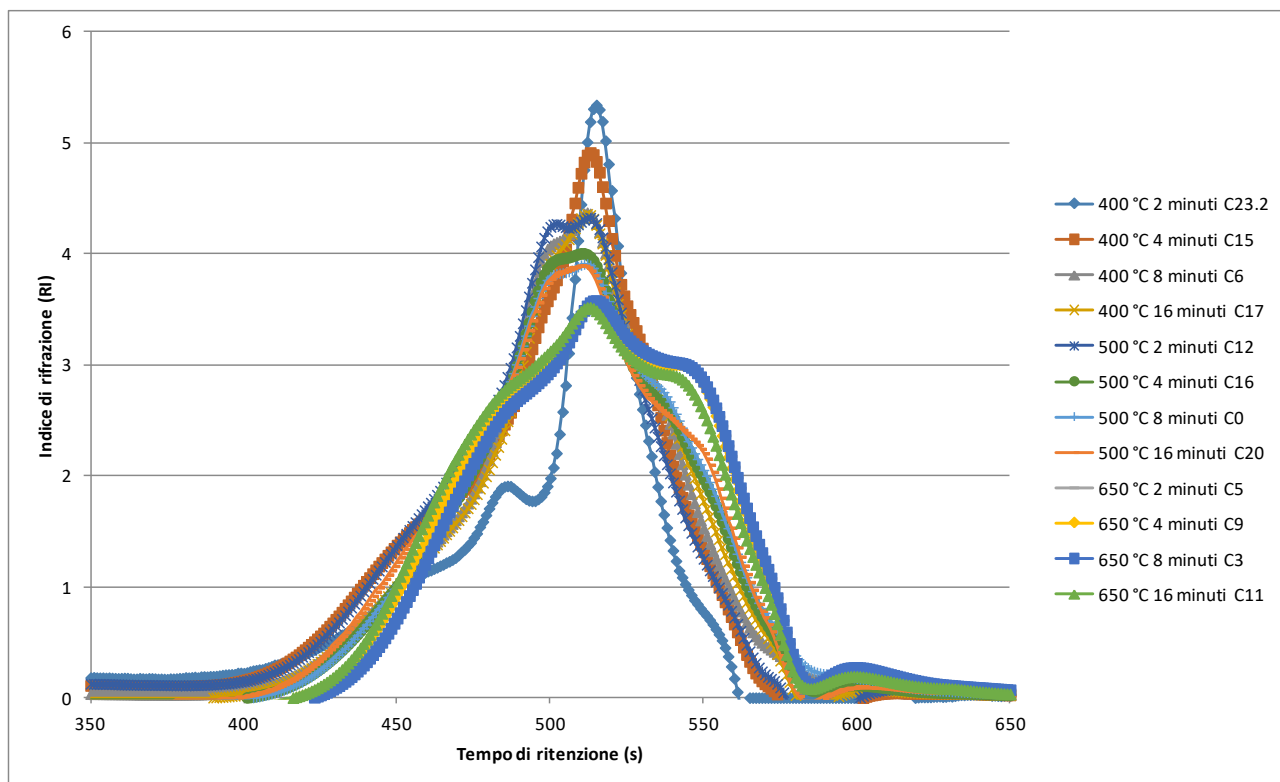


Grafico 3.7 a - Distribuzione dei valori SEC, relativi ai campioni di LP, allineati al valore minimo, relativo ad ogni singolo campione, nell'intervallo di tempo tra 650 s e 700 s

Al fine di eseguire un'analisi qualitativa, i dati dei cromatogrammi sono stati prima normalizzati (come dettagliato nella sezione 2.8 dei materiali e metodi) poi, per tutti i picchi presenti nelle curve, relative ai campioni analizzati nella SEC, sono stati attribuiti i composti, già precedentemente discussi, ottenibili dal processo pirolitico; considerando, dall'osservazione precedente, che i composti hanno una massa molecolare minore di 760 Da, i picchi possono rappresentare monomeri, dimeri e trimeri (400-610 Da) della lignina.

A partire dai possibili monomeri che compongono la lignina (le unità idrossifenil(H): guaiacil(G): siringil(S)) e dalle loro masse molecolari (180 Da, 210 Da, 240 Da), sono stati identificati dei range di massa molecolare associati con i vari possibili trimeri, contenuti in ogni campione di LP:

- HHH: 400-430 Da
- HHG: 430-460 Da
- HHS/HGG: 460-490 Da
- HGS/GGG: 490-520 Da
- HSS/GGS: 520-550 Da
- GSS: 550-580 Da

- SSS: 580-610 Da

Gli oligomeri con più di 4 unità, visto il loro modesto contributo che si può evincere dall'analisi qualitativa, sono stati quantificati come un unico gruppo, comprendente tutti i composti con una massa molecolare maggiore di 610 Dalton. Come sopra menzionato il contenuto di monomeri e dimeri, è stato valutato, nel paragrafo 3.5, con la procedura GC/MS.

Si ha conferma che tutti i composti con una massa molecolare minore di 400 Dalton sono monomeri o dimeri della lignina, grazie al lavoro di Bayerbach *et al.* (2008).

Bayerbach *et al.* (2008), per caratterizzare la LP, hanno combinato i risultati di 4 tecniche analitiche diverse: SEC, MALDI-TOF-MS, LDI-TOF-MS e Py-FIMS. Hanno analizzato le LP prodotte dal lavoro di Scholze e Meier (2001) e hanno concluso che i monomeri della LP potrebbero avere una massa molecolare tra 130 e 200 Da, mentre i dimeri una massa molecolare tra 270 e 400 Da.

Sulla base dei valori percentuali di monomeri e dimeri calcolati nella sessione 3.5, ad ogni picco presente nei cromatogrammi è stato associato un possibile composto della LP, a partire dal cromatogramma del campione ottenuto a 400 °C per 2 minuti, che mostra la presenza di picchi ben risolti e definiti.

All'interno dei campioni di PL ottenuti a 400 °C (Grafico 3.7b), è stata quindi individuata la presenza di monomeri, in un intervallo di tempo di ritenzione tra 510 s e 530 s, dimeri tra 470 s e 510 s e trimeri tra 430 s e 470 s.

