



DIPARTIMENTO DI SCIENZE AGRARIE ALIMENTARI E AMBIENTALI

CORSO DI LAUREA IN: SCIENZE FORESTALI E AMBIENTALI

APPLICAZIONE DELLA SPETTROSCOPIA NEL MEDIO
INFRAROSSO PER IL RICONOSCIMENTO DELL'ORIGINE
DEL PELLETT

TIPO TESI: sperimentale

Studente:

ALESSANDRA CORRADO

Relatore:

PROF. GIUSEPPE TOSCANO

Correlatori:

PROF.SSA SIMONA SABBATINI

DOTT. VITTORIO MACERATESI

ANNO ACCADEMICO 2020-2021

A Luca,
che da 10 anni sente quello che sento io
e mi da amore in ogni forma possibile,
questo sentimento conosca.
Tu, Ivy e Sally,
siete la mia àncora in mare aperto
e io vi amo profondamente.

A Lorena,
una persona rara, che nella vita
raramente, hai la fortuna di incontrare.
Le devo molto.

Al Prof. Toscano,
che mi ha aiutato in diverse occasioni
in questo percorso, inconsapevolmente.

Alla Prof.ssa Sabbatini,
di una infinita gentilezza e disponibilità.
Sempre una parola buona al momento giusto
ma anche lei, questo, forse non lo sa.

A Vittorio,
molto più di un correlatore
psicoanalista, lifecoach e GPS
grazie a te mi sono divertita tanto,
per fortuna la tua missione si è conclusa.
(Non vedevi l'ora, lo so).

A tutte le persone che mi vogliono bene davvero,
la mia famiglia e i miei amici,
che condividono la mia vita
e saranno felici per me,
perché sanno quanto ho speso per arrivare qui.

Ed infine a me stessa
che ho superato tante difficoltà per arrivare qui
e merito di dare valore a questo traguardo
e di darmi valore.
Io che faccio sempre il contrario di tutto,
la mia linea non è mai un filo diretto,
non seguo una schema e sono tanto contorta
ma nonostante questo modo di essere
non mi renda la vita facile,
non vorrei essere nessun altro
e ogni volta trovo una forza
che non credevo di avere.

INDICE

INDICE	3
ELENCO DELLE TABELLE.....	5
ELENCO DELLE FIGURE	6
INTRODUZIONE E SCOPO DELLA TESI	7
CAPITOLO 1 INTRODUZIONE:	8
CAPITOLO 2 IL PELLETT DI LEGNO PROPRIETÀ, PROCESSO DI PRODUZIONE E ANALISI DELLA QUALITÀ	10
2.1 Generalità sul pellet di legno	10
2.2 Norme tecniche e sistemi di certificazione	11
2.3 Il processo di pellettizzazione	13
2.4 Caratteristiche delle biomasse lignocellulosiche	15
2.4.1 Contenuto di umidità	15
2.4.2 Contenuto di ceneri	16
2.4.3 Potere calorifico	17
2.4.4 Massa volumica	17
2.4.5 Durabilità meccanica	17
2.4.6 Parametri chimici: contenuto di microelementi, macroelementi e metalli pesanti.	18
2.4.7 Contenuto di additivi	19
2.4.8 Alcune considerazioni sul pellet da latifoglie e da conifere	19
2.5 Tecniche di analisi per la determinazione della qualità del pellet.....	20
CAPITOLO 3 SPETTROSCOPIA INFRAROSSA: ASPETTI GENERALI ED APPLICAZIONI SU MATRICI LEGNOSE	23
3.1 Cenni sulla spettroscopia	23
3.2 La teoria dell'assorbimento di luce infrarossa	24
3.2.1 I moti vibratorii degli atomi	25
3.3 Caratteristiche di uno spettro IR	26
3.4 Analisi a carattere generale di uno spettro IR	27

3.5 Spettroscopia infrarossa in riflettanza totale attenuata (FT-IR/ATR).....	29
3.6 Spettrofotometria IR applicata a matrici legnose.....	30
3.6.1 La composizione chimica del legno.....	33
3.6.2 Introduzione all'analisi chemiometrica.....	38
CAPITOLO 4 MATERIALI E METODI	41
4.1 Raccolta e preparazione dei campioni	41
4.2 Analisi FT-IR/ATR.....	43
4.3 Analisi chemiometrica	44
CAPITOLO 5 RISULTATI E DISCUSSIONE	45
5.1 Analisi FT-IR/ATR dei campioni di legno vergine	45
5.2 Differenze spettrali tra legno vergine e legno trattato chimicamente	49
5.3 Analisi chemiometrica	50
CONCLUSIONI	54
BIBLIOGRAFIA	55

ELENCO DELLE TABELLE

Tabella 2-1 Range di valori di alcuni dei parametri di qualità del pellet.	19
Tabella 3-1 Frequenze di stretching dei principali gruppi funzionali	28
Tabella 4-1 Tipologia di campioni analizzati e relative quantità.	42
Tabella 5-1. Numeri d'onda caratteristici di assorbimento dei gruppi funzionali del legno	46

ELENCO DELLE FIGURE

Figura 2-1 Pellet di legno.....	10
Figura 2-2 Pellettatrice industriale.....	14
Figura 3-1 Stretching (a) e bending(b) degli atomi. I segni + e – stanno ad indicare spostamenti perpendicolari al piano del foglio rispettivamente davanti e dietro.....	25
Figura 3-2 Spettro IR visualizzato in assorbanza.....	26
Figura 3-3 Principio di funzionamento della tecnica ATR.....	30
Figura 3-4 Struttura chimica della cellulosa.....	34
Figura 3-5 Struttura chimica dell’emicellulosa.....	35
Figura 3-6 Struttura chimica della lignina.....	36
Figura 3-7 Precursori della biosintesi della lignina. Da sinistra a destra: alcool p-cumarilico, alcool coniferilico, alcool sinapilico.....	36
Figura 3-8 Dendrogramma.....	39
Figura 4-1 Mulino IKA modello A 11.....	42
Figura 4-2 Provetta con legno macinato.....	42
Figura 5-1 Spettri medi di campioni di conifera e di latifoglia.....	45
Figura 5-2 Stretching C=C dell’anello aromatico della lignina, nelle diverse specie analizzate.....	47
Figura 5-3 Spettri medi di alcune latifoglie; in evidenza, i picchi di assorbimento del Castagno.....	48
Figura 5-4 Spettri medi delle tipologie legnose analizzate.....	49
Figura 5-5 Loading degli spettri delle componenti principali PC1 e PC2.....	51
Figura 5-6 Grafico degli scores delle prime due PC relative a latifoglie e conifere vergini.....	51
Figura 5-7 Grafico degli scores di PC1 e PC2 relativi a legni vergini e trattati chimicamente.....	52
Figura 5-8 Grafico degli scores delle PC1 e PC2 relativi a campioni vergini e trattati chimicamente. I simboli colorati rappresentano i 6 nuovi campioni utilizzati per la validazione del modello e collocati all’interno dei diversi cluster.....	53

INTRODUZIONE E SCOPO DELLA TESI

Questo lavoro di tesi mira ad indagare la possibilità di caratterizzare il pellet utilizzando la spettroscopia infrarossa, in quanto ritenuta una tecnica di analisi particolarmente appropriata per lo studio della composizione chimica dei materiali organici. Il pellet è tra i biocombustibili solidi maggiormente utilizzati per il riscaldamento domestico, con un mercato in espansione e richiede perciò, un continuo monitoraggio della qualità. Sono necessarie analisi che garantiscano che questo prodotto sia conforme agli standard delle specifiche di riferimento ISO 17225-2, sia per i valori soglia dei parametri, sia per la tipologia di biomassa utilizzata che da implicite indicazioni non solo circa la qualità, ma anche sulla sicurezza e tracciabilità del prodotto. Per l'analisi dei campioni legnosi è stato utilizzato uno spettrometro con l'accessorio in riflettanza totale attenuata (FT-IR/ATR), uno strumento che permette un'analisi molto rapida e non distruttiva del campione, a differenza delle tradizionali metodologie chimiche. In questo studio, sono stati selezionati e raccolti 96 campioni del legno più comunemente utilizzato per la produzione europea di pellet e materiali provenienti dall'industria del legno, come pannelli di legno semilavorati, caratterizzati quindi, da trattamento chimico in diversa misura. Attraverso il clustering gerarchico (HCA) e l'analisi delle componenti principali (PCA) applicate ai dati spettrali dei campioni, si è visto che i risultati FT-IR/ATR forniscono informazioni sulla tipologia di biomassa, legno di conifera e legno di latifolia e sul pellet realizzato con materiali legnosi contenenti elevate quantità di prodotti chimici, come colle.

Capitolo 1

INTRODUZIONE:

Le preoccupazioni per il cambiamento climatico, la sicurezza energetica e la diversificazione degli approvvigionamenti in questo settore, ha reso le risorse rinnovabili fonti sempre più attraenti e importanti di energia, tanto da assumere un ruolo sempre più importante nel panorama energetico globale (Bioenergy Europe, 2020). Nel 2035 le biomasse potrebbero fornire il 50% del fabbisogno energetico mondiale per il calore, 15% per i trasporti e il 7% per l'elettricità (Kopetz, 2013). Nei paesi temperati e boreali, la biomassa forestale, sottoforma di bricchette, cippato e pellet di legno, viene utilizzata per la produzione di energia e/o calore, con caldaie di varia capacità che vanno da piccoli sistemi di riscaldamento domestici fino a grandi centrali elettriche (Evelyne, et al., 2019). In questo mercato in continua evoluzione, tra i biocombustibili solidi, il pellet di legno, grazie alle sue caratteristiche, sta subendo una continua espansione e ha il potenziale per diventare nel futuro prossimo un combustibile mainstream.

L'aumento della produzione e del consumo di pellet di legno e l'ampia varietà di materiali utilizzati nella sua produzione hanno sollevato la questione di come assicurare la qualità del pellet, le cui emissioni durante la combustione hanno impatto sulla salute umana e sull'ambiente, soprattutto negli impianti domestici, che generalmente non dispongono di filtri di abbattimento (Evelyne, et al., 2019). La combustione della biomassa comporta emissioni variabili a seconda delle tipologie e della qualità di combustibile utilizzato, tecnologie di combustione e condizioni di funzionamento degli impianti. La qualità del pellet e dei biocombustibili in generale dipende però, principalmente dalla sua composizione chimica, compreso il suo contenuto di acqua. La composizione chimica dipende dalla natura delle specie vegetali, la cui crescita è in relazione ai fattori climatici e ambientali che variano a seconda dell'origine (Sriraam, et al., 2012). Inoltre, pratiche di raccolta, trasporto, manipolazione e trasformazione, miscelazione del tipo di specie vegetale ed eventuale contaminazione con residui industriali trattati chimicamente, possono incidere sulla composizione della biomassa e quindi sulla sua qualità (Telmo & Lousada, 2010; Obernberger, et al., 1997). Il grande numero di variabili ha reso necessario per orientare e sviluppare il

mercato, la definizione di standard di qualità, da parte di organismi a vari livelli (Internazionale, Europeo, Nazionale) che hanno introdotto norme, sempre in continua evoluzione, al fine di garantire produzione di pellet conforme a determinate classi di qualità sulla valutazione di specifici parametri (Toscano, et al., 2013; Stahl & Berghel, 2011). La norma UNI EN ISO di riferimento 17255:2 oltre a impostare i valori soglia di questi parametri definisce sulla base della UNI EN ISO 17255:1 la tipologia di materia prima ammessa per la produzione di pellet dando implicite indicazioni circa la biomassa rifiuto. La conoscenza della materia prima, in particolare, oltre a determinare più di ogni altro fattore le caratteristiche qualitative del pellet, permette di valutare la sua origine e provenienza assicurando la tracciabilità e sostenibilità di questo prodotto.

Tra le diverse tecniche analitiche di laboratorio per la determinazione della materia prima legnosa ai fini di valutarne la qualità, la spettroscopia è il metodo più rapido e sostenibile sia in termini economici che ambientali, in quanto restituisce il campione tal quale dopo l'analisi (Huang, et al., 2012; Schimleck, 2008). In particolare questo lavoro di tesi ha valutato la possibilità di utilizzare la spettroscopia nel medio infrarosso (IR) con l'accessorio per la riflettanza totale attenuata (ATR), in quanto questa tecnica risulta particolarmente valida per caratterizzare i composti chimici organici ma ancora poco utilizzata rispetto alla spettroscopia nel vicino infrarosso (NIR) per la quale si dispone di linee guida nella specifica UNI/TS 11765:2019 (Biocombustibili solidi – Linee guida per la determinazione della qualità tramite spettroscopia nel vicino infrarosso). L'analisi è stata condotta su campioni di pellet di legno vergine e su pannelli di legno semilavorati e quindi trattati chimicamente, quali OSB, MDF, truciolari e lamellari, al fine di costruire un metodo analitico che sia in grado di identificare l'origine della biomassa legnosa che costituisce il pellet e rilevare la presenza di sostanze chimiche estranee alla natura legnosa, come in questo caso, le colle utilizzate per la produzione dei pannelli.

Capitolo 2

IL PELLET DI LEGNO: PROPRIETÀ, PROCESSO DI PRODUZIONE E ANALISI DELLA QUALITÀ

2.1 Generalità sul pellet di legno

Il pellet di legno è una fonte di energia rinnovabile prodotta da segatura o altri materiali legnosi macinati. Negli ultimi decenni, è diventato un biocombustibile importante in tutto il mondo, con una produzione a livello globale che nel 2015 contava 25 milioni di tonnellate circa. In risposta all'elevata domanda, l'Europa è di gran lunga il più grande produttore (54%), seguita dal Nord America (35%) (IEA Bioenergy, 2017). Per quanto riguarda la situazione italiana, pur essendo questo paese, il terzo produttore europeo, la domanda supera significativamente l'offerta interna. In Italia il pellet è utilizzato prevalentemente in applicazioni residenziali come caldaie e stufe; quindi, la qualità del prodotto è particolarmente importante (Olsson, et al., 2011).

Rispetto a bricchette e cippato, i pellet di legno (fig. 2-1) hanno più alta densità energetica, sono più facili da immagazzinare e gestire in grandi volumi e sono più omogenei nelle proprietà fisiche e chimiche. Il pellet per uso domestico normalmente presenta un diametro di 6 mm e una lunghezza che può essere variabile ma normalmente compresa tra 10 e 40 mm. Diametri maggiori sono possibili per impianti di maggiore potenza. La principale caratteristica del pellet è la sua uniformità dimensionale che ne permette la facile movimentazione e



Figura 2-1 Pellet di legno

l'automazione del sistema di alimentazione degli impianti termici, anche di quelli di piccola potenza quali stufe e piccole caldaie domestiche (Castelli, 2011; Evelyne, et al., 2019).

La maggior parte dei pellet in passato erano fatti di legno puro (segatura o trucioli), provenienti da biomasse forestali dedicate¹ e non, ma l'aumento della domanda ha comportato l'insufficiente offerta di quest'ultimo e l'utilizzo di altre materie prime, quali corteccia, rami e prodotti agricoli residuali. Ciascuno di questi materiali presenta caratteristiche fisiche e chimiche diverse tra loro che si riflettono sulla qualità del pellet; la variabilità delle caratteristiche della biomassa grezza utilizzata per la sua produzione, comporta una maggiore necessità di definire standard qualitativi per orientare il mercato (Stahl & Berghel, 2011).

2.2 Norme tecniche e sistemi di certificazione

La principale norma europea, per garantire la qualità del pellet, prodotta dal comitato tecnico CEN 335, per il pellet di legno, era al 2011, la specifica del combustibile EN 14961-2 che definiva diversi livelli di qualità del prodotto dei pellet di legno per uso non industriale (EN 14961-2, 2011). Questo documento stabiliva valori soglia per diversi parametri rilevanti, definendo quali caratteristiche chimiche e fisiche dovesse avere il pellet di legno (e altri biocarburanti solidi) per poter appartenere a determinate classi di qualità. Forniva inoltre le linee guida per le misurazioni di laboratorio, a cui chi intendesse seguire analisi fisiche e chimiche (operatore del settore, produttore o commerciante) sulle biomasse solide e sui pellet, avrebbe dovuto fare riferimento, per conseguire un risultato in linea con gli standard internazionali.