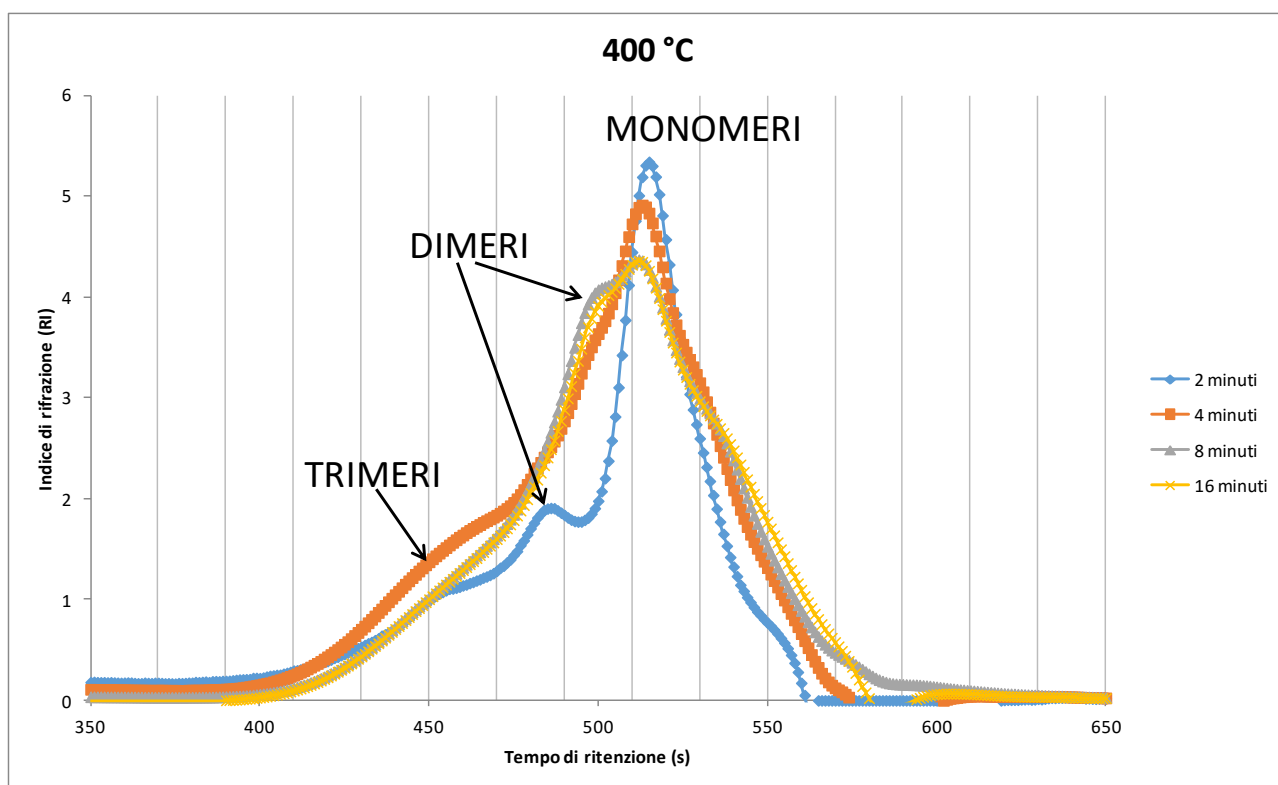


Grafico 3.7 b - Tracciati SEC rielaborati: campioni ottenuti con una temperatura di pirolisi pari a 400 °C

All'interno dei campioni ottenuti a 500 °C (Grafico 3.7c), è stata ancora osservata la presenza di monomeri, in un intervallo di tempo di ritenzione tra 500 s e 530 s, dimeri tra 490 s e 500 s e trimeri tra 430 s e 470 s.

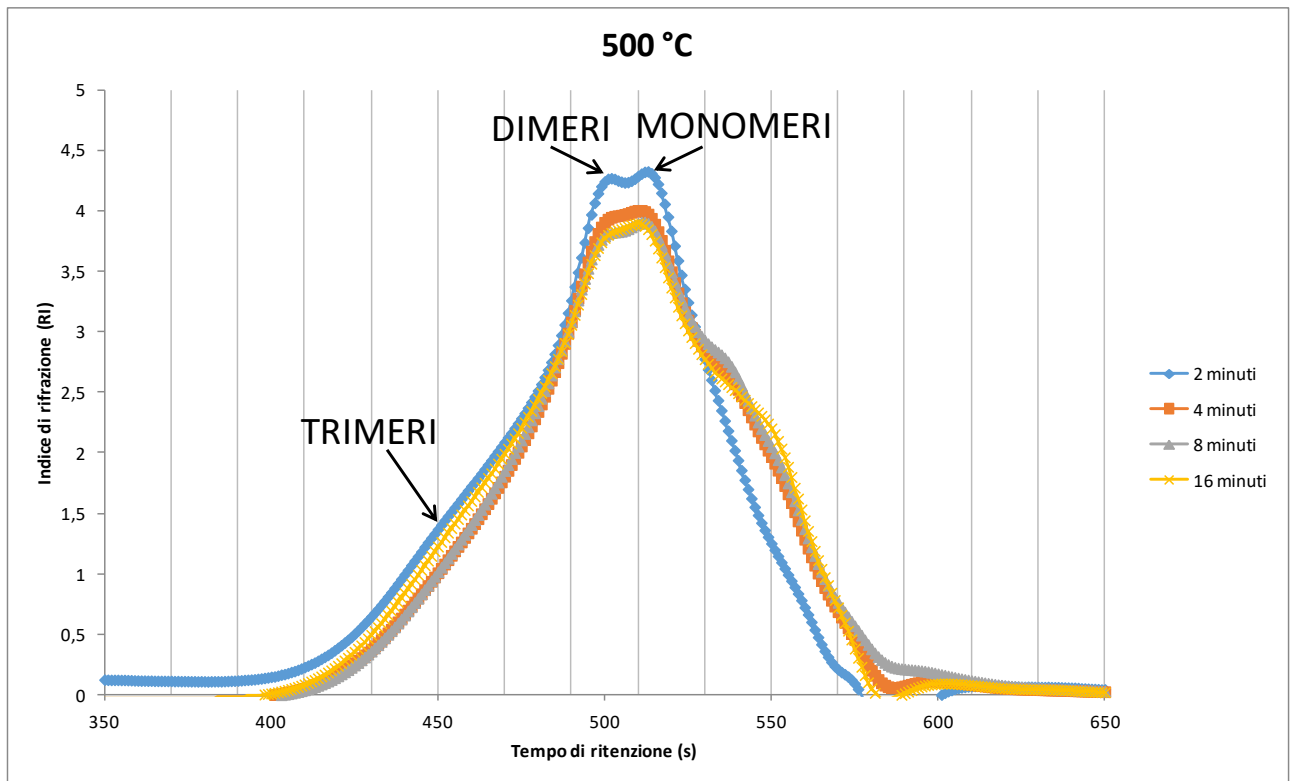


Grafico 3.7 c - Tracciati SEC rielaborati: campioni ottenuti con una temperatura di pirolisi pari a 500 °C

All'interno dei campioni ottenuti a 650 °C (Grafico 3.7d), è stata osservata la presenza di monomeri, in un intervallo di tempo di ritenzione tra 500 s e 560 s, dimeri tra 470 s e 500 s e trimeri tra 450 s e 470 s.

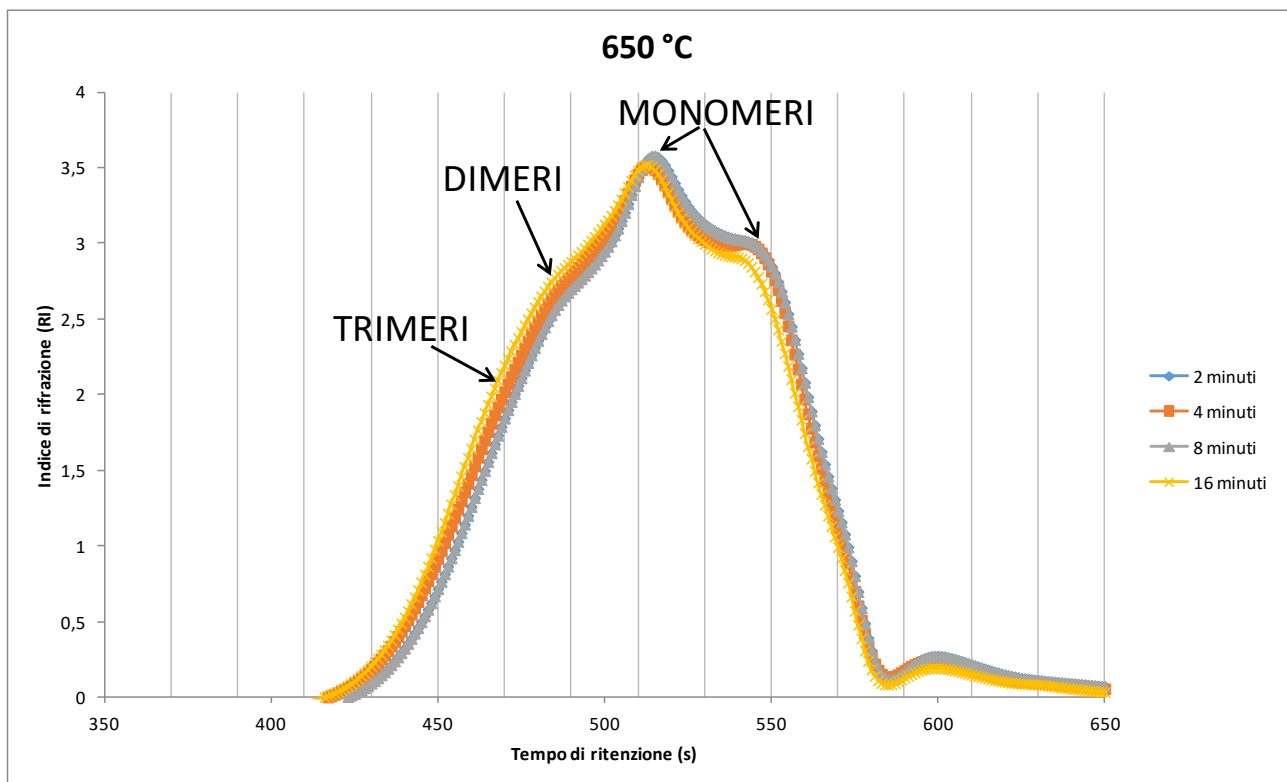


Grafico 3.7 d - Tracciati SEC rielaborati: campioni di LP ottenuti con una temperatura di pirolisi pari a 650 °C

Concludendo, con la procedura SEC, i monomeri sono identificati in un intervallo di tempo di ritenzione tra 500 s e 560 s, i dimeri tra 470 s e 510 s e i trimeri tra 430 s e 470 s. La variazione degli intervalli di tempo di ritenzione indica che il contenuto in massa delle componenti della LP varia al variare delle condizioni di pirolisi.

Come già osservato nel paragrafo 3.5, con la GC/MS, il contenuto di monomeri e dimeri diminuisce all'aumentare della temperatura, mentre quello degli oligomeri aumenta.

3.8 Elaborazione dati

Nel paragrafo 3.6, sono stati definiti 5 range di temperatura TGA (Range A, Range B, Range C, Range D, Range E) e, per ognuno, è stato calcolato il contenuto percentuale di massa degradata in quel range di temperatura. Al fine di correlare un'analisi complessa come la SEC con una tecnica semplice e standardizzata come la TGA, è stata studiata la correlazione tra i due risultati.

Considerando questi dati, e quelli relativi ai contenuti percentuali dei componenti della LP (definiti nel paragrafo 3.5), sono stati calcolati i coefficienti di correlazione tra un set di dati relativo ai contenuti di LP e un set di dati relativo ai range di TGA (Tabella 3.8a).

Tabella 3.8 a – Indici di correlazione, dei contenuti percentuali di massa, tra quelli relativi ai range di temperatura in TGA e quelli relativi alla composizione della LP

Correlazioni	Range A	Range B	Range C	Range D	Range E	RANGE A+B	RANGE B+C	Range C+D	RANGE D+E
%monomeri	67%	58%	-40%	23%	-74%	79%	20%	-30%	-63%
%dimeri	32%	84%	-1,2%	-10%	-90%	79%	65%	-6,1%	-88%
%oligomeri	-53%	-75%	22%	-7,5%	86%	-83%	-44%	19%	79%

Dai valori ottenuti, osserviamo che è presente una discreta correlazione tra monomeri e range A+B (79%), tra dimeri e range B (84%), tra oligomeri e range E (86%). Dato che i valori di correlazione ottenuti non sono considerabili come valori significativi (>90 %), i range di temperatura non sono identificativi per un singolo componente di LP. Tuttavia, possiamo considerare accettabili i valori di correlazione maggiori del 60%.

Concludendo, è possibile interpretare tali correlazioni al fine di determinare i range di volatilizzazione/decomposizione dei vari costituenti della LP. Alla luce dei dati ottenuti, i monomeri (secondo le condizioni stabilite in questo lavoro) risulterebbero volatilizzabili in un range di temperatura compreso tra 35 °C e 280 °C (A+B), i dimeri potrebbero volatilizzare tra 205 °C e 280 °C (B), gli oligomeri volatilizzano o, più probabilmente, si decompongono, tra 695 °C e 700 °C (E).

4 Conclusioni

La pirolisi intermedia è stata effettuata su una biomassa legnosa modello (segatura di pino).

La composizione di massa percentuale della LP non è stata influenzata dal cambiamento delle condizioni di pirolisi, mentre le rese assolute ($g_{LP}/g_{biomassa}$) risultano dipendenti dalle condizioni utilizzate. Escludendo condizioni particolari (e.g. temperature molto basse e tempi molto brevi), con l'aumentare della temperatura, la resa di biochar diminuisce, quelle del gas e della LP aumentano, mentre la resa del bio-olio (e quindi della frazione solubile in acqua) non varia significativamente.

Il gas è costituito principalmente da CO, CO₂ e CH₄, le cui rese aumentano all'aumentare della temperatura di pirolisi.

In una soluzione acquosa pressoché neutra, la LP è poco solubile (<30%) ancorché a bassa concentrazione, mentre è lievemente solubile in una soluzione alcalina (10 g/L di NaHCO₃). In questo caso la frazione solubile di LP aumenta al diminuire della sua concentrazione in soluzione, con valori massimi dell'ordine dell'80-90%.

Dal punto di vista della composizione, la LP è costituita principalmente da oligomeri di lignina, le cui rese aumentano all'aumentare della temperatura di pirolisi, principalmente a causa dell'aumento di resa della LP stessa.

Gli oligomeri della LP sono rilevabili in TGA come una perdita in peso in un range di temperatura compreso tra 695 °C e 700 °C, probabilmente dovuta alla decomposizione termica di queste componenti. L'analisi qualitativa effettuata con la SEC suggerisce una prevalenza dei trimeri sugli oligomeri con più elevata massa molecolare.

Con questo lavoro, è stato possibile fornire un identikit chimico approfondito della lignina pirolitica e delle possibilità sulle sue future applicazioni: la composizione della LP rilevata, ricca di trimeri, potrebbe essere adatta come feedstock chimico per la sintesi di resine, quindi bio-polimeri termoindurenti. In alternativa, essendo relativamente solubile in un ambiente acquoso leggermente alcalino (pH 8-9) compatibile con la vita microbica, potrebbe essere valutata come feedstock per trasformazioni catalizzate biologicamente. Studi futuri sulla LP possono concentrarsi su queste possibilità.