Questa norma è stata sostituita nel 2014 dalle nuove norme internazionali ISO-*International Organization for Standardization*, già recepite dal CEN – *European Committee for Standardization* e dall'UNI – *Ente Italiano di Normazione*. Riferendosi al pellet di legno l'attuale normativa è la UNI EN ISO 17225-2:2021– “Biocombustibili solidi – Specifiche e classificazione del combustibile – Parte 2: Definizione delle classi di pellet di legno” che sostituisce la UNI EN ISO 17225-2:2014.

Come la precedente, la norma definisce le classi di qualità del combustibile e le specifiche per la definizione delle classi del pellet di legno per uso non industriale (A1, A2, B) e industriale (I1, I2, I3). Il documento si riferisce solo al pellet di legno ottenuto dalle seguenti materie prime (definite nell' UNI EN ISO 17225-1):

¹ Gli Short Forestry Rotation (SFR) e Medium Forestry Rotation (MFR): coltivazioni di specie arboree a rapido accrescimento, ad elevata densità d'impianto e ceduzioni ripetute nel breve periodo (2-4 anni) o nel medio periodo (5-6 anni) (Castelli, 2011).

- 1.1 Legno da arboricoltura, silvicoltura e altro legno vergine;
- 1.2 Sottoprodotti e residui dell'industria di lavorazione del legno;
- 1.3.1 Legno usato non trattato chimicamente.

La normativa ammette livelli trascurabili di colla, grasso e di altri additivi per la produzione di legno utilizzati dalle segherie durante la produzione di legno e di prodotti legnosi provenienti da legno vergine, se tutti gli altri parametri chimici sono conformi ai limiti e/o se le concentrazioni rilevate sono talmente basse da risultare trascurabili. Non rientra quindi nella specifica, biomassa proveniente da pannelli quali OSB, MDF e truciolari, in quanto caratterizzati da notevoli quantità di sostanze adesive. Relativamente al legno di recupero, questo non è ammesso se proveniente dalla demolizione di edifici e altre costruzioni civili.

Oltre alle norme tecniche che regolano le caratteristiche del pellet e dei biocombustibili in generale, sono proposti, dagli organismi internazionali, documenti che riguardano l'*Assicurazione di qualità*. Il riferimento normativo su questo aspetto, per il pellet di legno è la norma UNI EN 15234-2:2012, "Biocombustibili solidi - Assicurazione di qualità del combustibile - Parte 2: Pellet di legno per uso non industriale". Tale norma, attualmente ancora in vigore, definisce le procedure per rispettare i requisiti di qualità (controllo di qualità) e descrive le misure per assicurare in maniera adeguata che le specifiche del pellet di legno, descritte nelle normative sopra citate, siano rispettate (assicurazione di qualità). La norma interessa tutta la filiera produttiva, dalla fornitura della materia prima, al punto di consegna, all'utente finale.

Alcune aziende del settore e associazioni di produttori del pellet hanno da qualche tempo in questo senso, avviato un sistema di certificazione di filiera e di processo. A livello europeo da circa un decennio è diffusa la certificazione *ENplus*. A differenza delle norme tecniche che fungono da documenti di riferimento ma non hanno valore giuridicamente vincolante, sebbene alcuni interventi legislativi possano farvi riferimento, la certificazione è la prova che quel prodotto, processo o servizio, risponde a dei requisiti di produzione e/o di qualità specifici, definiti da uno standard o da più norme. I requisiti di *ENplus*, ad esempio, sono in gran parte basati sulla norma ISO 17225-2 ma, differiscono per alcuni aspetti specifici² (ENplus®, 2015). In sostanza, questo schema di certificazione, garantisce al consumatore il rispetto delle caratteristiche ISO, mediante un processo di verifica sistematico e standardizzato che

² Diversi valori soglia riferiti al contenuto di ceneri, durabilità meccanica e temperatura di rammollimento delle ceneri. *ENplus* inoltre non ammette l'impiego di materie prime trattate chimicamente a differenza della norma UNI EN 17255-2. (ENplus®, 2015)

considera la filiera nel suo insieme, dalla fase di produzione del pellet fino alla fase di consegna del prodotto al cliente.

Ai fini della garanzia della qualità del prodotto, l'aspetto più saliente rimane però quello del monitoraggio della biomassa grezza utilizzata per la produzione del pellet poiché questa, più di ogni altro aspetto, influenza il comportamento del prodotto negli impianti termici. Riconoscere a vista la materia prima d'origine e tantomeno se è effettivamente costituito dal 100% di materia prima legnosa, vergine e non trattata chimicamente (come previsto dal Testo Unico Ambientale, DLgs. 152/2006, Allegato X, Parte I, Sezione 4: Caratteristiche delle biomasse combustibili e relative condizioni di utilizzo) è piuttosto difficile data la macinazione e la destrutturazione che subisce la materia prima nel processo di pellettizzazione. Ne consegue che le informazioni relative all'origine e alla tipologia di materia prima utilizzata per produrre il pellet, restano quelle dichiarate in etichetta dal produttore. Ai produttori certificati *ENplus* è richiesto di documentare l'origine e la quota di materiali legnosi certificati. Inoltre, deve essere documentata la materia prima proveniente da Catena di Custodia certificata (*ENplus®*, 2015).

Negli ultimi anni stanno trovando impiego nuove tecniche di analisi nell'ambito della caratterizzazione delle biomasse legnose utilizzate per produrre il pellet ma prima di entrare nel merito di queste, è necessario fornire alcune conoscenze riguardo il processo di produzione, che sebbene sia realizzato attraverso una serie di passaggi operativi standardizzabili influenza alcuni aspetti della qualità del pellet (Guercio & Toscano, 2015), e le proprietà chimico fisiche della materia prima legnosa.

2.3 Il processo di pellettizzazione

La tecnologia di pellettizzazione del legno e in generale delle biomasse solide richiede una sequenza di lavorazioni che, escludendo alcune fasi secondarie, sono principalmente rappresentate da: essiccazione della materia prima, macinazione e riduzione di granulometria, pellettizzazione e raffreddamento. Come già accennato la materia prima può essere rappresentata da scarti di segheria o falegnameria ed in questo caso, l'impianto viene sviluppato sulla base di sottoprodotti disponibili a seguito di altre lavorazioni oppure da tronchi vergini di legno che assicurano una maggiore qualità, sempre più richiesta dal mercato. In questo senso il tronco di legno destinato a diventare pellet dovrebbe essere prima di tutto scortecciato, in quanto la corteccia determina un aumento complessivo del contenuto in ceneri del pellet e in seguito macinato. Il prodotto macinato viene in seguito essiccato e raffinato così da raggiungere un'umidità compresa tra il 10 ed il 13% circa ed una granulometria massima di 6 mm. Con queste caratteristiche, il prodotto può essere alimentato nella pressa e

quindi pellettizzato. La pellettizzazione vera e propria è la fase più importante di tutto il processo che porta alla “densificazione” della materia prima. La pressa pellettatrice (fig. 2-2) è la macchina che, alimentata con segatura con umidità dal 10% al 13% circa e granulometria minore di 5-6 mm produce il pellet attraverso l’esercizio di una pressione sul materiale. L’elemento che determina la compressione è noto con il termine di trafila costituita a livello industriale da acciaio ad alta resistenza. Nella fase di pellettizzazione il materiale perde



Figura 2-2 Pellettatrice industriale

parte dell’acqua residua, che evapora, attestandosi ad un livello di umidità che solitamente è compreso tra il 7% e 9% in peso sul tal quale. Sotto il carico della pressione, inoltre, le fibre lignocellulosiche che costituiscono la biomassa si incastrano tra loro e la microstruttura subisce un riarrangiamento, fondamentalmente basato sulla riduzione degli spazi vuoti al proprio interno incidendo quindi sulla porosità. Durante la compattazione la temperatura di tutto il sistema aumenta, superando anche i 100°C, come conseguenza dei fenomeni di attrito. La biomassa che entra in forma macinata nella macchina quindi, modifica sia le sue proprietà meccaniche, tendendo a rammollire e ad estrudere attraverso il foro da cui ne prende forma e dimensioni, sia quelle chimiche con la formazione di legami al proprio interno che favoriscono l’aggregazione delle diverse componenti. Per definire la lunghezza del pellet, normalmente attorno ai 2 cm, esternamente alla trafila verticale vengono poste delle lame nella parte in uscita e ad una distanza prefissata. Il ciclo in linea del materiale parte da una o più tramogge di alimentazione capaci di dosare il prodotto macinato in ingresso. Successivamente, il pellet prodotto viene raffreddato, vagliato, pesato ed insaccato, per essere poi spedito alle diverse destinazioni d’uso. Grande importanza in questo processo ve l’ha dunque la natura chimica della biomassa. Emicellulosa, cellulosa e lignina e soprattutto altre possibili componenti presenti nella matrice vegetale, specie nei residui agricoli, quali proteine, amidi, cere, terpeni si comportano diversamente alle elevate temperature, giocando un ruolo importante nella formazione di legami intermolecolari. Ad esempio, è nota la proprietà della lignina di rammollire ad alte temperature, diventando così fluida o malleabile ed in grado di reagire con le superfici interne del materiale, saldandole poi nel momento del raffreddamento (Toscano, 2018).

2.4 Caratteristiche delle biomasse lignocellulosiche

Le biomasse lignocellulosiche, utilizzate per la produzione di pellet (e di altri prodotti “densificati”), sono costituite da una componente organica, data dai composti lignocellulosici e da una componente inorganica, presente in quantità nettamente inferiori, nota con il termine di *ceneri*. A differenza della frazione organica che è la parte combustibile della biomassa, la componente inorganica non partecipa alla produzione di energia e rimane residuale al termine della combustione (Castelli, 2011). La sua presenza nella biomassa ne determina una riduzione della qualità in quanto rappresenta un grave problema nella combustione perché provoca scorie, agglomerazione del letto, incrostazioni e corrosione nel dispositivo di combustione, che ne degrada la prestazione e danneggia gravemente l'attrezzatura di cottura oltre ad influenzare direttamente la formazione di aerosol e ceneri volanti durante la combustione (Werkelin, et al., 2010). In quantità variabili a seconda del tipo, parte di pianta e stagionatura del prodotto, nella biomassa, è sempre presente l'acqua. Infine, a seconda del tipo di materia prima, possono essere presenti anche altri composti organici di natura eterogenea, normalmente in quantità limitate ma tali da influenzare alcune caratteristiche del prodotto: resine, specie per i legni appartenenti alle conifere come il pino e l'abete ed altri composti quali terpeni, cere ed altri componenti organici nel caso di biomasse di provenienza agricola ed agroindustriale. (Guercio & Toscano, 2015)

Pertanto, in base alla tipologia e alle proprietà della biomassa utilizzata per la produzione del pellet, il comportamento del prodotto in fase di combustione può risultare sensibilmente diverso con conseguenze importanti sull'aspetto energetico, tecnico e ambientale relativo ai composti inquinanti generatesi nel corso della combustione (Toscano, et al., 2013).

Nei prossimi paragrafi vengono citati i principali parametri qualitativi della biomassa lignocellulosica che costituisce il pellet, descritti in Guercio & Toscano, i cui valori soglia sono definiti nelle normative di cui sopra.

2.4.1 Contenuto di umidità

Il contenuto di umidità, espresso come percentuale in peso, misura la quantità di acqua presente nella biomassa tal quale. Il pellet è un prodotto che normalmente garantisce un basso ed omogeneo contenuto di umidità, in genere al di sotto del 10% in peso sul tal quale conseguente all'attuale tecnologia di produzione del pellet prevede necessariamente una fase di essiccazione della biomassa grezza prima della successiva pellettizzazione. Inoltre, la compressione della biomassa nelle pellettizzatrici genera un forte riscaldamento del materiale a seguito degli attriti interni, comportando l'evaporazione dell'acqua presente nel sistema e

determinando quindi un ulteriore abbassamento del contenuto di umidità. Valori superiori al 10% indicano un errata essiccazione che può tradursi in un'impossibilità di utilizzo. Il contenuto di umidità è anche correlato alla densità energetica (MJ/m³) e garantisce una ridotta attività microbica che rende più stabile il prodotto permettendo di conservarlo e utilizzarlo all'occorrenza.

2.4.2 Contenuto di ceneri

Le ceneri sono costituite principalmente da silicati, ossidi o da sali di sodio, potassio, calcio e magnesio sotto forma di carbonati, solfati, cloruri con la presenza di altri elementi minori che variano a seconda del tipo di biomassa e dell'ambiente di crescita. Nelle biomasse vergini, cioè quelle che non hanno subito alcun trattamento chimico, queste componenti si originano a partire dalle soluzioni che la pianta assorbe durante la sua crescita e cambia significativamente in funzione del tipo di biomassa, ad esempio legnosa o erbacea e della parte della pianta che essa rappresenta, ad esempio ramo, foglie, fusto, ecc. Le ceneri sono sia naturalmente presenti nei tessuti della corteccia che dovuti alla terra che si inserisce al suo interno, soprattutto quando l'albero ha una corteccia rugosa e viene movimentato in bosco mediante sistemi a strascico sul terreno. Cambiando la composizione chimica varia anche il comportamento fisico delle ceneri, soprattutto nei confronti della temperatura.

Il contenuto in ceneri rappresenta sicuramente il parametro più importante. Una prima ragione è relativa alla necessità di dover rimuovere questo residuo dalla sede di combustione dell'impianto termico e successivamente smaltirlo. Nel caso di utilizzo di pellet di bassa qualità o costituito da alcune biomasse di tipo agricolo, esiste il rischio di formazione di depositi di ceneri sulle superfici interne dell'impianto. Questo fenomeno avviene soprattutto quando i composti inorganici che costituiscono le ceneri fondono a bassa temperatura. Una pericolosa conseguenza è che a seguito delle elevate temperature che si producono nella sede della combustione, parte di questo residuo può essere soggetto a fenomeni di volatilizzazione, contribuendo alla formazione di polveri sottili inquinanti che fuoriescono in ambiente esterno attraverso i fumi caldi dal camino.

Le biomasse legnose forestali e prive di corteccia rappresentano le materie prime con più basso contenuto in ceneri, mediamente inferiore allo 0,7% in peso su sostanza secca (s.s.). Questo risultato normalmente è raggiunto da produttori di pellet di legno che utilizzano segatura residuale dalle segherie o che rimuovono la corteccia dai tronchi. Viene prodotto così il pellet di migliore qualità. Biomasse da residui agroindustriali, ed erbacee mostrano valori del contenuto in ceneri ben più elevati.

2.4.3 Potere calorifico

Il potere calorifico è il parametro fisico che definisce la capacità di un combustibile di liberare energia da una completa combustione. L'unità di misura da adottare secondo la specifica tecnica è il J/g. Tuttavia, nei sacchi di pellet, vengono ancora utilizzate altre unità di misura come kcal/kg o il kWh/kg. Il potere calorifico è distinto in “superiore”, misurato in laboratorio mediante il calorimetro (sistema chiuso) ed “inferiore”, misurato in stufa, camino, caldaia (sistema aperto³). Le specifiche tecniche sul pellet chiedono di indicare il dato del potere calorifico inferiore espresso su prodotto tal quale, cioè considerando il suo contenuto di umidità (*potere calorifico netto*). Normalmente i valori di potere calorifico inferiore (PCI) delle biomasse legnose espressi su sostanza secca oscillano tra 16 e 18 MJ/kg. Tuttavia, il parametro è soggetto a sensibili variazioni anche nell'ambito dello stesso tipo di biomassa. Le variazioni del potere calorifico sono anche legate alla possibile presenza di sostanze estrattive quali resine, oli, terpeni che normalmente incrementano di qualche punto percentuale il suo valore del potere calorifico inferiore. Per le biomasse da residui agroindustriali, le variazioni di questo parametro sono molto più elevate e possono dipendere sia dal contenuto in ceneri, sia dalla presenza di sostanze grasse e proteiche che possono determinarne aumenti significativi.

2.4.4 Massa volumica

La *massa volumica* è definita come la massa di un prodotto contenuta nell'unità di volume e l'unità di misura utilizzata è il kg/m³. La specifica tecnica sul pellet di legno stabilisce che i valori di massa volumica non devono essere inferiori a 600 kg/m³. L'aumento di massa volumica della materia prima rappresenta uno dei principali obiettivi del processo di pellettizzazione in quanto questo valore incide profondamente sulla densità energetica.

2.4.5 Durabilità meccanica

La specifica tecnica sul pellet definisce un metodo di misura che consente di valutare la sua resistenza meccanica nei confronti delle sollecitazioni fisiche a cui è sottoposto prima dell'utilizzo negli impianti termici. Tale dato esprime la percentuale in peso di pellet che rimane integro dopo esser stato sottoposto ad uno specifico trattamento meccanico. La

³ L'acqua di combustione fuoriesce dal sistema come vapore a seguito delle elevate temperature dell'impianto, portando con sé l'energia termica sottratta dal sistema. Pertanto, l'energia disponibile dalla combustione della biomassa è minore rispetto a quella determinata con il calorimetro. 17

durabilità del pellet non dipende solo dalle condizioni di produzione, ma può modificarsi anche lungo la filiera del trasporto e nelle fasi di stoccaggio.

2.4.6 Parametri chimici: contenuto di microelementi, macroelementi e metalli pesanti.

La specifica non richiede la determinazione di carbonio idrogeno e ossigeno (per un legno secco il contenuto in peso di carbonio varia indicativamente tra 47 e 54%, il contenuto in idrogeno tra 5,5 e 6,5% e di ossigeno tra 40 e 43%) in quanto non rappresentano parametri rilevanti anche se il dato del contenuto di idrogeno è fondamentale per calcolare con precisione il valore del potere calorifico inferiore; il contenuto di azoto, al contrario, è necessario per poter definire la classe di qualità. I legni privi di corteccia presentano bassi contenuti in azoto, in genere inferiori allo 0,3 (% s.s.) Quando si riscontrano concentrazioni superiori a quelle normali è possibile ritenere che la biomassa contenga delle impurità o derivi da residui di processi in cui il legno è sottoposto a trattamenti di tipo chimico, ad esempio con colle o vernici che rimangono negli scarti di alcune industrie del legno. Tuttavia, per le biomasse legnose è possibile riscontrare valori di concentrazione di azoto più alti se contengono della corteccia.

Utilizzare pellet a basso contenuto di azoto è importante in quanto la combustione porta alla formazione di ossidi di azoto (NOx), prodotti gassosi inquinanti che verrebbero immessi in atmosfera. Normalmente le loro concentrazioni sono basse nelle biomasse legnose, soprattutto di origine forestale.

Anche cloro e zolfo, nel pellet, determinano problematiche di carattere tecnico ed ambientale. La produzione di cloruri e solfati nell'ambiente di combustione sono pericolosi per l'innesco e lo sviluppo di reazioni che portano alla corrosione delle componenti interne degli impianti e delle canne fumarie. I problemi di tipo ambientali sono invece dovuti alla produzione di inquinanti gassosi (ossidi di zolfo e acido cloridrico). Normalmente le loro concentrazioni sono basse nelle biomasse legnose, soprattutto di origine forestale mentre come nel caso dell'azoto, tali elementi chimici sono maggiormente presenti nelle biomasse di tipo erbaceo e in alcuni prodotti residuali dell'agroindustria.

All'interno dei tessuti vegetali, infine, sono presenti entro certi livelli di concentrazione, Ca, Mg, Na, P, Si e K, che incidono in misura importante sulla temperatura di fusione delle ceneri e quindi sulle problematiche legate alla produzione di aggregati solidi inorganici nelle parti interne delle caldaie. Inoltre, alcuni di questi elementi chimici, sono volatili alle temperature di combustione e, quindi, possono contribuire alla formazione di polveri sottili inorganiche. Tuttavia, le specifiche per il pellet non richiedono la loro determinazione poiché le concentrazioni di questi elementi sui materiali legnosi sono normalmente costanti e tali da non comportare problematiche.

Le biomasse solide possono normalmente contenere elementi chimici pesanti in basse concentrazioni: As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn. Di alcuni di questi elementi è richiesta la determinazione nella specifica come mg/kg su s.s. Quando si riscontrano concentrazioni più elevate di quelle normali è ragionevole supporre che il prodotto possa contenere sostanze contaminanti o impurità oppure che la biomassa derivi da processi di trattamento chimico (ad esempio, l'industria del legno). Non sono da escludere anche situazioni in cui la biomassa provenga da piante sviluppate su suoli contaminati.

2.4.7 Contenuto di additivi

I produttori di pellet possono ricorrere all'uso di sostanze naturali in piccole quantità in miscela alla biomassa solida per migliorarne l'aggregazione e mantenere alta la durabilità meccanica. Inoltre, alcuni additivi giocano un ruolo nella riduzione dei consumi energetici della pellettizzazione e riducono l'usura di alcune componenti meccaniche dell'impianto di pellettizzazione. L'uso degli additivi è previsto dalla specifica sul pellet a patto che ne venga dichiarata la quantità, richiesta al di sotto del 2% in peso sul tal quale, e la tipologia. Gli additivi ammessi sono principalmente farine di mais o patate, oli vegetali, grassi e amido.

2.4.8 Alcune considerazioni sul pellet da latifoglie e da conifere

In tabella 2-1, sono riportati i valori di alcuni dei parametri sopra descritti, registrati dal laboratorio biomasse dell'Università politecnica delle Marche relativi a legno di latifoglie e conifere in quanto oggetto di analisi in questo lavoro. Dato il grande numero di fattori che possono influenzare la biomassa legnosa, tali range di valori sono da ritenersi indicativi.

Tabella 2-1 Range di valori di alcuni dei parametri di qualità del pellet.

	<i>Ceneri (% s.s.)</i>	<i>Temperatura di fusione</i>	<i>PCI (MJ/kg s.s.)</i>	<i>Azoto (% s.s.)</i>	<i>Zolfo (% s.s.)</i>	<i>Cloro (%s.s.)</i>
Latifoglie	0,5-2,5	1200-1450	17,2-19,2	0,1-0,5	0,01-0,02	0,01-0,04
Conifere	0,3-1,5	1250-1450	17,6-19,4	0,1-0,5	0,01-0,02	0,01-0,05

Come si può notare, il parametro che maggiormente differenzia le biomasse da conifera e da latifoglie è il contenuto di ceneri, che, come visto, è il più importante per la valutazione della qualità e che risulta molto più elevato per queste ultime. Le conifere hanno tendenzialmente anche un più alto PCI; il potere calorifico è spesso associato ad un'alta

percentuale di lignina in quanto questo composto è il componente delle pareti cellulari vegetali più ricco di carbonio e idrogeno (Rowell, et al., 2012), che sono i principali elementi coinvolti nella generazione di calore; ciò rende la combustione più efficiente ma allo stesso modo può comportare maggiori emissioni di CO₂ e CO; La percentuale di lignina è maggiore nelle conifere che nelle latifoglie e Amaral, et al., ha visto che la biomassa da conifere emette anche una maggiore concentrazione di PM_{2.5}.

Detto questo la lignina è una sostanza termoplastica e contribuisce a legare le particelle durante il processo di pellettizzazione. Per tale motivo per la produzione del pellet di conifera non si rende spesso necessario l'uso di additivi.

Le latifoglie oltre alle problematiche legate al maggiore contenuto di ceneri ed una temperatura di fusione tendenzialmente più bassa, hanno anche una minore durabilità meccanica del legno rispetto a quello delle conifere (Evelyne, et al., 2019; Rowell, et al., 2012).

2.5 Tecniche di analisi per la determinazione della qualità del pellet

Nel 2019 è entrata in vigore la norma UNI/TS 11765:2019 che fornisce le linee guida per la determinazione tramite spettroscopia di riflettanza nel vicino infrarosso (NIRS), di alcune proprietà dei biocombustibili solidi. I parametri determinabili sono di tipo quantitativo, quali contenuto di umidità, contenuto in ceneri e potere calorifico superiore e di tipo qualitativo, quando relativi a specifiche caratteristiche della materia prima (UNI/TS 11765, 2019). Questa norma si è inserita in un contesto in cui molti studi hanno mostrato come il NIRS, nella maggioranza dei casi combinata con modelli di indagine di statistica multivariata come la PCA, possa fornire informazioni sulle proprietà chimiche, fisiche e meccaniche del legno e dei prodotti di derivazione. Più in generale la spettroscopia di vibrazione ha ricevuto sempre più attenzione negli ultimi anni a causa della sua versatilità nella determinazione della composizione chimica nei materiali biologici e nei procedimenti di controllo qualità. Oltre al NIRS, la spettroscopia vibrazionale comprende la FT-IR (Fourier Transform Infrared Reflectance). NIRS però è stata utilizzata più di FT-IR perché richiede poca o nessuna preparazione del campione, possono essere indagate diverse proprietà dei materiali organici e i risultati si ottengono in pochi secondi (Via, et al., 2011).

Questa tecnica ha quindi trovato largo impiego in lavori di ricerca finalizzati ad indagare nuove metodologie di analisi di laboratorio di routine, con applicazioni nel controllo qualità e dei processi di produzione, in moltissimi settori (agrario, alimentare, tessile ecc.) tra i quali, quello dei biocombustibili solidi. Oltre ad essere una tecnica rapida, è sostenibile in termini di

impatto ambientale, in quanto l'energia impiegata per effettuare una misurazione in NIRS è decisamente ridotta, non vengono utilizzati solventi o prodotti chimici e il campione non viene distrutto (Schimleck, 2008). I metodi non distruttivi (qualsiasi tecnica spettroscopica) ha consentito di aumentare il numero dei campioni da analizzare riducendo il problema del campionamento. Come evidenziato in Mancini et al. l'esigenza di ricorrere a nuove metodologie analitiche, tra cui la spettroscopia NIR, nasce dalla richiesta di fornire informazioni sull'origine e proprietà della biomassa che costituisce il pellet, o più in generale i biocombustibili solidi, nel più breve tempo possibile e soprattutto ad un costo contenuto, che sia compatibile con il ritorno economico del settore. I metodi tradizionali di riconoscimento dei materiali legnosi invece, sono costosi, molto dispendiosi in termini di tempo e richiedono un personale altamente qualificato, come nel caso della microscopia elettronica a scansione (SEM). In questo senso i risultati di Da Silva, et al. indicano che il NIRS può essere uno strumento utile per una rapida valutazione, ad esempio, dei contenuti estrattivi e dei composti fenolici nel legno di Mogano. E ancora, i modelli statistici basati sugli spettri NIRS di Belini, et al. risultano utili per stimare velocemente il rapporto tra il contenuto di bagassa di canna da zucchero e quello di legno di Eucalipto in campioni di pannelli di fibre a media densità (MDF) sconosciuti, con applicazioni nel settore industriale del legno per il controllo qualità del prodotto. Per lo stesso scopo in Lestander et al., è stata utilizzata la tecnica NIRS relativamente alla produzione di pellet su scala industriale, in quanto rivelatasi utile per valutare i principali parametri della qualità del pellet, quali densità apparente, durabilità meccanica, contenuto di umidità e contenuto di ceneri. Non solo analisi quantitativa, ma anche qualitativa: Russ & Fiserova e Zhang et al. hanno indagato la capacità del NIRS combinato con la PCA di discriminare le specie legnose. I risultati di Russ & Fiserova hanno mostrato elevate capacità di separazione tra dieci varie specie di latifoglie in un loro insieme; Yang et al. ha mostrato anche che questo metodo ha buone potenzialità per discriminare le specie provenienti da luoghi differenti.

Il NIRS come tutte le tecniche spettroscopiche si basa sull'interazione tra la radiazione e la materia; la regione spettrale NIR varia da 14000 a 4000 cm^{-1} e corrisponde alle vibrazioni fondamentali dei legami C-H, O-H e N-H; queste bande NIR, generalmente denominate bande di combinazione e overtones corrispondono a un multiplo delle frequenze specifiche per ciascun gruppo funzionale che assorbe nell'infrarosso medio e sono tipicamente sono molto ampie e sovrapposte; inoltre sono 10-100 volte più deboli delle loro corrispondenti bande di assorbimento nel medio infrarosso. Queste caratteristiche restringono fortemente la sensibilità e per processare i dati relativi alle informazioni spettrali delle proprietà dei campioni è

richiesto l'uso della chemiometria (Chiappe & D'Andrea, 2003; Stirling, et al., 2007). Inoltre, nel vicino infrarosso si verifica un forte assorbimento delle molecole d'acqua e dei corrispondenti legami OH; gli spettri NIR dei materiali organici possono essere quindi dominati da "picchi d'acqua" a ~ 1450 nm e ~ 1890 nm, che è particolarmente evidente nei campioni con un contenuto di umidità più elevato. In tal caso lo spettro contiene solo poche bande di assorbimento forti e ampie, che nel caso del legno mascherano i picchi dovuti ad altri costituenti (Sandak, et al., 2016).

La spettroscopia nel medio infrarosso (IR) al contrario, restituisce uno spettro con maggiore ricchezza di informazioni relative alle vibrazioni atomiche dei gruppi funzionali organici, rendendo gli spettri più facilmente interpretabili. Inoltre, la maggiore risoluzione dei picchi di assorbimento migliora di conseguenza la capacità di indagine dei modelli di analisi multivariata costruiti sugli spettri (Via, et al., 2011). La recente tecnica in riflettanza attenuata (ATR) che permette anche con la FT-IR di acquisire spettri di campioni solidi in pochi secondi, ha reso interessante, alla luce dei vantaggi sopra descritti, questa analisi, rendendola un'opzione praticabile per l'analisi di laboratorio di materiali biologici, con le stesse prospettive di applicabilità del NIRS. In questo senso, già diversi studi, a cui si farà riferimento successivamente, l'hanno impiegata per caratterizzare il legno attraverso l'analisi dei picchi di assorbimento dei gruppi funzionali delle componenti della struttura legnosa. Il prossimo capitolo entra quindi nel merito della spettroscopia IR ed in particolare dell'analisi FT/IR ATR chiarendone i principi generali e definendo in quale misura questa possa dimostrarsi funzionale per lo studio su campioni legnosi.

Capitolo 3

SPETTROSCOPIA INFRAROSSA: ASPETTI GENERALI ED APPLICAZIONI SU MATRICI LEGNOSE

3.1 Cenni sulla spettroscopia

La spettroscopia è una tecnica di analisi basata sull'interazione fra la radiazione elettromagnetica e la materia (un campione); tale interazione può portare alla propagazione della radiazione stessa, "scattering", o determinare il trasferimento di energia dalla radiazione incidente, alla materia (Hart, et al., 2012). Un atomo, molecola o solido può convertire l'energia di un fotone in energia interna (assorbimento) con conseguente transizione da un livello energetico più basso ad uno più alto. Si parla di spettroscopia di assorbimento quando si misura la quantità di energia assorbita da un campione, come differenza tra la radiazione incidente e quella trasmessa; in particolare la spettroscopia infrarossa (IR) valuta l'assorbimento di radiazioni di lunghezza d'onda comprese tra 25 μm e 2,5 μm (4000-400 cm^{-1}) corrispondenti al medio infrarosso. In questa regione, la radiazione viene comunemente espressa come numeri d'onda, cioè il numero di cicli contenuti in un cm di onda elettromagnetica ($1/\lambda$) e misurata in cm^{-1} (Chiappe & D'Andrea, 2003; Hart, et al., 2012).

L'analisi spettroscopica è un'analisi chimica del campione, che può essere utilizzata a livello di riconoscimento molecolare; essa fornisce infatti informazioni sulla struttura degli atomi, individuando i tipi di legami presenti, in risposta a come questi interagiscono con la radiazione. In particolare, fornisce gli strumenti per il riconoscimento dei composti organici, i cui gruppi funzionali, assorbono all'incirca nella stessa regione dello spettro IR in tutte le molecole in cui sono presenti.