Appendice

Tabella 1 - Tabella riassuntiva dei valori di resa percentuale di ogni prodotto di pirolisi (biochar, bio-olio, gas), ottenuti per ogni campione, rispetto alla massa di biomassa iniziale

Temperatura (°C)	Tempo (min)	resa char	resa liquido	resa gas	perdite	resa estratto acetone	resa lignina pirolitica
400	2	88%	23%	0,064%	-12%	0,20%	0,40%
400	2	88%	7,8%	0,42%	3,5%	0,59%	0,59%
400	4	70%	15%	10%	5,3%	4,8%	1,6%
400	4	71%	9,3%	6,3%	14%	4,4%	1,2%
400	8	40%	22%	11%	27%	15%	2,2%
400	8,5	39%	22%	10%	29%	19%	5,2%
400	16	33%	36%	53%	-22%	16%	3,3%
400	16	35%	6,5%	13%	45%	14%	2,8%
500	2	49%	20%	3,7%	27%	26%	1,2%
500	2	32%	25%	4,2%	39%	20%	1,0%
500	4	24%	36%	14%	26%	30%	5,3%
500	4	23%	50%	14%	12%	30%	5,1%
500	8	31%	47%	20%	1,3%	30%	4,4%
500	8	22%	61%	26%	-9,2%	31%	5,8%
500	16	23%	53%	36%	23%	25%	6,1%
500	16	22%	15%	39%	62%	25%	5,9%
650	2	18%	30%	19%	33%	22%	6,4%
650	2	17%	34%	22%	27%	16%	8,0%
650	4	17%	36%	34%	13%	23%	6,6%
650	4	29%	36%	12%	23%	25%	11%
650	8	16%	35%	44%	5,3%	22%	7,2%
650	8	15%	37%	25%	23%	24%	6,6%
650	16	16%	37%	36%	11%	24%	2,4%
650	16	16%	34%	61%	-11%	24%	7,8%

Tabella 2 - Tabella riassuntiva dei valori di resa del biochar, del bio-olio, dei gas e della LP, per ogni condizione di pirolisi. Sono stati riportati i valori medi delle repliche

Temperatura (°C)	Tempo (min)	biochar	bio-olio	gas	lignina pirolitica
400 °C	2	88%	16%	0,24%	0,49%
	4	70%	12%	8,1%	1,4%
	8	39%	22%	10%	3,7%
	16	34%	21%	33%	3,0%
500 °C	2	41%	22%	4,0%	1,1%
	4	24%	43%	14%	5,2%
	8	27%	54%	23%	5,1%
	16	22%	34%	37%	6,0%
650 °C	2	17%	32%	20%	7,2%
	4	23%	36%	23%	9,0%
	8	15%	36%	35%	6,9%
	16	16%	36%	49%	5,1%

Tabella 3 - Tabella riassuntiva dei valori di ds delle rese del bio-olio, dei gas e della LP, per ogni condizione di pirolisi

Temperatura (°C)	Tempo (min)	biochar	bio-olio	gas	lignina pirolitica
400 °C	2	0,28%	11%	0,25%	0,14%
	4	0,31%	4,0%	2,6%	0,29%
	8	2,5%	0,094%	0,7%	2,1%
	16	1,1%	21%	28%	0,42%
500 °C	2	12%	3,7%	0,35%	0,14%
	4	0,28%	10%	0,093%	0,14%
	8	6,4%	9,9%	3,9%	0,99%
	16	0,77%	27%	1,5%	0,12%
650 °C	2	0,57%	3,1%	1,9%	1,1%
	4	8,4%	0,29%	15%	3,4%
	8	0,63%	1,5%	13%	0,45%
	16	0,030%	2,3%	18%	3,8%

Tabella 4 – Tabella dei valori di LP raccolti da vari lavori di letteratura, indicando la biomassa iniziale, il processo pirolitico, il prodotto di pirolisi a cui i valori fanno riferimento, il valore di resa della LP

Biomassa	Pirolisi	Riferimento	Resa LP
Beech wood	fast	LP	12%
Poplar	fast	LP	16%
Poplar sawdust	fast	LP	11%
Spruce sawdust	fast	LP	14%
Liriodendron tulipifera	fast	LP	18%
Pine/spruce 53% wood 47% bark	fast	water insoluble	18%
Bagasse	fast	water insoluble	17%
Pine/spruce 100% wood	fast	water insoluble	15%
Red oak,	fast	water insoluble	18%
A. donax canes	lenta	water insoluble	3,0%
Legno di pino	intermedia	LP	5,1%

Tabella 5 - Tabella riassuntiva delle rese di ogni gas prodotto in ogni condizione di pirolisi. Sono stati riportati i valori medi delle repliche

Temperatura (°C)	Tempo (min)	H2	CH4	CO2	CO	HC
400 °C	2	0,11%	0,052%	0,078%	0,00%	0,00%
	4	0,00%	0,19%	1,2%	6,7%	0,00%
	8	0,00%	0,0092%	3,3%	6,8%	0,00%
	16	0,59%	0,65%	1,8%	30%	0,00%
500 °C	2	0,00%	0,10%	1,2%	2,7%	0,00%
	4	0,052%	0,40%	4,7%	8,8%	0,059%
	8	0,029%	0,50%	7,3%	15%	0,32%
	16	0,035%	0,76%	1,4%	35%	0,045%
650 °C	2	0,018%	0,70%	4,4%	15%	0,40%
	4	0,0061%	0,86%	4,9%	17%	0,31%
	8	0,10%	0,98%	6,1%	27%	0,62%
	16	0,00%	2,1%	8,3%	38%	0,42%

Tabella 6 - Tabella riassuntiva delle ds delle rese di ogni gas prodotto in ogni condizione di pirolisi

Temperatura (°C)	Tempo (min)	H2	CH4	CO2	CO	HC
400 °C	2	0,16%	0,074%	0,020%	0,00%	0,00%
	4	0,00%	0,12%	0,089%	2,6%	0,00%
	8	0,00%	0,013%	0,32%	0,41%	0,00%
	16	0,40%	0,33%	0,12%	28%	0,00%
500 °C	2	0,00%	0,13%	0,19%	0,41%	0,00%
	4	0,031%	0,23%	0,41%	0,16%	0,084%
	8	0,041%	0,020%	0,66%	3,3%	0,020%
	16	0,050%	0,28%	0,15%	1,6%	0,025%
650 °C	2	0,0059%	0,066%	0,79%	1,1%	0,15%
	4	0,0086%	0,53%	3,5%	11%	0,18%
	8	0,14%	0,091%	0,88%	12%	0,43%
	16	0,00%	1,4%	1,5%	15%	0,60%

Tabella 7 - Tabella relativa ai dati della % di massa del campione modello solubilizzato in diversi volumi di soluzione acquosa e a 1% di NaHCO3

solvente	quantità solvente ml	concentrazione campione	% massa solubile
acqua distillata	0,5	2,2%	5,5%
acqua distillata	1	1,1%	9,1%
acqua distillata	1,8	0,72%	4,6%
1% NaHCO3	0,5	3,0%	31%
1% NaHCO4	1	1,0%	55%
1% NaHCO5	1,8	0,61%	69%

Tabella 8 - Tabella relativa ai valori medi dei campioni solubilizzati in acqua distillata. Sono stati riportati i valori percentuali della concentrazione del campione in soluzione, della massa solubilizzata del campione

Temperatura (°C)	Tempo (min)	concentrazione campione	% massa solubile
500	4	0,52%	11%
500	8	0,50%	13%
500	16	0,54%	22%
650	2	0,48%	26%
650	4	0,56%	26%
650	8	0,52%	26%
650	16	0,52%	24%