La conoscenza di queste zone, ovvero delle frequenze di assorbimento dei legami, permette di ricostruire l'immagine molecolare del campione (Chiappe & D'Andrea, 2003). Nel complesso, però, gli spettri IR dipendono dalle proprietà fisiche e chimiche del campione ed è quasi impossibile che siano identici per due sostanze diverse.

Rispetto alle tradizionali metodologie chimiche, questo tipo di analisi possiede il vantaggio di poter utilizzare piccolissime quantità di materia, che spesso può essere recuperata dopo l'utilizzo.; è inoltre un metodo rapido, soprattutto con l'ausilio dei recenti spettrofotometri a

interferenza (FT-IR), tanto che bastano pochi minuti per acquisire uno spettro. In particolare, la tecnica in riflettanza totale attenuata FT-ATR è stata utilizzata per l'analisi degli spettri mostrati in questo lavoro di tesi, perché presenta un'alta sensibilità nei confronti dei gruppi chimici organici e una rapidità e semplicità di esecuzione, in quanto non richiede elaborate preparazioni dei campioni prima di analizzarli.

3.2 La teoria dell'assorbimento di luce infrarossa

Il contenuto energetico di una molecola è dato dalla sommatoria dell'energia traslazionale, rotazionale, vibrazionale ed elettronica associata al moto degli atomi che la costituiscono (Chiappe & D'Andrea, 2003). Gli assorbimenti osservati negli spettri IR sono il risultato delle vibrazioni all'interno delle molecole: i legami atomici possono allungarsi, piegarsi o ruotare. Questi moti sono definiti nell'insieme vibrazioni di legame e avvengono un certo numero di volte al secondo, ossia ad una certa frequenza ν , il cui valore è ben definito e caratteristico per ogni moto (Hart, et al., 2012).

L'equazione di Einstein-Planck, $E = h\nu$, esprime la relazione tra l'energia E e la frequenza ν di una radiazione; h è la costante di proporzionalità detta costante di Planck ⁴. In base a questa equazione risulta che quanto più è alta la frequenza, tanto più grande è l'energia. Il contenuto energetico è quindi direttamente proporzionale alla frequenza e nel caso di un fotone è fisso per una data frequenza ν . I moti vibrazionali degli atomi si verificano a precisi valori di ν e l'energia ad essi associata è quantizzata, non varia, cioè, in maniera continua ma può assumere solo determinati valori. Le molecole, infatti, esistono in un numero definito di stati (o livelli) energetici, e la separazione tra l'uno e l'altro è uguale ad $h\nu$. Il passaggio da un livello vibrazionale ad un altro richiede l'assorbimento di quantità discrete di energia cioè quanti.

Al fine di ottenere un picco di assorbimento nello spettro infrarosso devono verificarsi due condizioni: (1) l'energia della radiazione elettromagnetica è pari alla differenza tra due livelli quantici contigui del sistema in vibrazione; la radiazione verrà assorbita dal gruppo funzionale (entra in risonanza) e il sistema passerà a vibrare al livello energetico superiore. (2) Il moto vibratorio deve provocare una variazione del momento dipolare. Quando si ha una tale variazione, infatti, la molecola, vibrando, produce un campo magnetico oscillante, che rende possibile lo scambio di energia con le onde elettromagnetiche. Maggiore è la variazione del

⁴ Il fisico tedesco Max Planck introdusse questo termine nel 1900 nel contesto della teoria quantistica da lui proposta.

momento dipolare (che dipende dalla differenza di elettronegatività tra gli atomi), maggiore è l'assorbimento (Hart, et al., 2012).

3.2.1 I moti vibratori degli atomi

Per definire in modo completo il movimento nello spazio compiuto da ogni singolo atomo della molecola si fa riferimento alle tre coordinate cartesiane (x, y, z); ogni atomo, infatti, possiede tre gradi di libertà e quelli dell'intera molecola saranno uguali a $3n$, corrispondenti a tutti i possibili movimenti: traslazioni, rotazioni e vibrazioni.

I movimenti traslazionali e rotazionali riguardano la molecola nel suo complesso, mentre i movimenti vibrazionali riguardano i singoli gruppi funzionali e, si ricavano sottraendo ai gradi di libertà totali, $3n$, la somma degli altri due, che nel caso di molecole lineari (movimento bidimensionale) sarà $5(3+2)$, mentre per molecole non lineari sarà $6(3+3)$. I moti rotazionali e traslazionali non interferiscono con le vibrazioni di legame, mentre (Chiappe & D'Andrea, 2003; Hart, et al., 2012). I moti vibrazionali (fig. 3-1) possono essere di due tipi:

- di stiramento (o stretching), propri di qualsiasi molecola costituita da almeno due atomi che si muovono ritmicamente lungo l'asse di congiunzione provocando allungamento e accorciamento del legame.
- di deformazione (o bending), si verificano in sistemi almeno triatomici e sono dovuti alle

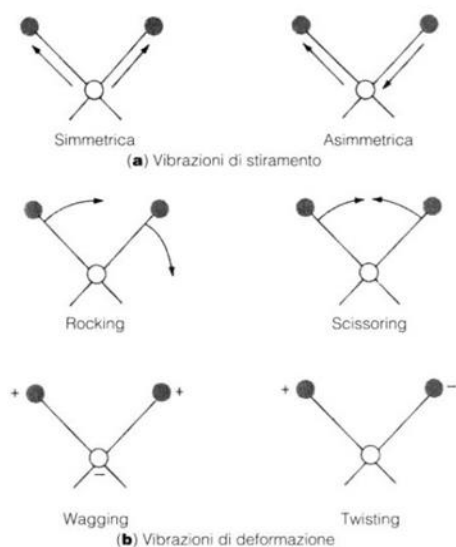


Figura 3-1 *Stretching (a) e bending(b) degli atomi. I segni + e - stanno ad indicare spostamenti perpendicolari al piano del foglio rispettivamente davanti e dietro.*

variazioni ritmiche degli angoli di legame o al movimento di un gruppo di atomi rispetto al resto della molecola. I moti di bending possono verificarsi nel piano (rocking e scissoring) o fuori del piano (wagging e twisting).

Se due legami soggetti a moto vibratorio condividono un atomo (nel caso dei bending è condizione necessaria) e hanno frequenze non molto diverse, essi si comportano come un singolo sistema, che può vibrare in maniera simmetrica o asimmetrica. Lo stretching è simmetrico quando entrambi i legami si allungano o contraggono allo stesso momento; è asimmetrico quando mentre un legame si allunga, l'altro si contrae e viceversa. Rocking e wagging sono vibrazioni di deformazione simmetriche, scissoring e twisting asimmetriche. È bene notare che non tutti i moti

possibili appena descritti, se interessati da una radiazione avente stessa frequenza ν del legame in vibrazione, determinano assorbimento poiché tale interazione potrebbe non causare una variazione del momento dipolare. Nel caso della CO_2 , per esempio, è la vibrazione di wagging che assorbe nella regione IR in quanto è l'unica che comporta una variazione del dipolo elettrico (Chiappe & D'Andrea, 2003; Hart, et al., 2012).

3.3 Caratteristiche di uno spettro IR

Strumenti quali spettrofotometri IR sono in grado di misurare e registrare la radiazione elettromagnetica infrarossa, generata da una sorgente, che può essere assorbita o meno da un campione. Ne risulta la costruzione di un grafico, lo spettro infrarosso, in cui si osservano una sequenza di bande di assorbimento posizionate in funzione della lunghezza d'onda, ma più frequentemente del numero d'onda. È bene specificare che l'acquisizione non ci restituisce uno spettro di righe (uno per ogni vibrazione) bensì di bande perché le radiazioni IR determinano transizioni tra livelli energetici sia vibrazionali che rotazionali ed è per questo che vengono definiti spettri roto-vibrazionali (Chiappe & D'Andrea, 2003). Sulle ascisse sono riportati, in cm^{-1} , i numeri d'onda. Nell'asse delle ordinate espressa in percentuale può essere riportata la trasmittanza, ovvero il rapporto tra la radiazione in uscita dal campione e quella in entrata, con valori compresi tra 0 (max assorbimento) e 100, oppure l'assorbanza ($A = \log I/T$) il cui valore può oscillare tra 0 e $+\infty$. In figura 3-2, si riporta un esempio di spettro IR in assorbanza.

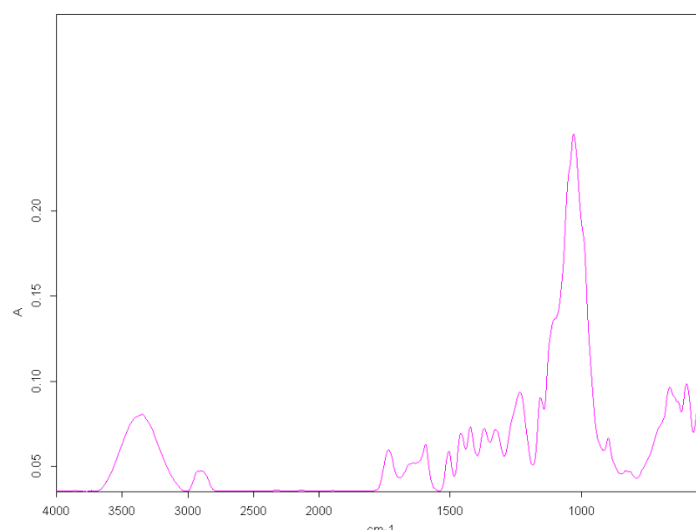


Figura 3-2 Spettro IR visualizzato in assorbanza.

Graficamente le bande sono definite da tre parametri: posizione, intensità e forma. La posizione indica la frequenza, espressa in numeri d'onda, alla quale si verifica l'assorbimento; La ν_{\max} (e quindi la λ_{\max}) dipende dalla costante di forza del legame interessato: maggiore è l'energia necessaria per amplificare le vibrazioni e più rigido è il legame. L'intensità esprime l'altezza del picco ed è in relazione sia con il momento dipolare degli atomi, sia con la concentrazione dei gruppi funzionali presenti (Chiappe & D'Andrea, 2003); la banda dei gruppi O-H (3600-3000) è, per esempio, molto intensa sia per la piccola massa di H, sia perché questi gruppi sono largamente presenti nei composti organici. L'intensità classifica le bande in *forti* (strong), *medie* (medium) e *deboli* (weak). Le bande fondamentali, cioè quelle dovute a transizioni tra lo stato fondamentale e il primo eccitato, sono generalmente forti o medie, quelle di overtones o armoniche superiori ($\Delta n > 1$) invece si riconoscono perché hanno un'intensità da 10 a 100 volte inferiore circa di quelle fondamentali di cui sono multiple. Una banda debole addossata ad una forte viene denominata spalla (shoulder). Relativamente alla forma una banda è definita come *larga* (broad) o *stretta* (sharp) (Chiappe & D'Andrea, 2003).

Il numero effettivo delle bande osservabili può essere minore o maggiore di quante ne risulterebbero dalla formula descritta nel paragrafo 3.1. Nello spettro infrarosso è possibile riconoscere specifici legami all'interno di una struttura complessa come quella di una molecola poiché questi si comportano, come detto in precedenza, come oscillatori armonici non influenzati dalla restante parte molecolare ovvero non-accoppiati. L'accoppiamento si verifica se i legami sono uguali, hanno cioè stessa costante k , e se tra loro vi è una forte contiguità.

3.4 Analisi a carattere generale di uno spettro IR

Il range spettrale del medio infrarosso è compreso tra 4000 e 400 cm^{-1} . Questo intervallo può essere suddiviso in due zone caratteristiche:

- l'area tra 400 e 1300 cm^{-1} , deriva dalla combinazione di vari modi vibrazionali che originano una serie di bande tipiche di ogni singola molecola ed è chiamata perciò impronta digitale (fingerprint);
- l'area tra 1300 e 4000 cm^{-1} , detta regione dei gruppi funzionali poiché le bande assorbite in questa zona derivano dalle loro vibrazioni.

Più nello specifico possiamo individuare le seguenti regioni:

- ~ 3600 - 2700/2800 cm^{-1} : stretching dei legami X-H, dove H rappresenta un generico atomo; questi legami assorbono ad un numero d'onda così elevato a causa della piccola massa dell'idrogeno che influenza la massa ridotta (μ) dell'intero sistema. La

caratteristica banda dell'O-H è ben riconoscibile perché è la più intensa e convoluta. Anche nel caso di molecole che non presentino gruppi ossidrilici è possibile riscontrare la loro presenza a causa di possibili contaminazioni del campione con H₂O presente anche come umidità atmosferica.

- ~ 2500 - 2000 cm⁻¹: stretching dei doppi e tripli legami contenenti C, N, O (C≡C, C≡N, C≡O). Essi assorbono a numeri d'onda più alti rispetto ai legami semplici perché l'energia di legame è superiore rispetto a questi ultimi.
- ~ 1900 - 1600 cm⁻¹: stretching del doppio legame C=O e composti aromatici. Le frequenze del legame C=O cadono in posizioni diverse a seconda del gruppo a cui si lega il carbonile: aldeidi, chetoni oppure carbonili di natura acilica come ammidi, esteri o acidi carbossilici. Questa è quindi una zona aperta a un gran numero di possibili interpretazioni, e per individuare con esattezza a che tipo di legame si fa riferimento bisogna analizzare altri picchi che ci diano indicazioni più precise.
- ~ 1500 - 600 cm⁻¹: stretching e bending dei legami singoli C-O, C-N, C-C (fingerprint). al di sotto di 1200 cm⁻¹: legami C-X (X = alogeno) che hanno numeri d'onda molto bassi perché, ad eccezione del fluoro, gli alogeni sono degli atomi molto grandi. Le bande sono sempre molto intense a causa della forte differenza di elettronegatività che c'è fra i due atomi e il momento dipolare particolarmente elevato. In tabella 3-1 sono riassunte le frequenze di assorbimento dei principali gruppi funzionali. L'interpretazione di uno spettro e di conseguenza l'analisi della struttura molecolare di un campione sono possibili grazie alla riproducibilità dei picchi e dei valori caratteristici di assorbimento dei gruppi funzionali, che cadono al di sopra dei 1300 cm⁻¹.

Tabella 3-1 Frequenze di stretching dei principali gruppi funzionali

<i>Frequenze (cm⁻¹)</i>	<i>Gruppi funzionali</i>	<i>vibrazione</i>
3550-3650	O-H libero	Stretching
3600-3000	O-H; N-H	Stretching
3000-2800	C-H (singoli, doppi, tripli)	Stretching
2280-2240	C≡N	Stretching
2250-2100	C≡C (Alchini)	Stretching
1650-1300	X-H	Bending nel piano
1850-1600	C=O	Stretching
1500-1600	C=C (aromatici)	Stretching

1650-2000	C=C (aromatici)	Overtone-combinazione
1280-1000	C-O-C	Stretching
< 900	X-H	Bending fuori dal piano

Spesso l'attribuzione di una banda ad un dato gruppo può non essere semplice in quanto vi sono vari elementi che possono influenzare la frequenza d'assorbimento e che dipendono da fattori esterni alla molecola, come lo stato fisico del campione e la formazione di legami idrogeno intermolecolari, o da fattori interni, tra cui la geometria molecolare, gli effetti di tensione sterica e gli effetti induttivi, mesomerici o di campo dipolare. Tutti questi fenomeni possono determinare una variazione della frequenza di vibrazione ed uno spostamento delle bande corrispondenti ad un legame in un ristretto intervallo di numeri d'onda (shift)(Chiappe & D'Andrea, 2003).

3.5 Spettroscopia infrarossa in riflettanza totale attenuata (FT-IR/ATR)

Nella tecnica in riflettanza totale attenuata la radiazione infrarossa passa attraverso un particolare cristallo, con un alto indice di rifrazione ad un certo angolo, che permette all'onda elettromagnetica di essere riflessa al suo interno molte volte quando entra in contatto con il campione. Questa riflettanza interna crea un'onda che entra nel cristallo, si riflette attraverso esso e penetra all'interno del campione per qualche frazione di micron venendone in piccola parte assorbita (o attenuata). Dopo alcune riflessioni l'attenuazione dell'intensità del raggio IR è sufficiente per essere rilevata dallo strumento, dando uno spettro FT-IR in riflettanza totale attenuata (ATR) (fig. 3-3). In pratica questa tecnica misura i cambiamenti che si verificano nel raggio infrarosso totalmente riflesso internamente, quando questo entra in contatto con il campione.

Affinché l'analisi abbia successo, è necessario che il campione sia a diretto contatto con il cristallo ATR e che il suo indice di rifrazione sia significativamente maggiore di quello del campione, per evitare che la luce sia trasmessa nel cristallo piuttosto che riflessa internamente.

omoxilo, quello delle latifoglie eteroxilo. Relativamente alle conifere poi, in alcuni generi (es. *Pinus*) è caratteristica e quindi discriminante, la presenza dei dotti resiniferi, dalle cui cellule viene appunto secreta la resina (Raven, et al., s.d.).

Come si vedrà meglio nel paragrafo successivo, i due tipi di legno presentano differenze chimiche ascrivibili soprattutto alla differente composizione delle emicellulose e della lignina. L'analisi chimica tradizionale dei composti organici del legno prevede la loro estrazione con solventi di vario tipo, ma risulta spesso mancante delle informazioni relative all'intera struttura; è difficile, ad esempio, isolare la cellulosa dal legno in forma pura perché è intimamente associata all'emicellulosa. La lignina può essere isolata in diversi modi ma nessuno di questi restituisce una lignina nativa a causa della modifica strutturale durante il processo di isolamento e della resa limitata (Rowell, et al., 2012). I metodi basati sull'estrazione, quindi, presentano risultati che tendono a dipendere dal metodo applicato, oltre a richiedere un'elevata quantità di sostanza chimica ed una maggiore solubilità dei vari componenti del legno, difficili da separare completamente.

Da questo punto di vista, la tecnica spettroscopica, che, come detto in precedenza, comprende NIRS e FT-IR, è molto interessante perché l'analisi strutturale delle componenti può essere eseguita, senza doverle isolare dal legno, rischiando di perdere o contaminare le informazioni.

La spettroscopia infrarossa evidenzia le differenze chimiche, attraverso i valori dei picchi di assorbimento dei gruppi funzionali dei principali costituenti del legno permettendo di distinguere tra un legno di conifera e un legno di latifolia, in quanto questi, presentano alcune differenze spettrali (Barker & Owen, 1999; Colom & Carrillo, 2005). Le bande alle quali si fa riferimento a tal fine, sono quelle associate alle strutture aromatiche della lignina e al gruppo carbonilico; quest'ultimo infatti tende ad essere legato a gruppi acidi ed esteri nelle emicellulose, mentre ad aldeidi e chetoni nella lignina, ed il fatto che tutte le specie legnose comprendano un insieme dei due polimeri (insieme a piccole quantità di altre entità come terpeni, oli e cere che potrebbero contenere gruppi carbonilici) comporterà un ampio assorbimento, la cui posizione sarà ponderata a favore del componente principale (Barker & Owen, 1999). Discriminare conifere e latifoglie è possibile anche misurando le differenze nel rapporto guaiacil-siringile della lignina (Faix, 1991).

Le ricerche effettuate con la spettroscopia IR, comunque, hanno indagato diversi aspetti del legno, come il verificarsi di alterazioni delle sostanze chimiche che lo costituiscono dovute ad agenti atmosferici, decadimento, trattamenti chimici e biodegradazione (Lucejko, et al., 2015; Huang, et al., 2006).

In generale, le analisi FT-IR delle strutture legnose (ed in generale dei composti organici) si basano sulle assegnazioni di banda dei gruppi funzionali. La conoscenza del comportamento spettrale dei principali costituenti del legno (e dello spettro nel suo insieme) oltre a identificare le specie legnose, permette di ipotizzare che eventuali spostamenti dai valori di assorbimento misurati e descritti in letteratura, sia attribuibile ad un cambiamento della composizione chimica della materia prima. In questo senso Carmen Due et al ha valutato le modifiche apparse nel tessuto legnoso, a seguito di un trattamento termico e chimico (con tricina e bicine), mediante FT-IR/ATR e metodi chemiometrici (HCA e PCA). I risultati indicano che si sono verificate reazioni tra i gruppi funzionali della tricina e quelli presenti nei composti legnosi; inoltre, è stato osservato che i campioni di conifera erano più suscettibile alle modifiche chimiche/termiche rispetto ai campioni di latifoglia.

Nel settore industriale le modifiche chimiche al legno possono essere applicate per modificare alcune proprietà (Popescu, et al., 2020), come migliorarne la stabilità, la resistenza al decadimento, l'assorbimento d'acqua e le proprietà meccaniche (Mai & Militz, 2004). Come risultato di questi trattamenti, i gruppi ossidrilici nella parete cellulare vengono sostituiti parzialmente e la parete cellulare del legno è rafforzata dalle sostanze chimiche legate. La sostituzione dei gruppi ossidrilici riduce infatti, il numero di siti di assorbimento primari (che si presume siano proprio i gruppi OH) (Popescu, et al., 2020). Le sostanze chimiche utilizzate al fine di migliorare le proprietà dei materiali legnosi sono state diverse; ad esempio, trattamenti che utilizzano resine melamminiche (Kielmann, et al., 2014) o silano e silossano (Lin, et al., 2018) sono stati applicati per migliorare la resistenza meccanica del legno.

Il metodo di caratterizzazione più efficiente per identificare le possibili interazioni e i legami formati tra le componenti chimiche del legno e i reagenti utilizzati nella modificazione chimica, è proprio la spettroscopia infrarossa, grazie all'elevata risoluzione dei picchi di assorbimento, che permette di osservare anche piccole modifiche nella struttura legnosa a seguito dei diversi trattamenti.

Le assegnazioni di banda possono essere di particolare importanza nel controllo qualità, perché metodi grafici di verifica, rappresentativi di analisi chemiometriche come la PCA, possono evidenziare quando vi sono delle anomalie nella materia prima o nel processo di produzione sulla base, come appena detto, di eventuali spostamenti delle bande dei gruppi funzionali o delle componenti principali che rappresentano i gruppi funzionali chiave (Via, et al., 2011). Questo aspetto rende la spettroscopia infrarossa uno strumento di screening della materia prima e in generale di controllo qualità, ancora più valida ed immediata del NIR. Le conoscenze sulle risposte spettrali dei componenti chimici legnosi sono trasversali ed

applicabili nella ricerca scientifica o nell'industria del legno, nella teoria, a qualsiasi settore poiché l'analisi FT-IR si sta dimostrando utile a caratterizzare in modo quali-quantitativo questo materiale e i prodotti che da esso derivano.

Per quanto riguarda i biocombustibili solidi, se è vero che come visto in precedenza, diversi studi hanno applicato la spettroscopia NIR per valutare la qualità del pellet, è anche vero che invece la tecnica IR è stata ancora poco utilizzata in questo settore e ciò è dovuto al fatto che è un'analisi più costosa e quindi poco implementabile al di fuori dei laboratori di ricerca; inoltre prima dei vantaggi dell'accessorio ATR, che si è reso disponibile recentemente, richiedeva una preparazione del campione più lunga. I vantaggi sopra descritti e la recentissima disponibilità sul mercato di spettrometri IR portatili, (disponibili per il NIR da diverso tempo) che si avvicinano maggiormente alle esigenze degli operatori del settore, hanno indirizzato questo lavoro di tesi sulla possibilità di utilizzare la tecnica FT-IR/ATR per identificare la materia prima che costituisce il pellet; a questo scopo è stato analizzato anche il comportamento spettrale di prodotti derivati dal legno, trattati chimicamente, come pannelli lamellari, OSB, MDF e truciolari (biomassa non ammessa dalla specifica sul pellet) da prendere a riferimento, per rilevare eventuali anomalie nella biomassa dovute a sostanze chimiche, dato che, il pellet è un prodotto che come visto non dovrebbe contenerne, se non eventualmente in bassissime concentrazioni.

Per poter interpretare lo spettro di un campione legnoso che sia esso di legno massello o di un prodotto derivato e comprendere il modello chemiometrico utilizzato in questo lavoro, è però necessario fornire alcune conoscenze, riguardo la composizione chimica di questo materiale e riguardo l'analisi statistica multivariata.

3.6.1 La composizione chimica del legno

I principali costituenti del legno sono cellulosa, altri polisaccaridi e lignina formanti il complesso delle pareti cellulari. (Giordano, 1981).

Il costituente più abbondante e importante è la cellulosa (fig. 3-4), una catena filiforme, non ramificata la cui unità chimica fondamentale è il glucosio nella forma ad anello di β -piranosio. Il legame esistente tra i monomeri è detto glucosidico, è assai forte e quindi poco reattivo e non facilmente idrolizzabile. I C di β -piranosio sono tutti giacenti sullo stesso piano e da essi sporgono nello spazio i gruppi OH e gli atomi di H legati ad ogni anello. Le molecole di cellulosa hanno la tendenza a formare legami idrogeno intra e intermolecolari. Il grado di polimerizzazione, che nella teoria potrebbe proseguire indefinitamente, è variabile ma anche

se si considera il valore più basso, 5000 anelli di β -piranosio, risulta una catena assai lunga e quindi rigida (Giordano, 1981; Rowell, et al., 2012)

Dal punto di vista architettonico l'unità strutturale è il cellobiosio, due molecole di glucosio che si condensano orientandosi a 180° l'una rispetto all'altra esaurendo lo spazio disponibile su un piano. Le molecole di cellobiosio si associano a loro volta formando la *cella elementare*; ognuna si aggrega in due direzioni, uno assiale tramite legami 1-4 β -glucosidici e una trasversale con ponti H; quest'ultima aggregazione laterale di diverse catene di cellulosa che si saturano l'una con l'altra a spese dei gruppi OH degli anelli di cellobiosio, restituisce un'unità detta *cristallite* che si realizza periodicamente. I cristalliti si comportano come un cristallo omogeneo e sono tenuti insieme l'uno all'altro da zone intervallate dove le catene di cellulosa sono lasse e libere l'una dall'altra; nel complesso questo sistema prende il nome di

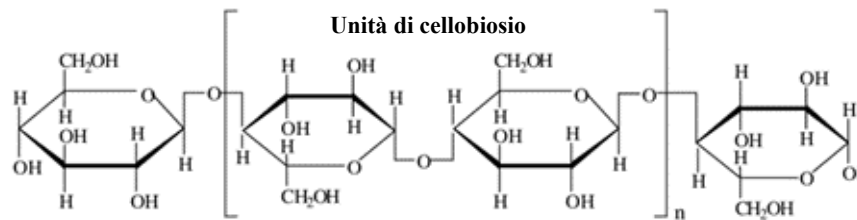


Figura 3-4 Struttura chimica della cellulosa.

fibrilla elementare e l'associazione di 2, 3 di queste porta alla formazione delle microfibrille, l'entità biologica costitutiva della parete (Giordano, 1981).

In definitiva si può dire che nella parete delle cellule legnose la cellulosa si trovi aggregata sia in strutture altamente cristalline sia in maniera meno ordinata e rigida a diverso grado di cristallinità definita cellulosa amorfa; nelle piante, comunque, lo stato cristallino risulta quello maggiormente rappresentato con un valore attorno al 65%. Gli spazi interfibrillari sono occupati generalmente da cellulose amorse, emicellulose, acidi poliuronici e lignina. (Rowell, et al., 2012; Giordano, 1981)

Le emicellulose (fig.3-5) sono polisaccaridi insolubili, o quasi, in acqua e a differenza della cellulosa sono considerate sostanze amorse in quanto non danno né birifrangenza né uno spettro di rifrazione allo stato naturale; hanno un grado di polimerizzazione di molto inferiore rispetto alla cellulosa e per questo risultano chimicamente più reattive (Giordano, 1981). La loro presenza nella parete, espressa in percentuale, varia largamente da specie a specie. Inoltre, sono sostanze eterogenee, tanto da presentare differenze per quanto riguarda la loro composizione nella parete delle latifoglie e in quella delle conifere.

Le strutture dettagliate della maggior parte delle emicellulose non sono state determinate, ma generalmente contengono una spina dorsale costituita da un'unità di zucchero ripetuta collegata β -(1 \rightarrow 4) con punti di diramazione (1 \rightarrow 2), (1 \rightarrow 3) e/o (1 \rightarrow 6). Sono talvolta indicate dagli zuccheri che le costituiscono, ad esempio, galattoglucomannano, arabinoglucuronossilano, arabinogalattano, glucuronossilano, glucomannano; contengono inoltre anche gruppi acetil- e metil-sostituiti (Rowell, et al., 2012; Giordano, 1981). Nelle emicellulose delle conifere vi è una maggiore quantità di mannosio e galattosio, due esosi, mentre nelle latifoglie lo zucchero dominante è lo xilosio, un pentoso. In altre parole, si può dire che le conifere contengono solo il 30-35% di pentosani, le latifoglie il 70-80%. I monomeri base di queste sostanze sono pochi ma la varietà è molto grande, in quanto la biosintesi a questo livello è ricca di possibilità e di conseguenza anche la varietà di combinazioni e l'attività chimica di questa famiglia di sostanze (Giordano, 1981).

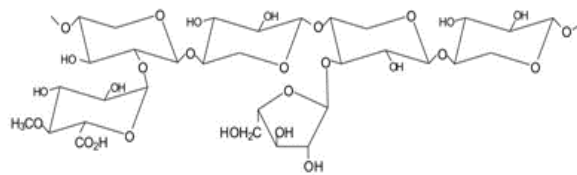


Figura 3-5 *Struttura chimica dell'emicellulosa.*

Altri composti presenti nella parete sono le sostanze peptiche, facenti parte della grande famiglia dei poliuronidi, polimeri la cui unità chimica è l'acido uronico; questo è un monosaccaride al quale nella sua forma piranica è stato sostituito il gruppo COOH al gruppo CH_2OH . Le pectine sono polimeri dell'acido galatturonico, ovvero derivano dal galattosio, uno zucchero a 6 atomi di C; in queste sostanze parte dei gruppi COOH dei residui dell'acido galatturonico sono esterificati con gruppi CH_3O , metossili, e a seconda che la metilazione è più o meno abbondante le pectine mostrano qualità diverse; anche la possibilità di associarsi con ioni metallici (Ca, Mg, Fe presenti nella parete) conferisce caratteristiche particolari alla molecola e di conseguenza si hanno vari tipi chimici di queste sostanze: proto pectine, pectine in senso stretto e acidi pectici (Giordano, 1981).

Infine, nelle cellule dei tessuti legnosi delle piante superiori e solo in queste, in diverse quantità, è presente la lignina (fig. 3-6), localizzata nella parete secondo un preciso gradiente di concentrazione: è massima nella lamella mediana, minima nella parete secondaria.

Tra le Gimnosperme e le Angiosperme, relativamente alla lignina, esistono differenze sia sulla quantità che nella composizione chimica: nelle Gimnosperme è più abbondante raggiungendo il 25-30% in peso del tessuto legnoso mentre nelle Angiosperme questo valore raramente è raggiunto presentandone il 15-25%. Ciò che invece si verifica in entrambe è una maggiore concentrazione di questa sostanza nel legno primaticcio piuttosto che in quello

tardivo dove si ha una proporzione maggiore di parete secondaria che, come detto, è meno lignificata (Giordano, 1981).