Tabella 9 - Tabella relativa ai valori delle ds dei campioni solubilizzati in acqua distillata. Sono stati riportati i valori percentuali della concentrazione del campione in soluzione, della massa solubilizzata del campione

Temperatura (°C)	Tempo (min)	concentrazione campione	% massa solubile
500	4	0,028%	3,1%
500	8	0,004%	1,7%
500	16	0,016%	0,83%
650	2	0,011%	8,5%
650	4	0,067%	3,8%
650	8	0,014%	2,3%
650	16	0,028%	21%

Tabella 10 - Tabella relativa ai valori medi di pH dei campioni solubilizzati in acqua distillata e in soluzione all'1% di NaHCO₃

Temperatura (°C)	Tempo (min)	1% NaHCO ₃	acqua distillata
500	4	8,0	6,6
500	8	8,0	6,2
500	16	8,1	6,3
650	2	7,8	5,8
650	4	7,9	6,2
650	8	7,9	6,9
650	16	7,9	6,1

Tabella 11 - Tabella relativa alle ds dei valori di pH dei campioni solubilizzati in acqua distillata e in soluzione all'1% di NaHCO₃

Temperatura (°C)	Tempo (min)	1% NaHCO ₃	acqua distillata
500	4	9,2%	1,4%
500	8	12%	16%
500	16	2,1%	18%
650	2	3,5%	13%
650	4	0,0%	12%
650	8	11%	10%
650	16	9,9%	0,0%

Tabella 12 - Tabella riassuntiva della resa percentuale di monomeri e dimeri delle LP, per ogni condizione di pirolisi. Sono stati riportati i valori medi delle repliche

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Resa monomeri	Resa dimeri	Resa oligomeri
400 °C	2	0,25%	0,19%	0,054%
	4	0,33%	0,29%	0,78%
	8	0,88%	0,94%	1,9%
	16	0,83%	0,63%	1,6%
500 °C	2	0,22%	0,21%	0,65%
	4	1,0%	0,73%	3,4%
	8	1,2%	0,93%	3,0%
	16	1,8%	1,3%	2,9%
650 °C	2	1,7%	0,88%	4,6%
	4	2,2%	1,3%	5,5%
	8	1,6%	0,77%	4,5%
	16	1,1%	0,73%	3,3%

Tabella 13 - Tabella riassuntiva delle ds della resa percentuale di monomeri e dimeri delle LP, per ogni condizione di pirolisi

Temperatura	Tempo (min)	Resa monomeri	Resa dimeri	Resa oligomeri
400 °C	2	0,18%	0,13%	0,17%
	4	0,19%	0,05%	0,041%
	8	0,49%	0,46%	1,2%
	16	0,21%	0,15%	0,36%
500 °C	2	0,07%	0,02%	0,087%
	4	0,30%	0,30%	0,13%
	8	0,22%	0,36%	0,40%
	16	0,22%	0,40%	0,74%
650 °C	2	0,38%	0,42%	0,33%
	4	0,90%	0,48%	2,0%
	8	0,63%	0,12%	0,061%
	16	1,1%	0,70%	2,0%

Tabella 14 – Tabella riassuntiva del contenuto percentuale in peso degli oligomeri della LP, in ogni condizione di pirolisi

Temperatura (°C)	Tempo (min)	%monomeri	%dimeri	%oligomeri
400 °C	2	47%	36%	16%
	4	23%	21%	57%
	8	24%	26%	50%
	16	27%	21%	52%
500 °C	2	20%	20%	60%
	4	20%	14%	66%
	8	23%	18%	59%
	16	30%	22%	48%
650 °C	2	24%	12%	64%
	4	24%	14%	62%
	8	24%	11%	65%
	16	18%	13%	69%

Tabella 15 - Dati relativi alle TGA svolte per i campioni, di LP, rappresentativi di ogni condizione di pirolisi.

Nella tabella, sono state mostrate le percentuali di peso (%) dei campioni ad ogni aumento di temperatura della TGA (prima colonna, °C)

Campione	C0	C3	C6	C9	C5	C11	C15	C17	C20	C23	C12	C16
TEMPERATURA PIROLISI (°C)	500 °C	650 °C	400 °C	650 °C	650 °C	650 °C	400 °C	400 °C	500 °C	400 °C	500 °C	500 °C
TEMPO DI PIROLISI (Min)	8	8	8	4	2	16	4	16	16	2	2	4
35	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
40	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
45	100	100	100	99	100	100	100	99	99	100	100	100
50	100	100	100	99	100	100	100	99	99	99	99	100
55	99	100	100	99	100	99	99	99	99	99	99	100
60	99	99	99	99	99	99	99	98	99	99	99	99
65	99	99	99	98	99	99	99	98	99	98	98	99
70	98	99	98	98	99	99	99	98	98	98	98	99
75	98	98	97	97	98	99	98	97	98	97	97	99
80	98	98	97	97	98	98	98	97	97	97	97	99
85	97	97	97	96	98	98	98	96	97	96	96	99
90	97	96	96	95	97	97	97	96	96	95	95	98
95	96	95	96	95	97	95	97	96	96	94	94	98
100	95	94	96	94	96	94	97	95	95	93	94	98
105	95	93	95	93	95	93	96	95	95	92	93	97
110	94	92	95	92	94	92	96	94	94	92	93	97
115	94	90	94	92	93	91	96	94	94	91	92	97
120	93	89	94	91	92	90	95	93	93	90	91	96
125	92	88	93	90	91	89	95	93	92	89	91	96
130	91	87	93	89	90	89	94	92	92	88	90	95
135	91	86	92	88	90	88	94	91	91	87	89	94
140	90	85	91	87	89	87	93	90	90	86	89	94
145	89	84	91	86	88	86	93	90	89	85	88	93
150	88	83	90	85	87	85	92	89	88	84	87	92
155	87	82	89	84	86	84	91	88	87	82	86	92
160	86	81	88	83	85	83	90	87	87	81	85	91
165	84	80	87	81	84	82	90	86	86	79	84	90
170	83	79	86	80	83	81	89	84	85	77	83	89
175	82	77	85	79	82	80	88	83	83	75	82	88
180	81	76	83	77	81	79	87	82	82	73	81	87
185	79	75	82	76	79	77	85	80	81	71	80	86
190	78	73	81	75	78	76	84	79	80	69	79	85
195	77	72	80	73	77	75	83	78	79	67	78	84
200	76	70	78	72	76	74	82	76	78	64	76	83
205	74	69	77	70	75	72	80	75	76	61	75	81
210	73	68	76	69	73	71	79	73	75	58	74	80
215	72	66	74	68	72	70	77	72	74	55	72	79
220	70	65	73	66	71	69	76	70	73	52	70	78
225	69	64	71	65	70	67	74	69	71	49	68	77
230	68	63	70	64	68	66	72	67	70	46	67	75
235	66	61	68	63	67	65	70	65	69	43	65	74
240	65	60	67	62	66	64	68	64	68	40	63	73
245	63	59	65	60	65	63	66	62	66	37	60	72
250	62	58	63	59	64	62	64	60	65	34	58	70
255	60	56	61	58	63	61	62	58	64	32	56	69
260	58	55	59	57	62	59	60	56	62	30	53	67
265	57	54	57	56	60	58	58	54	61	28	51	66
270	55	53	55	55	59	57	55	52	60	27	48	65
275	53	52	53	54	58	56	53	49	58	25	46	63
280	51	51	51	52	57	55	51	47	57	24	44	61
285	49	50	49	51	56	54	48	45	55	23	41	60
290	47	49	47	50	55	53	46	42	53	22	39	58
295	46	48	44	49	54	52	44	40	52	21	37	56
300	44	47	42	48	53	51	41	38	50	21	36	55
305	42	46	40	47	52	50	39	36	48	20	34	53
310	40	45	38	46	50	49	37	34	47	19	33	51
315	38	43	36	45	49	48	35	32	45	19	32	49
320	37	42	34	44	48	47	33	30	43	18	30	47