La lignina è un polimero amorfo, ha una forma tridimensionale, sferica, a differenza degli altri componenti della parete e manca di una struttura cristallina; non ha una singola unità ripetitiva come la cellulosa ma consiste in una

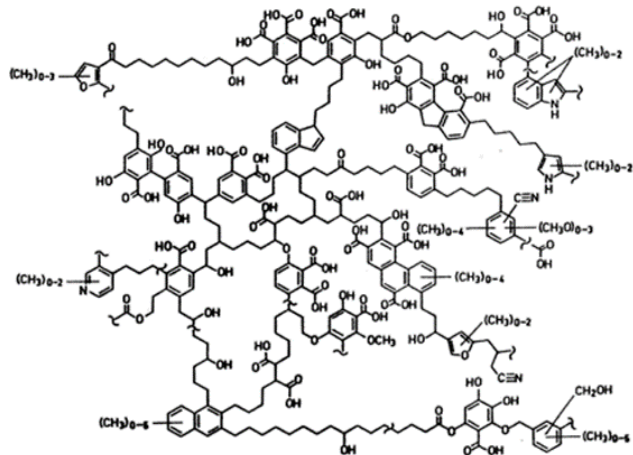


Figura 3-6 *Struttura chimica della lignina*

complessa disposizione di unità fenoliche sostituite. È un polimero aromatico, anzi un etero polimero di alcuni derivati di fenilpropano, costituito da collegamenti C-O-C e C-C, che si distinguono in due categorie: guaiacili e siringili. I primi hanno un solo metossile legato al gruppo fenilico mentre i secondi ne hanno due (Giordano, 1981; Rowell, et al., 2012). Tutte le lignine di legno sono costituite principalmente da tre blocchi di base di guaiacil, siringile e p-idrossifenile, sebbene esistano anche altre unità aromatiche in molti diversi tipi di legno. (Rowell, et al., 2012). I precursori della biosintesi della lignina (fig.3-7) sono l'alcool p-cumarilico, l'alcool coniferilico e l'alcol sinapilico. L'alcool p-cumarilico è un precursore minore sia delle lignine delle conifere che delle latifoglie. Le lignine delle conifere sono principalmente un prodotto di polimerizzazione dell'alcol coniferilico e sono chiamate "guaiacil lignina". Le lignine delle latifoglie sono principalmente le "siringil-guaiacil lignina" in quanto sono un co-polimero di alcoli coniferilici e sinapilici. Il rapporto di questi due varia in diverse lignine dal 4:1 a 1:2 (Rowell, et al., 2012). Vi è quindi una distinzione qualitativa

fra le lignine delle Angiosperme e quella delle Gimnosperme: queste ultime contengono soltanto gruppi guaiacili mentre le lignine delle Angiosperme presentano al 30-50% anche gruppi siringili risultando di conseguenza più ricca di gruppi CH₃O (22%) in confronto alle prime (16%). La varietà dei monomeri che compongono la lignina, risulta non essere ugualmente grande in tutte le piante; ad esempio, nella quercia è stata

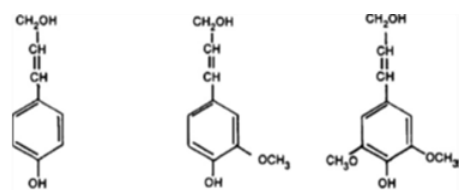


Figura 3-7 *Precursori della biosintesi della lignina. Da sinistra a destra: alcool p-cumarilico, alcool coniferilico, alcool sinapilico.*

riscontrata, attraverso analisi elettroforetica, una lignina molto più uniforme di quella del pino. (Giordano, 1981)

Oltre ai composti organici che costituiscono la parete cellulare, nel tessuto legnoso vi sono altre sostanze chimiche di natura assai diversa: estrattivi e ceneri; i primi possono essere estratti dal legno per mezzo di acqua o solventi inerti, le seconde rimangono come residui dalla combustione completa del legno (Giordano, 1981).

Gli estrattivi esistono come monomeri, dimeri e polimeri e possono essere precursori di altre sostanze chimiche, prodotti in risposta alle ferite o agire come meccanismo di difesa. Di estrattivi ne sono stati identificati a centinaia e in alcuni casi il loro ruolo nella pianta non è ancora ben chiaro; sono composti quali: terpeni, fenoli e derivati, tannini, acidi resinosi, quali ad esempio l'acido abietico, colofonia, cere, carboidrati come l'amido, composti azotati, quali proteine e amminoacidi, e ancora acidi grassi e steroidi. I terpeni sono combinazioni molecolari multiple dell'isoprene (C_5H_8) e appaiono nel legno di molte conifere ma anche di varie latifoglie sotto forma di oli volatili od oleoresine. (Giordano, 1981; Rowell, et al., 2012).

I tannini sono composti ternari, di complessa natura fenolica, con peso molecolare tra 500 e 3000, solubili in acqua e sono frequentissimi nel mondo vegetale; sono presenti in elevate percentuali nel legno di Castagno ma anche nelle cortecce di Abete rosso, Larice; vari Pini e Querce. (Giordano, 1981) . L'amido è il principale polisaccaride di riserva nelle piante e si presenta normalmente in granuli come amilosio o amilopectina, la quale è altamente ramificata. In generale, il legno delle conifere ha un contenuto estrattivo più elevato rispetto a quello delle latifoglie; la maggior parte di queste sostanze si trovano, in entrambe le categorie, nel durame e alcuni sono responsabili del colore, dell'odore e della durata. La differenza qualitativa nel contenuto estrattivo da specie a specie è alla base della chemio tassonomia. (Rowell, et al., 2012).

Per quanto riguarda le sostanze minerali, le ceneri, il loro contenuto è molto esiguo, intorno all'1%. In poche specie si arriva al 2% e questo quantitativo è dovuto alla presenza di cristalli o granuli di silice, di fosfati od ossalati presenti nel lume cellulare.

La composizione percentuale del legno in cellulosa, lignina, emicellulosa e pentosani si presenta quindi con notevoli variazioni da un legno all'altro e seppur non sia possibile fornire dei dati medi di composizione dai dati riportati in letteratura si può dire che nelle conifere si ha una percentuale di cellulosa di poco inferiore al 50% con circa il 25-35% di lignina e il 14% di emicellulose; nelle latifoglie è maggiore il contenuto di queste ultime ma minore quello della lignina (cellulosa 38-49%, lignina 18-25% e pentosani 19-26%)(Giordano, 1981; Rowell, et al., 2012).

Resta costante tra le categorie, invece, la composizione chimica elementare del legno che si può approssimare come segue: C 49%, H 6%, O 44%, N e ceneri 1% (Giordano, 1981).

3.6.2 *Introduzione all'analisi chemiometrica*

La Chemometria si occupa della risoluzione di problemi in sistemi chimici multivariati con l'applicazione dei metodi matematici e/o statistici (Todeschini, 2003).

In tutti i casi in cui le variabili sono numerose e talvolta anche correlate tra loro, l'utilizzo dei metodi chemiometrici può aiutare a fornire una visione globale del problema, evidenziando le relazioni tra le variabili considerate e l'importanza relativa di ciascuna di esse nell'ambito generale. Inoltre, può mettere in evidenza le relazioni tra i campioni in base alla loro distribuzione nello spazio multidimensionale, descritto dall'insieme delle variabili. Permette quindi di ottimizzare i risultati sperimentali e di ottenere informazioni utili da essi; può perciò essere considerata come un ponte che collega i metodi di acquisizione dei dati con la loro applicazione chimica (Mardia, et al., 1988).

3.6.2.1 *Analisi esplorativa dei dati*

L'analisi esplorativa dei dati calcola e visualizza i modi di associazione di un set di dati multivariato. Gli algoritmi utilizzati riescono a ridurre un set di dati di grandi dimensioni in raggruppamenti più piccoli, considerando la struttura e le correlazioni che esistono fra i campioni e le variabili in esame (Massart, et al., 1988).

Le principali tecniche sono la Hierarchical Cluster Analysis (HCA) e la Principal Component Analysis (PCA).

3.6.2.1.1 *Hierarchical Cluster Analysis (HCA)*

Ha come fine quello di individuare, all'interno di un insieme, dei gruppi di campioni che presentino caratteristiche simili in funzione di determinate variabili. La similarità tra campioni appartenenti allo stesso gruppo (cluster) è sempre maggiore della similarità tra qualsiasi campione del gruppo con tutti gli altri campioni non appartenenti a quel gruppo (Willet, 1987). Non esistono classi stabilite a priori ma, al contrario, si ricerca l'eventuale esistenza di raggruppamenti "naturali", sulla base delle caratteristiche degli oggetti di ciascun cluster. Il livello di similarità tra n oggetti distribuiti in uno spazio p -dimensionale (dove p è il numero delle variabili) viene valutato in base alla loro distanza: si assume cioè che due campioni siano tra loro simili se la loro distanza è piccola, e che siano dissimili se la loro distanza è grande. È quindi possibile calcolare le distanze tra i diversi campioni utilizzando una tra le numerose misure di distanza disponibili (distanza euclidea, di Mahalanobis, di

Manhattan, di Minkowski, ecc.) e trasformare una misura di distanza in una misura di similarità (sempre compresa tra zero e uno) con delle semplici trasformazioni.

I metodi di cluster analysis sono numerosi e possono essere suddivisi in due grandi blocchi:

a) metodi gerarchici: si dividono a loro volta in divisivi, che partono da un insieme che comprende tutti i dati iniziali e separano via via i campioni che differiscono maggiormente, e agglomerativi, in cui partendo da un numero di clusters pari al numero di oggetti, si procede alla loro fusione in clusters di dimensioni maggiori;

b) metodi non gerarchici: gli algoritmi prevedono che l'utente abbia preventivamente definito il numero dei cluster in cui l'insieme degli oggetti in analisi va diviso.

Il risultato finale viene schematicamente rappresentato con un grafico ad albero detto "dendrogramma", dove è possibile valutare i livelli di similitudine tra i vari clusters (fig. 3-8).

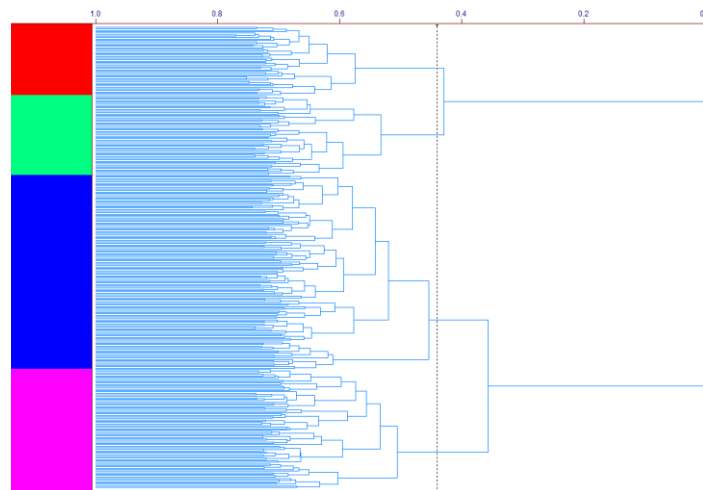


Figura 3-8 Dendrogramma

3.6.2.1.2 Principal Component Analysis (PCA).

Questo metodo serve a dare una visione generale del problema, a capire le relazioni tra gli oggetti e/o le classi considerate ed a fornire un'indicazione preliminare sul ruolo delle variabili, mettendo eventualmente in luce la possibilità di eliminarne alcune che, essendo strettamente correlate tra loro, portano informazioni simili e possono quindi essere considerate ridondanti (Jackson, 1991).

Infatti, mentre l'obiettivo dell'HCA è individuare l'esistenza naturale di gruppi (le classi non sono note a priori), l'obiettivo del metodo PCA è l'individuazione di un nuovo set di variabili ortogonali chiamate componenti principali (PC) ottenute a partire da combinazioni lineari delle variabili originarie, responsabili della massima varianza. Lo scopo è quello di

descrivere più efficacemente, ovvero con un minor numero di variabili, l'oggetto di studio, senza per questo rinunciare a gran parte dell'informazione che esse rappresentano. Queste nuove variabili, chiamate fattori, possono quindi essere viste come un nuovo set di assi, che esprimono il grado di variabilità dei dati; il primo fattore, ad esempio, descrive la maggiore variabilità nel set di dati, il secondo quella subito dopo e così via. La PCA permette di visualizzare nel miglior modo possibile la variabilità in un sistema multivariato. Le relazioni fra i campioni non variano, ma poiché i nuovi assi sono ordinati in base alla loro importanza, è possibile visualizzare le più importanti differenze fra i campioni in un grafico con un numero relativamente basso di assi (tre al massimo).

Capitolo 4

MATERIALI E METODI

4.1 Raccolta e preparazione dei campioni

Per l'analisi spettrale del legno, sono stati selezionati 96 campioni appartenenti a conifere e latifoglie vergini e prodotti di trasformazione quali pannelli lamellari, OSB (Oriented Strand Board), MDF (Medium-density Fibre board) e truciolare. I pannelli lamellari sono costituiti da un'essenza di legno massello e costruiti tramite l'incollaggio di vari elementi paralleli, detti appunto lamelle. Gli altri semilavorati sono ottenuti da triturazione della materia prima, rappresentata nella teoria da qualsiasi specie, addizionata a colle.

La scelta delle specie per l'analisi del legno vergine è stata orientata verso quelle più comunemente utilizzate per la produzione di biocombustibili solidi. Per quanto riguarda i prodotti di trasformazione si è cercato di recuperare materiali che avessero subito presumibilmente un diverso livello di trattamento chimico, essendo caratterizzati da una maggiore o minore presenza di colle.

Alcuni campioni erano già disponibili nel laboratorio biomasse dell'Università Politecnica delle Marche mentre alcune delle essenze vergini e in particolar modo il materiale trattato, sono stati reperiti presso aziende⁵ operanti nel settore legno nel pesarese. Il set di dati è elencato nella tabella 4-1.

⁵ Nardi Legnami, Str. del Montefeltro n.63 Pesaro 61122 – Italia. Parquet Sartoriale, Strada dei Colli, 30 - 61122 Pesaro - Italia. PESARO CURVI s.r.l, Strada Fosso Fogliano, s.n. 61122 Pesaro.

<i>Conifere</i>	n.	<i>Latifoglie</i>	n.	<i>Pannelli derivati dal legno</i>	n.
Pino (<i>Pinus spp.</i>)	11	Acero (<i>Acer pseudoplatanus</i>)	10	Lamellare	
Abete (<i>Abies spp.</i>)	10	Castagno (<i>Castanea sativa</i>)	10	Di Pino	3
Larice (<i>Larix decidua</i>)	1	Faggio (<i>Fagus sylvatica</i>)	10	Di Frassino	3
		Frassino (<i>Fraxinus excelsior</i>)	10	Truciolare	2
		Noce (<i>Juglans regia</i>)	10	MDF	2
		Rovere (<i>Quercus petraea</i>)	10	OSB	3
		Cerro (<i>Quercus cerris</i>)	1		

Tabella 4-1 Tipologia di campioni analizzati e relative quantità.

Tutti i campioni sono stati dapprima macinati con un mulino a taglio, IKA modello A 11 (fig. 4-1) e poi setacciati in dimensioni al di sotto degli 0.25 mm; il risultato di ogni macinazione è stato raccolto in provette Falcon da 50 ml (fig. 4-2) e successivamente analizzato mediante analisi FT-IR/ATR nel medio infrarosso. Nessun altro tipo di preparazione del campione si è resa necessaria per l'analisi.



Figura 4-2 Provetta con legno macinato



Figura 4-1 Mulino IKA modello A 11.

4.2 Analisi FT-IR/ATR

Tutti i campioni sono stati analizzati utilizzando uno spettrometro Perkin Elmer Spectrum GX1 (PerkinElmer, Inc, Waltham, MA, USA, fig. 4-3), dotato dell'accessorio ATR (Attenuated Total Reflectance Fig. 4-4).

Per lo studio dei campioni legnosi, una piccola quantità di questi (0.2-0.3 g), è stata pressata sulla superficie superiore del cristallo in ZnSe (Seleniuro di Zinco). L'analisi dei campioni è stata preceduta dall'acquisizione dello spettro di «background», al fine di eliminare il rumore, ovvero segnali non associati al campione (ad esempio, l'ambiente). Inoltre, ad ogni acquisizione il cristallo è stato pulito con un pezzo di tessuto imbevuto di etanolo, per evitare contaminazioni.

Da ogni provetta contenente legno vergine macinato è stato estratto ed analizzato un singolo campione mentre, per l'analisi del legno trattato, sono state effettuate in media dieci acquisizioni di una stessa provetta, prelevando ogni volta la quantità di campione necessaria. Questo al fine di indagare l'eterogeneità del materiale, deducibile anche da una prima analisi visiva. Per ogni acquisizione lo spettrometro ha effettuato 64 scansioni, con una risoluzione spettrale di 4 cm^{-1} e lunghezze d'onda comprese tra $4000\text{-}530\text{ cm}^{-1}$.

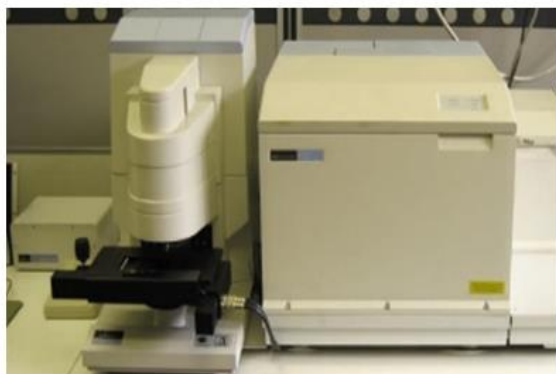


Figura 4-3 Spettrometro Perkin-Elmer Spectrum



Figura 4-4 Accessorio ATR

Gli spettri ottenuti sono stati visualizzati ed elaborati utilizzando il software Spectrum 10.6.1, Perkin-Elmer. Prima di confrontare i picchi di assorbimento delle diverse tipologie legnose, gli spettri sono stati convertiti in assorbanza, normalizzati sull'Amide I, corretti con la linea di base e processati con lo «smoothing», una tecnica che permette l'eliminazione dallo spettro del rumore ad alte frequenze.

4.3 Analisi chemiometrica

Con tutti gli spettri acquisiti è stato creato un full data, sottoposto a Hierarchical Cluster Analysis (HCA) e Principal Component Analysis (PCA). L'utilizzo di entrambi i metodi statistici è stato finalizzato al tentativo di discriminare tra le due classi di legno vergine (latifoglie e conifere) e tra i campioni vergini e quelli trattati chimicamente.

Per valutare la similarità tra i campioni è stato selezionato l'intervallo 1800-1100 cm^{-1} , in quanto ritenuto significativo, data la ricchezza di informazioni relativa ai comportamenti spettrali dei diversi campioni.

Il clustering gerarchico è stato eseguito mediante il software Pirouette 4.5, il cui approccio è di tipo agglomerativo; ciò significa che ogni campione è definito inizialmente come un cluster, successivamente l'algoritmo inizia a raggruppare i campioni per formare nuovi raggruppamenti, fino a quando tutti non faranno parte di un solo gruppo.

I vari cluster generati dall'analisi chemiometrica sono stati utilizzati come modello di riferimento per testare campioni sconosciuti. L'obiettivo era di verificare che i nuovi campioni, di origine nota, si inserissero nei corrispondenti cluster di appartenenza: i pannelli caratterizzati da un marcato trattamento chimico nel gruppo dei legni trattati, mentre i campioni di legno vergine nel gruppo dei legni non trattati.

Per convalidare questo modello, sei nuovi campioni legnosi, sono stati aggiunti al full data ed è stata avviata una nuova analisi chemiometrica. I nuovi campioni erano i seguenti: n°1 pannello OSB, n°1 truciolare, n°1 pannello MDF, n°1 lamellare di pino, n°1 cerro vergine, n°1 larice vergine.

Capitolo 5

RISULTATI E DISCUSSIONE

5.1 Analisi FT-IR/ATR dei campioni di legno vergine

Il confronto tra gli spettri acquisiti mediante FT/IR-ATR ha evidenziato differenze nelle bande di assorbimento sia tra i campioni di conifera e latifoglia vergine, sia tra i campioni di legno trattato. Le differenze significative nel comportamento spettrale del legno vergine sono dovute principalmente agli assorbimenti dei gruppi funzionali delle emicellulose e della lignina, composti presenti in diversa percentuale nei due gruppi vegetali e variabili nella composizione chimica nelle diverse specie. In figura 5-1 sono riportati gli spettri medi dei campioni di conifera e di latifoglia vergine, con la presenza di alcune delle tipiche bande di assorbimento dei gruppi funzionali del legno, elencate in tabella 5-1, secondo quanto riportato in letteratura (Traorè, et al., 2018).

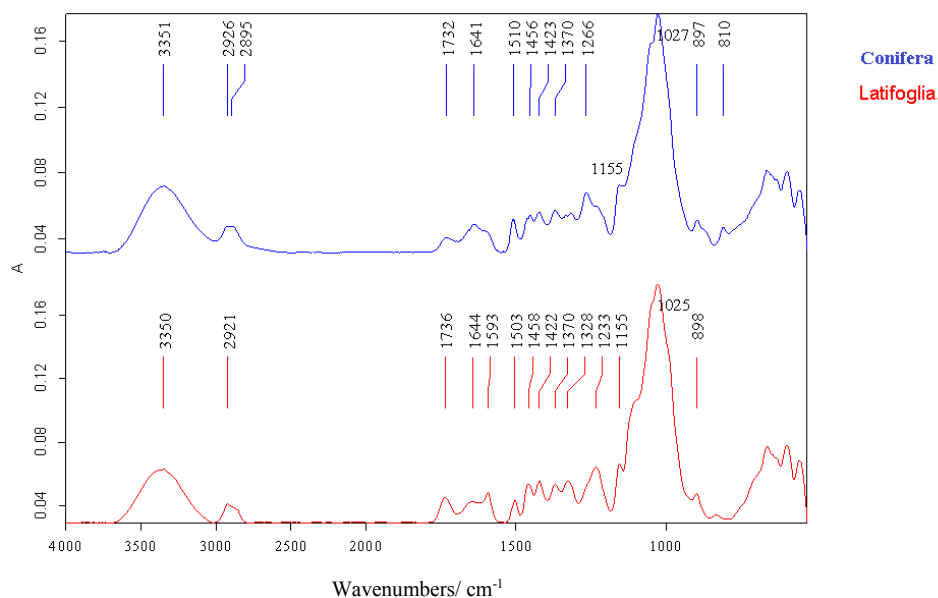


Figura 5-1 Spettri medi di campioni di conifera e di latifoglia.

Tabella 5-1. Numeri d'onda caratteristici di assorbimento dei gruppi funzionali del legno

<i>BANDE (CM⁻¹)</i>	<i>VIBRAZIONI</i>
805	Vibrazione del mannano nell'emicellulosa e CH bending fuori dal piano negli anelli fenilici
825	CH bending fuori dal piano delle unità di guaiacile
860	C-H fuori dal piano in posizioni 2, 5, and 6 delle unità di guaiacile
900	Deformazione CH dei legami beta-glicosidici nella cellulosa
945	Deformazione degli O-H fuori dal piano negli acidi carbossilici
960	Deformazione CH fuori dal piano nella lignina
985	C-O stretching nella cellulosa
1025	C-O stretching degli alcoli primari nella cellulosa
1055	C-O stretching degli alcoli secondari
1105	C-O-C stretching in cellulose and hemicellulose
1155	C-O-C stretching asimmetrico nella cellulosa e nell' emicellulosa
1185	C-O stretching della cellulosa
1225	vibrazioni OH degli anelli di guaiacile, C-C, C-O, and C=O stretching della lignina
1265	Vibrazioni C-O negli anelli di guaiacile
1315	CH ₂ wagging nella cellulosa cristallina
1335	CH dei gruppi metilici del metossile nella cellulosa amorfa
1360	Deformazione C-H nella cellulosa ed emicellulosa
1385	C-O stretching nella cellulosa ed emicellulosa
1405	C=O dei gruppi carbossilici negli acidi carbossilici, esteri
1425	deformazione asimmetrica C-H nel metossile, vibrazioni dello scheletro aromatico della lignina
1465	deformazioni asimmetriche C-H nel metossile della lignina, asimmetrica nei— CH ₃ and CH ₂ del pirano nell'emicellulosa
1510	C=C stretching degli anelli aromatici, vibrazioni di legame C=O nei composti estrattivi
1590	Vibrazioni di scheletro del legame C-C
1610	C=O stretching coniugato all'anello aromatico e dei gruppi carbossilici nella lignina, negli acidi carbossilici, negli esteri
1635	Assorbimento dell'O-H e C-O coniugato nei polisaccaridi
1655	Assorbimento dell'O-H e C-O coniugato nei polisaccaridi
1690	Vibrazioni C=O dei gruppi carbossilici negli acidi della resina
1730	C=O dei carbonili nei gruppi estere e nei gruppi acetilici nello xilano

Sia i campioni di latifoglia che di conifera mostrano un'ampia banda a $\approx 3350\text{ cm}^{-1}$ corrispondente allo stretching dei gruppi O-H largamente presenti nell'umidità adsorbita sul tessuto legnoso, nella cellulosa, emicellulosa e lignina e due picchi a $\approx 2920, 2890\text{ cm}^{-1}$ assegnati alle vibrazioni dei legami C-H dei polisaccaridi (glucomannani e arabinogalattano) e lignina (Traorè, et al., 2018). Quest'ultima, come descritto in precedenza, ha una composizione diversa nei due gruppi vegetali con bande di assorbimento riferite alle unità di siringile a 1593 e 1328 cm^{-1} per le latifoglie e la banda di assorbimento dell'unità di guaiacile a 1266 cm^{-1} per le conifere.

Come mostrato in figura 5-2, la banda a $\approx 1510\text{ cm}^{-1}$, dovuta allo stretching del doppio legame C=C dell'anello aromatico della lignina e alle vibrazioni del legame C=O negli estrattivi (tabella 5-1), rappresenta il carattere maggiormente discriminante tra le due categorie. Nelle conifere, il cui contenuto di lignina è generalmente maggiore (25-35%) che nelle latifoglie (18-25%), tale banda si presenta più intensa e con numero d'onda pari a 1510 cm^{-1} (Barker & Owen, 1999; Traorè, et al., 2018; Huang, et al., 2012), a differenza delle latifoglie il cui numero d'onda è all'incirca pari a 1505 cm^{-1} .

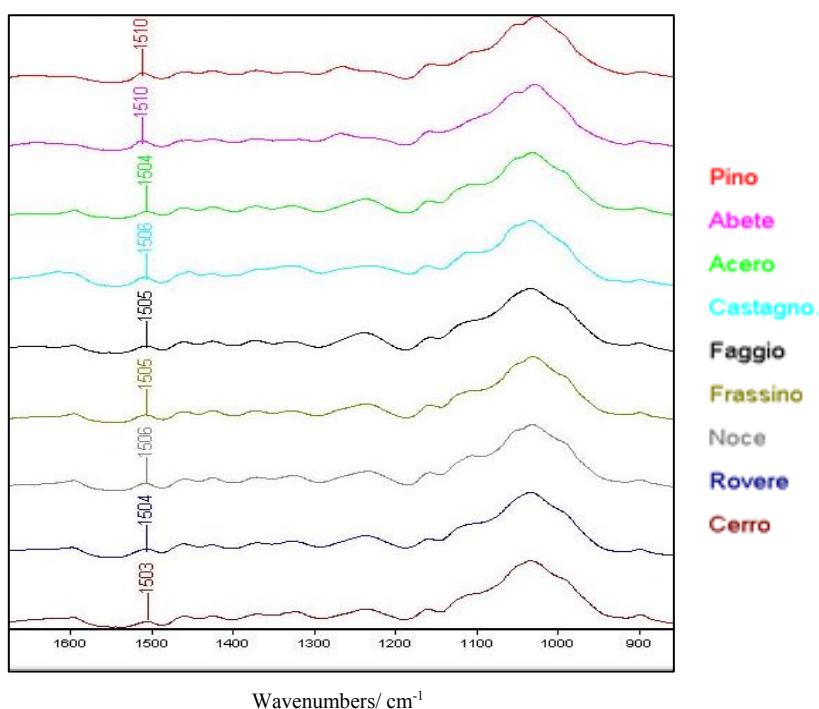


Figura 5-2 *Stretching C=C dell'anello aromatico della lignina, nelle diverse specie analizzate.*

Le emicellulose, presenti maggiormente nelle latifoglie (19-26%) rispetto alle conifere (14%), sono responsabili delle bande a circa 1735 e 1228 cm^{-1} attribuibili allo stretching del gruppo carbonile C=O dei gruppi estere e acetile dello xilano. La differenza di intensità tra le due bande è attribuibile, oltre che a un diverso contenuto di emicellulosa, anche a una differenza di composizione di quest'ultima: lo xilosio rappresenta lo zucchero dominante nelle latifoglie, le conifere risultano invece più ricche in mannosio e galattosio (Giordano, 1981).

Nella regione tra 985 e 1055 cm^{-1} si hanno invece i principali assorbimenti relativi agli stretching del legame C-O nella cellulosa (Traorè, et al., 2018), il composto maggiormente presente in entrambi i gruppi, a cui corrisponde la banda più intensa di tutto lo spettro a $\approx 1025 \text{ cm}^{-1}$. In questa regione non si evidenziano particolari differenze. Infine, nella zona dei bending, le conifere mostrano un picco a 810 cm^{-1} attribuibile al glucomannano (Anjos, et al., 2017) non presente negli spettri delle latifoglie.

Come mostrato in figura 5-3, tra i campioni di latifoglie analizzate, solamente il Castagno, mostra marcate differenze rispetto ad altre specie; tale comportamento è ascrivibile alla presenza in questa specie, di elevate quantità di ellagiotannini (Falcão & Araújo, 2011) ovvero tannini idrolizzabili. Queste molecole sono complessi di natura fenolica in cui l'acido gallico è esterificato con uno zucchero (Giordano, 1981). I tannini idrolizzabili sono caratterizzati da intensi assorbimenti nella regione 1731-1704 cm^{-1} , e 1325-1317 cm^{-1} .

I picchi a 1609 e circa 1612 cm^{-1} corrispondono alle vibrazioni dei doppi legami C=C dell'anello aromatico (Falcão and Araújo, 2014).

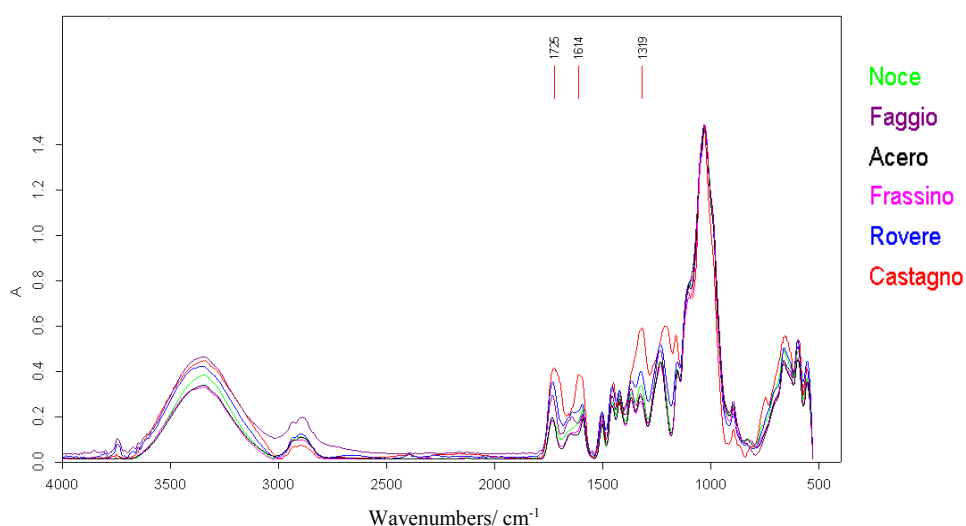


Figura 5-3 Spettri medi di alcune latifoglie; in evidenza, i picchi di assorbimento del Castagno.