Tabella 16 - Dati relativi alle derivate di ogni valore della tabella 3.5a. Nella tabella, sono state mostrate le derivate della percentuale di peso (%) dei campioni ad ogni aumento di temperatura della TGA (prima colonna, °C)

TEMPERATURA DI PIROLISI(°C)	400 °C	400 °C2	400 °C3	400 °C4	500 °C	500 °C5	500 °C6	500 °C7	650 °C	650 °C8	650 °C9	650 °C1
TEMPO DI PIROLISI (Min)	2	4	8	16	2	4	8	16	2	4	8	16
40,0	0,012	0,014	0,006	0,034	0,026	0,006	0,014	0,052	0,012	0,030	0,016	0,014
45,0	0,046	0,014	0,008	0,046	0,030	0,012	0,018	0,038	0,014	0,034	0,020	0,018
50,0	0,042	0,024	0,022	0,052	0,042	0,020	0,032	0,022	0,014	0,050	-0,016	0,024
55,0	0,048	0,036	0,032	0,074	0,056	0,040	0,050	0,026	0,018	0,062	0,026	0,034
60,0	0,070	0,042	0,052	0,078	0,068	0,026	0,068	0,050	0,038	0,070	0,034	0,036
65,0	0,088	0,058	0,10	0,068	0,080	0,004	0,074	0,072	0,058	0,084	0,048	0,044
70,0	0,094	0,066	0,17	0,070	0,094	0,022	0,090	0,074	0,062	0,090	0,064	0,050
75,0	0,11	0,058	0,10	0,078	0,11	0,046	0,074	0,088	0,070	0,084	0,13	0,058
80,0	0,14	0,052	0,07	0,078	0,13	0,050	0,064	0,082	0,076	0,11	0,12	0,082
85,0	0,15	0,060	0,07	0,082	0,14	0,052	0,084	0,084	0,086	0,15	0,14	0,12
90,0	0,16	0,062	0,07	0,084	0,15	0,054	0,10	0,096	0,10	0,12	0,20	0,18
95,0	0,17	0,066	0,08	0,086	0,15	0,060	0,11	0,096	0,12	0,14	0,24	0,24
100,0	0,18	0,066	0,08	0,088	0,14	0,060	0,11	0,10	0,14	0,14	0,24	0,28
105,0	0,17	0,070	0,09	0,090	0,13	0,062	0,12	0,11	0,18	0,15	0,20	0,23
110,0	0,17	0,074	0,09	0,096	0,12	0,068	0,13	0,12	0,23	0,15	0,20	0,21
115,0	0,17	0,082	0,10	0,10	0,11	0,080	0,13	0,13	0,21	0,16	0,21	0,17
120,0	0,18	0,084	0,10	0,11	0,12	0,094	0,14	0,13	0,17	0,17	0,20	0,17
125,0	0,18	0,092	0,11	0,12	0,13	0,10	0,14	0,14	0,16	0,17	0,20	0,16
130,0	0,19	0,098	0,12	0,13	0,14	0,11	0,16	0,14	0,15	0,18	0,20	0,16
135,0	0,20	0,10	0,13	0,14	0,14	0,12	0,16	0,15	0,15	0,19	0,20	0,17
140,0	0,22	0,11	0,14	0,15	0,15	0,13	0,17	0,15	0,16	0,19	0,20	0,17
145,0	0,24	0,12	0,15	0,17	0,16	0,13	0,19	0,16	0,16	0,21	0,20	0,18
150,0	0,25	0,13	0,16	0,18	0,17	0,14	0,20	0,17	0,16	0,22	0,21	0,18
155,0	0,28	0,15	0,18	0,20	0,18	0,15	0,21	0,18	0,18	0,23	0,22	0,19
160,0	0,30	0,16	0,19	0,21	0,19	0,16	0,22	0,19	0,18	0,24	0,23	0,21
165,0	0,32	0,17	0,20	0,23	0,19	0,17	0,24	0,20	0,20	0,25	0,24	0,21
170,0	0,35	0,19	0,22	0,24	0,20	0,18	0,24	0,21	0,26	0,26	0,26	0,22
175,0	0,37	0,20	0,23	0,25	0,20	0,20	0,25	0,22	0,25	0,27	0,26	0,23
180,0	0,40	0,22	0,24	0,26	0,21	0,20	0,26	0,22	0,24	0,28	0,27	0,24
185,0	0,43	0,23	0,25	0,27	0,22	0,21	0,26	0,23	0,23	0,28	0,27	0,25
190,0	0,46	0,24	0,25	0,27	0,23	0,22	0,26	0,24	0,24	0,28	0,28	0,25
195,0	0,49	0,25	0,26	0,28	0,24	0,23	0,26	0,24	0,24	0,28	0,28	0,25
200,0	0,52	0,26	0,26	0,28	0,26	0,23	0,26	0,24	0,24	0,28	0,27	0,25
205,0	0,55	0,28	0,27	0,29	0,28	0,24	0,26	0,25	0,24	0,27	0,27	0,25
210,0	0,57	0,29	0,27	0,29	0,29	0,24	0,26	0,25	0,25	0,27	0,27	0,25
215,0	0,60	0,31	0,28	0,30	0,32	0,24	0,26	0,25	0,25	0,26	0,27	0,24
220,0	0,62	0,32	0,28	0,31	0,34	0,24	0,27	0,25	0,25	0,26	0,26	0,24
225,0	0,63	0,35	0,30	0,32	0,35	0,24	0,27	0,25	0,25	0,25	0,26	0,24
230,0	0,65	0,36	0,30	0,33	0,38	0,25	0,28	0,25	0,25	0,25	0,25	0,24
235,0	0,64	0,38	0,32	0,34	0,40	0,25	0,29	0,25	0,24	0,24	0,26	0,23
240,0	0,61	0,39	0,33	0,35	0,41	0,25	0,30	0,25	0,24	0,24	0,25	0,23
245,0	0,58	0,41	0,34	0,37	0,44	0,26	0,31	0,26	0,23	0,24	0,24	0,22
250,0	0,53	0,42	0,35	0,38	0,46	0,27	0,31	0,26	0,23	0,24	0,24	0,22
255,0	0,46	0,43	0,37	0,40	0,47	0,27	0,32	0,26	0,23	0,23	0,23	0,22
260,0	0,40	0,44	0,38	0,41	0,49	0,28	0,33	0,27	0,22	0,23	0,23	0,21
265,0	0,35	0,45	0,40	0,43	0,49	0,29	0,34	0,28	0,22	0,22	0,22	0,21
270,0	0,30	0,46	0,41	0,44	0,49	0,30	0,35	0,29	0,21	0,22	0,22	0,22
275,0	0,26	0,46	0,42	0,45	0,48	0,31	0,36	0,29	0,21	0,22	0,22	0,22
280,0	0,23	0,46	0,43	0,46	0,47	0,32	0,37	0,30	0,22	0,23	0,22	0,22
285,0	0,19	0,47	0,44	0,47	0,44	0,33	0,37	0,31	0,22	0,23	0,21	0,21
290,0	0,18	0,48	0,45	0,47	0,41	0,34	0,38	0,32	0,22	0,22	0,21	0,22
295,0	0,16	0,47	0,45	0,46	0,38	0,35	0,38	0,32	0,22	0,22	0,22	0,21
300,0	0,14	0,46	0,44	0,45	0,35	0,36	0,37	0,33	0,22	0,22	0,21	0,22
305,0	0,15	0,44	0,43	0,43	0,31	0,37	0,37	0,34	0,23	0,22	0,21	0,21
310,0	0,13	0,41	0,41	0,41	0,27	0,37	0,36	0,35	0,22	0,21	0,21	0,21
315,0	0,13	0,38	0,39	0,38	0,25	0,38	0,35	0,34	0,22	0,21	0,20	0,21
320,0	0,12	0,34	0,37	0,35	0,23	0,38	0,33	0,34	0,21	0,21	0,20	0,20
325,0	0,12	0,31	0,34	0,32	0,21	0,37	0,32	0,34	0,20	0,20	0,19	0,21
330,0	0,12	0,28	0,31	0,28	0,21	0,37	0,30	0,33	0,20	0,19	0,19	0,19

Tabella 17 - Frazioni di massa della LP, in ogni condizione di pirolisi, in ogni intervallo di T di TGA definito

Temperatura di pirolisi	Tempo di pirolisi (Min)	Range A	Range B	Range C	Range D	Range E
400 °C	2	36%	37%	8,6%	19%	-0,56%
	4	18%	30%	22%	15%	15%
	8	22%	26%	23%	13%	16%
	16	23%	28%	22%	12%	14%
500 °C	2	24%	31%	17%	14%	14%
	4	17%	20%	24%	20%	19%
	8	24%	23%	21%	17%	14%
	16	22%	20%	21%	18%	19%
650 °C	2	24%	17%	13%	17%	28%
	4	28%	18%	13%	16%	24%
	8	29%	18%	13%	16%	23%
	16	26%	17%	13%	17%	27%

Tabella 18 - Dati percentuali relativi al contenuto di massa della LP, in ogni condizione di pirolisi, considerando anche la resa di LP, in ogni intervallo di T di TGA definito

Temperatura di pirolisi	Tempo di pirolisi (Min)	Range A	Range B	Range C	Range D	Range E
400 °C	2	0,21%	0,22%	0,051%	0,11%	-0,0033%
	4	0,29%	0,47%	0,36%	0,24%	0,24%
	8	0,48%	0,57%	0,51%	0,29%	0,36%
	16	0,78%	0,93%	0,75%	0,40%	0,48%
500 °C	2	0,28%	0,37%	0,20%	0,16%	0,17%
	4	0,91%	1,1%	1,2%	1,1%	1,0%
	8	1,1%	1,0%	0,94%	0,76%	0,61%
	16	1,4%	1,2%	1,3%	1,1%	1,1%
650 °C	2	1,5%	1,1%	0,85%	1,1%	1,8%
	4	1,8%	1,2%	0,86%	1,1%	1,6%
	8	2,1%	1,3%	0,93%	1,2%	1,7%
	16	0,62%	0,40%	0,31%	0,40%	0,63%

Bibliografia

A.V. Bridgwater, S. Czernik, D. Meier, I. Piskorz, in: R.P. Overend, E. Chornet (Eds.), *Biomass. A Growth Opportunity in Green Energy and Value-Added Products*, vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 1999, p. 1217

Adler, E. Lignin Chemistry - Past, Present and Future. *Wood Sci. Technol.* 1977, 11, 169–218

Amen-Chen C, Pakdel H, Roy C. Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review. *BioresourTechnol* 2001; 79: 277–99

B. Scholze, C. Hanser, D. Meier, Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin) Part II. GPC, carbonyl groups, and ¹³C-NMR, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 58–59 (2001) 387–400

B. Scholze, D. Meier, Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin). Part I. Py-GC:MS, FTIR, and functional groups, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* (2001) in press.

Brebu M, Vasile C. Thermal degradation of lignin – a review. *CellulChem Technol* 2010;44:353–63

Brianna M. Upton, Andrea M. Kasko, Strategies for the Conversion of Lignin to High-Value Polymeric Materials: Review and Perspective, *Chem. Rev.* 2016, 116, 2275–2306

C.L. Chen, in: S.Y. Lin, C.W. Dence (Eds.), *Methods in Lignin Chemistry*, Springer, Berlin, 1992, p. 409

Chandrasekara, S. Ramachandran, S. Subbiah, Modeling, experimental validation and optimization of *Prosopis juliflora* fuelwood pyrolysis in fixed-bed tubular reactor, *Bioresour Technol* 264 (2018) 66–77

Chiaramonti, A. Oasmaa, Y. Solantausta Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11 (6) (2007), pp. 1056-1086

D. Fengel, G. Wegner, *Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, de Gruyter, Berlin, 1984, p. 153

D. Radlein, J. Piskorz, D.S. Scott, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 12 (1987) 51

D. Robert, in: S.Y. Lin, C.W. Dence (Eds.), *Methods in Lignin Chemistry*, Springer, Berlin, 1992, p. 250 Chapter 5.4

D. Srzic, S. Martinovic, L.P. Tolic, N. Kezele, S.M. Shevchenko, L. Klasinc, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 9 (1995) 245

D.A. Himmelblau, G.A. Grozdits, M.D. Gobson, Performance of wood composite adhesives made with biomass pyrolysis oil, in: *Wood Adhesives 2000, June 22–23, South Lake Tahoe, NV, USA, 2000*

Dorrestijn, E.; Laarhoven, L. J. J.; Arends, I. W. C. E.; Mulder, P. The occurrence and reactivity of phenoxyl linkages in lignin and low rank coal. *J. Anal. Appl. Pyrolysis, Department of Chemistry and Biochemistry, and Department of Bioengineering, University of California, Los Angeles, California 90095, United States, 2000*

E. Adler, L. Ellmer, *Acta Chem. Scand.* 2 (1948) 839

E. Fratini, M. Bonini, A. Oasmaa, Y. Solantausta, J. Teixeira, P. Baglioni, *Langmuir* 22 (2006) 306

E.R.E. van der Hage, M.M. Mulder, J.J. Boon, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 25 (1993) 149

F.D. Chan, B. Riedl, X.-M. Wang, Ch. Roy, X. Lu, A.-C. Chen, Wood adhesives from pyrolysis oil for oriented strand board, in: *Wood Adhesives 2000, June 22–23, South Lake Tahoe, NV, USA, 2000*

G. Gellerstedt, in: S.Y. Lin, C.W. Dence (Eds.), *Methods in Lignin Chemistry*, Springer, Berlin, 1992, p. 487

G.F. Zakis, *Functional Analysis of Lignins and their Derivatives*, Tappi Press, Atlanta, 1994, 94

H. Chum, J. Diebold, J. Scahill, D. Johnson, S. Black, H. Schroeder, R.E. Kreibich, Adhesives from Renewable Resources, *ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington D.C, 1989*, p. 135

H.D. Lu'demann, H.H. Nimz, *Die Makromolekulare Chemie* 175 (1974) 2409

J. Piskorz, P. Majerski, D. Radlein, D.S. Scott, *Energy Fuel* 3 (1989) 723–726

J.-H. Bo'ttcher, *Dissertation, University of Hamburg, 1993*

J.O. Metzger, C. Bicke, O. Faix, W. Tuszynski, R. Angermann, M. Karas, K. Strupat, *Angew. Chem. Int. Ed.* 31 (1992) 762

J.P. Diebold, A. V. Bridgwater, in: A. Bridgwater, S. Czernik, I. Diebold, D. Meier, A. Oasmaa, C. Peacocke, J. Piskorz, D. Radlein (Eds.), *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook, CPL Press, Bio-Energy Research Group, Newbury, UK, 1999*

Jacobs, O. Dahlman, *Nordic Pulp Paper Res. J.* 15 (2002) 120

Kim KH, Moon SJ, Kim TS, Lee SM, Yeo HM, Choi IG, Choi JW. 2011. Characterization of pyrolytic lignin in biooil produced with yellow poplar (*Liriodendron tulipifera*). *Mokchae Konghak* 39 (1):86-94

Lanzafame, P.; Gabriele, C.; Perathoner, S. Catalysis for biomass and CO₂ use through solar energy: opening new scenarios for a sustainable and low-carbon chemical production. *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 7562–7580

Lapierre, B. Monties, C. Rolando, *Holzforschung* 40 (1986) 113

Lapierre, B. Monties, C. Rolando, *Holzforschung* 40 (1986) 47

Lapierre, B. Pollet, B. Monties, C. Rolando, *Holzforschung* 45 (1991) 61

Lapierre, B. Pollet, C. Rolando, *Res. Chem. Intermed.* 21 (1995) 397

Leonowicz A, Matuszewska A, Luterek J, Ziegenhagen D, Wojta´s-Wasilewska M, Cho NS, Hofrichter M, Rogalski J. Biodegradation of lignin by white rot fungi. *Fungal Genet Biol* 1999 ; 27 : 175–85

Lucia, L. A.; Argyropoulos, D. S.; Adamopoulos, L.; Gaspar, A. R. Chemicals and energy from biomass. *Can. J. Chem.* 2006, 84, 960–970

Luterbacher, J. S.; Alonso, D. M.; Dumesic, J. A. Targeted chemical upgrading of lignocellulosic biomass to platform molecules. *Green Chem.* 2014, 16, 4816–4838

M. Erickson, S. Larsson, G.E. Miksche, *Acta Chem. Scand.* 27 (1973) 1673

M. Erickson, S. Larsson, G.E. Mischke, *Acta Chem. Scand.* 27 (1973) 127

M. Erickson, S. Larsson, G.E. Mischke, *Acta Chem. Scand.* 27 (1973) 903

M.A. Serio, S. Charpenay, R. Bassilakis, P.R. Solomon, *Biomass Bioenergy* 7 (1994) 107

McKendry P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresour Technol* 2002; 83: 47–54

Mohan D, Pittman Jr CU, Steele PH. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy Fuels* 2006; 20: 848–89.

O. Faix, in: S.Y. Lin, C.W. Dence (Eds.), *Methods in Lignin Chemistry*, Springer, Berlin, 1992, p. 83

O. Faix, *personal communication* (1999)

Oasmaa A and Kuoppala E, Solvent fractionation method with brix for rapid characterisation of wood fast pyrolysis bio-oils. *Energy Fuels* 22: 4245–4248 (2008)

Oasmaa, E. Kuoppala, *Energy Fuels* 17 (2003) 1075

Oasmaa, S. Czernik, in: R.P. Overend, E. Chornet (Eds.), *Biomass. A Growth Opportunity in Green Energy and Value-Added Products*, vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 1999, p. 1247

P. Klason, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 55 (1922) 448

Pandey, M. P.; Kim, C. S. Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods. *Chem. Eng. Technol.* 2011, 34, 29–41

R. Hempfling, H.R. Schulten, *Org. Geochem.* 15 (1990) 131

Roberto Conti, Daniele Fabbri, Ivano Vassura, Laura Ferroni, Comparison of chemical and physical indices of thermal stability of biochars from different biomass by analytical pyrolysis and thermogravimetry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 122, Pages 160-168, 2016

Rolando, B. Monties, C. Lapierre, in: S.Y. Lin, C.W. Dence (Eds.), *Methods in Lignin Chemistry*, Springer, Berlin, 1992, p. 334

Rolf Bayerbach, Dietrich Meier, Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin). Part IV: Structure elucidation of oligomeric molecules, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 85 (2009) 98–107

Rolf Bayerbach, Van Dy Nguyen, Ulrich Schurr, Dietrich Meier, Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin) Part III. Molar mass characteristics by SEC, MALDI-TOF-MS, LDI-TOF-MS, and Py-FIMS, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 77 (2006) 95–101

S. Czernik, R. Maggi, G.V.C. Peacocke, in: R.P. Overend, E. Chornet (Eds.), *Biomass. A Growth Opportunity in Green Energy and Value-Added Products*, vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 1999, p. 1235.

S. Larsson, G.E. Miksche, *Acta Chem. Scand.* 25 (1971) 647

S. Reale, A. Di Tullio, N. Spreti, F. De Angelis, *Mass Spectrom. Rev.* 23 (2004) 87

Sakakibara, A. A structural model of softwood lignin. *Wood Sci. Technol.* 1980, 14, 89–100

Salehi, J. Abedi, T. Harding, Bio-oil from sawdust: pyrolysis of sawdust in a fixed-bed system, *Energy Fuels*, 23 (2009), pp. 3767-3772

Scott DS, MajerskiP, PiskorzJ, RadleinD, A second look at fast pyrolysis of biomass-the RTI process. *J Anal Appl Pyrol* 1999;51;23–37

Scott, D. S.; Majerski, P.; Piskorz, J.; Radlein, D. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1999, 51, 23

Stéphanie Laurichesse, Luc Avérous, Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers, *Progress in Polymer Science* 39 (2014) 1266–1290

T. Imam, S. Capareda, Characterization of bio-oil, syn-gas and bio-char from switchgrass pyrolysis at various temperatures, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 93 (2012) 170–177

T. Ressler, WinXAS: A XAS Data Analysis Program under NIS Windows, *J. Synch. Rad.* 5 (1998) 118

V. Gargiulo, M. Alfe, P. Giudicianni e R. Ragucci, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 121, 128 (2016)

Wanignon Ferdinand Fassinou, Laurent Van de Steene, Siaka Toure, Ghislaine Volle, Philippe Girard, Pyrolysis of Pinus pinaster in a two-stage gasifier: Influence of processing parameters and thermal cracking of tar, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 75-90

Y.S. Choi, P.A. Johnston, R.C. Brown, B.H. Shanks, K.H. Lee Detailed characterization of red oak-derived pyrolysis oil: Integrated use of GC, HPLC, IC, GPC and Karl-Fischer, *J Anal Appl Pyrol*, 110 (2014), pp. 147-154

Zhou, S.; Garcia-Perez, M.; Pecha, B.; McDonald, A. G.; Westerhof, R. J. M. Effect of particle size on the composition of lignin derived oligomers obtained by the fast pyrolysis of beech wood. *Fuel* 2014, 125, 15–19.

Sitologia

<https://it.wikipedia.org/wiki/>