5.2 Differenze spettrali tra legno vergine e legno trattato chimicamente

Gli andamenti spettrali dei pannelli semilavorati del legno (fig. 5-4) denotano differenze nella regione tra 1800 e 1100 cm^{-1} rispetto al legno non trattato chimicamente. In particolare, la curva spettrale dell'MDF è caratteristica nella regione 1650-1550 cm^{-1} in cui si osserva un picco molto intenso a 1650 cm^{-1} assegnato all'ammide. Le colle utilizzate nella produzione di questi pannelli sono prevalentemente del tipo urea-formaldeide (UF) o urea-melamina-formaldeide (MUF) con diverse proporzioni di melamina ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) (Mantanis, 2018). Sono entrambi polimeri termoidurenti e di tipo a condensazione, per cui il diverso comportamento spettrale negli intervalli sopra citati, può essere ricondotto alla presenza di questi amminoplasti.

Anche gli OSB e i truciolari presentano un diverso andamento spettrale rispetto al legno vergine, probabilmente relativo, alla presenza di sostanze chimiche adesive, come per gli MDF. Le più utilizzate sono del tipo fenolo-formaldeide (PF) e colla isocianato (PDMI), quest'ultima in particolare negli OSB (Mantanis, 2018). Sia nei campioni di legno truciolare che negli OSB, inoltre, sono spesso presenti più essenze conferendo un andamento spettrale molto variabile nel range di assorbimento indagato. Tale comportamento non è stato osservato negli MDF che risultano essere, invece, un prodotto più omogeneo.

Gli spettri di conifere e latifoglie lamellari, confrontati con quelli dei rispettivi campioni vergini (Pino e Frassino), non evidenziano variazioni significative, indicando che questi prodotti sono trattati con bassi quantitativi di sostanze chimiche. In figura 5-4 sono presentati gli spettri medi di tutte le tipologie di legno analizzate.

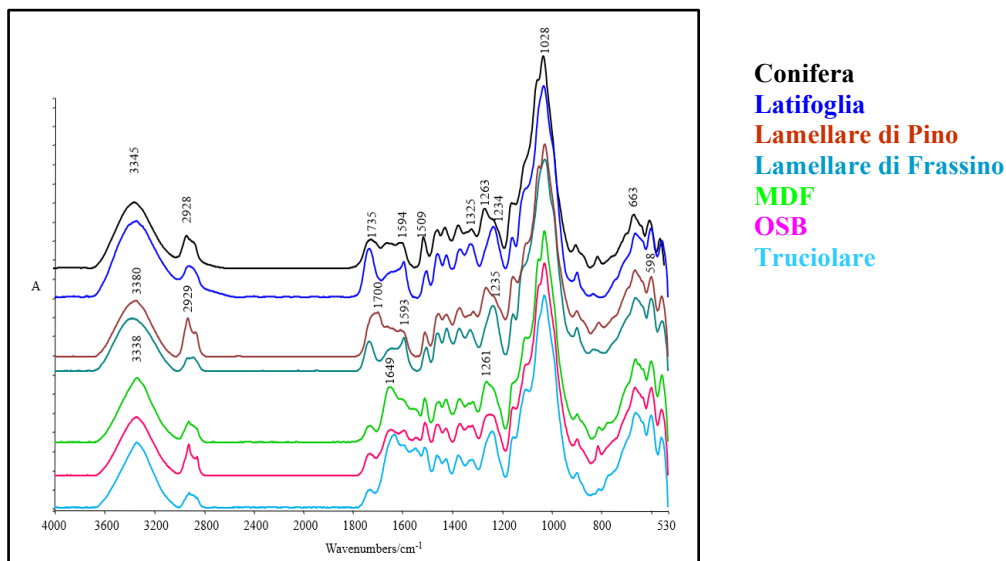


Figura 5-4 Spettri medi delle tipologie legnose analizzate.

5.3 Analisi chemiometrica

L'analisi chemiometrica ha come obiettivo quello di creare un modello in cui risulti ottimale, la separazione tra campioni vergini di conifera e latifoglia e successivamente anche tra legni vergini e legni trattati chimicamente. Il database spettrale è stato suddiviso in cluster mediante HCA previa selezione dell'intervallo spettrale 1800-1100 cm^{-1} , in quanto ritenuto contenere le maggiori informazioni e infine sottoposto ad analisi PCA.

L'analisi HCA effettuata sul database spettrale dei campioni vergini di latifoglie e conifere ha individuato cinque cluster due dei quali contenevano campioni di Castagno e Rovere. Nel terzo cluster sono raggruppati tutti i restanti campioni di latifoglie, mentre il quarto e il quinto si riferiscono, rispettivamente a Pino e Abete.

La presenza di due clusters contenenti entrambi sia il legno di Castagno che quello di Rovere è dovuto alla similarità tra queste due specie; oltre ad essere infatti della stessa famiglia (*Fagaceae*) entrambi contengono importanti concentrazioni di ellagiotannini, tanto da essere considerati delle specie di riferimento per l'estrazione di questi composti (Falcão & Araújo, 2011).

Per verificare l'efficacia della separazione stata eseguita l'analisi PCA. Per le elaborazioni sono stati presi in considerazione i primi due componenti principali (PC1 e PC2) essendo rappresentativi per l'86,8% della variabilità totale iniziale. Il grafico degli scores (figura 5-6) dei primi due PC mostra che i campioni di latifoglie e conifere sono ben separati lungo la PC2; le conifere hanno scores PC2 negativi (ellisse verde), mentre le latifoglie hanno scores PC2 positivi (ellisse rossa). È anche possibile osservare una separazione tra le diverse specie lungo la PC1. Tra le conifere, gli Abeti hanno scores PC1 positivi mentre sono negativi quelli dei Pini. (fig. 5-6). La metodologia ha effettuato un'ottima separazione tra le diverse specie sia lungo la PC1 che la PC2 e per le conifere, anche all'interno dello stesso gruppo vegetale, risultando interessante per lo sviluppo di un metodo di laboratorio finalizzato a valutazione precoce del tipo di biomassa utilizzata nella produzione di pellet. Per questo motivo, potrebbe essere utilizzato in qualsiasi applicazione di controllo qualità che interessi le stesse specie legnose. I loadings delle due componenti principali hanno mostrato che a contribuire fortemente nella costruzione dei grafici PCA sono stati gli intervalli di 1680-1780 cm^{-1} , 1600-1450 cm^{-1} e 1350-1150 cm^{-1} (fig. 5-5) in cui si verificano i caratteristici assorbimenti degli stretching dei gruppi funzionali dei principali composti organici del legno: cellulosa, emicellulosa e lignina (paragrafo 5.1) (Stirling, et al., 2007).

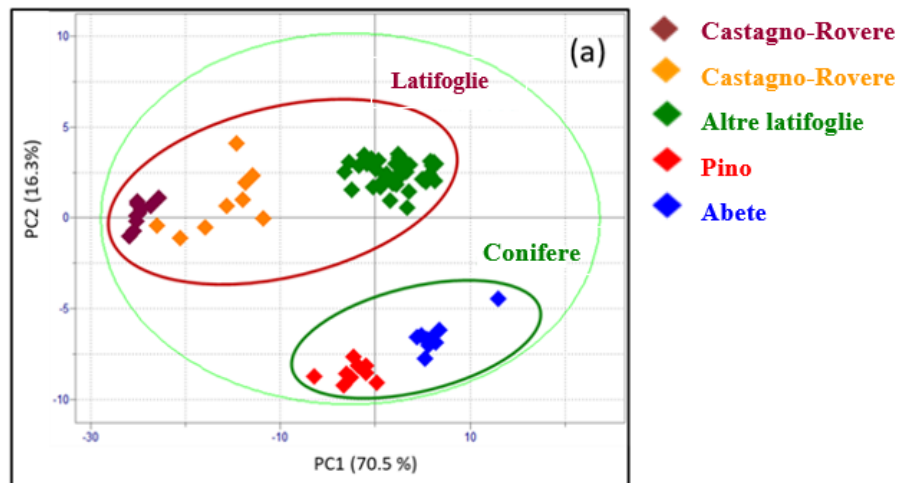


Figura 5-6 Grafico degli scores delle prime due PC relative a latifoglie e conifere vergini.

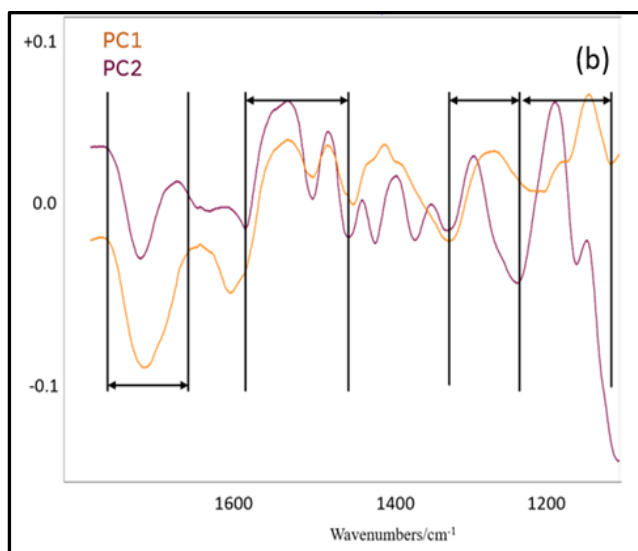


Figura 5-5 Loading degli spettri delle componenti principali PC1 e PC2.

Le differenze nella composizione chimica del legno tra latifoglie e conifere, che hanno determinato un diverso andamento spettrale negli intervalli sopra citati, risultano quindi riconosciute da questa analisi; inoltre, le vibrazioni di legame dei gruppi funzionali responsabili delle risposte spettrali del legno, sono la chiave per la separazione dei componenti principali tra i due gruppi vegetali.

Lo stesso metodo è stato applicato per studiare la separazione tra legni vergini e trattati chimicamente. In questo caso, l'HCA ha classificato gli spettri di tutti i campioni in quattro cluster. Anche con questo modello (fig. 5-7) si osserva un'ottimale separazione tra i campioni

di latifoglia e quelli di conifera e un diverso raggruppamento per i campioni di Castagno e di Rovere. I campioni lamellari di Frassino e Pino sono stati collocati rispettivamente nel cluster delle latifoglie e delle conifere vergini, evidenziando l'incapacità del metodo di discriminare il legno lamellare da quello non trattato, probabilmente per il basso contenuto di colla presente (<0,5% p/p). La sensibilità dell'accessorio ATR, infatti, è tale da non rilevare sostanze con una concentrazione inferiore al 5%, per cui il legno vergine risulta alla stregua del legno lamellare.

L'assenza di campioni vergini nel numeroso raggruppamento dei trattati MDF, OSB e truciolare permette di avallare l'ipotesi che un eventuale nuovo campione che si inserisca in questo cluster, presenti sostanze differenti dai composti organici legnosi e non sia con tutta probabilità un campione né di legno vergine né di legno lamellare.

In questo senso, validare l'ipotesi che nuovi campioni si inseriscano nei rispettivi cluster

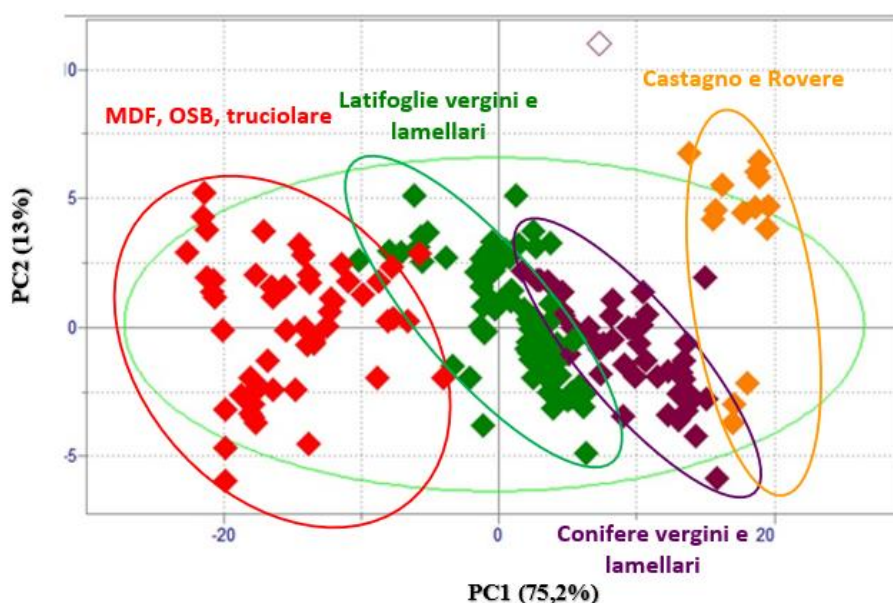


Figura 5-7 Grafico degli scores di PC1 e PC2 relativi a legni vergini e trattati chimicamente.

di appartenenza, significa rendere il metodo utilizzato, un modello PCA di riferimento che potrebbe essere utilizzato in qualsiasi applicazione di controllo qualità, per distinguere campioni con un alto contenuto di sostanze chimiche adesive e valutare la presenza di materiali estranei alla natura legnosa (conservanti o altre componenti chimiche) ottenendo informazioni utili a definire con maggiore chiarezza la loro origine e provenienza.

Questo metodo è stato quindi testato con l'aggiunta al database legni vergini-trattati, di sei nuovi campioni per ogni tipologia oggetto di questo lavoro e su questo nuovo database, è stata avviata una nuova analisi HCA e PCA.

I sei nuovi campioni legnosi sono stati analizzati in triplice copia e sottoposti agli stessi pretrattamenti di cui sopra descritto. Come previsto, i nuovi spettri si sono correttamente inseriti nei quattro cluster corrispondenti (fig. 5-8). Oltretutto, il nuovo campione di latifoglia vergine, il Cerro, si è aggiunto non al grande raggruppamento delle latifoglie, bensì al cluster Castagno-Rovere; Cerro e Rovere, appartengono allo stesso genere (*Quercus*). Il grafico degli scores delle due PC evidenzia una buona separazione lungo la PC1, probabilmente derivante dalla presenza di sostanze chimiche. Gli scores PC1 sono negativi nei legni trattati chimicamente mentre sono positivi nella maggior parte di quelli vergini e lamellari.

Viene confermata quindi, la capacità di questo modello di discriminare latifoglie e conifere, di separare i pannelli lamellari dai pannelli trattati con grandi quantità di colla e di distinguere questi ultimi dal legno vergine. Non risulta invece ancora funzionale, per identificare i lamellari, che vengono comunque raggruppati nello stesso cluster dei campioni di legno vergine.

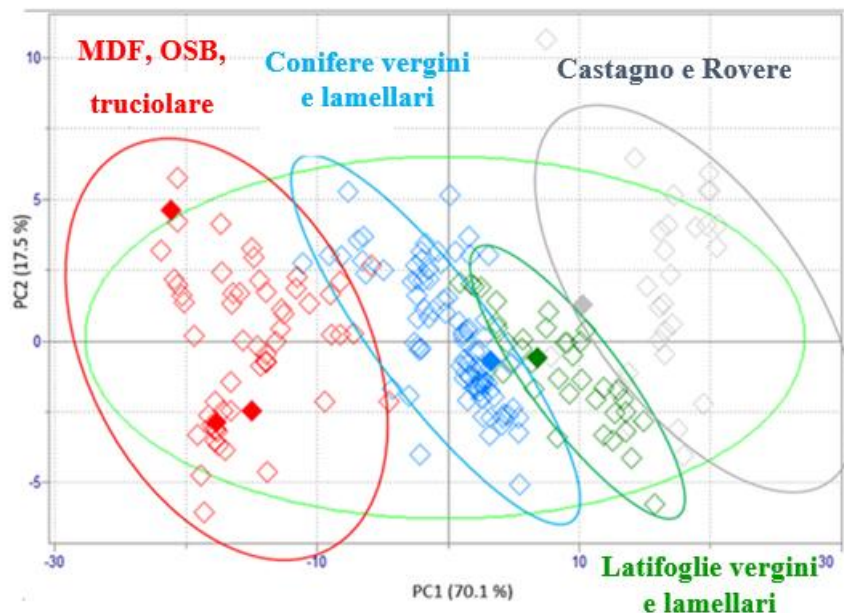


Figura 5-8 Grafico degli scores delle PC1 e PC2 relativi a campioni vergini e trattati chimicamente. I simboli colorati rappresentano i 6 nuovi campioni utilizzati per la validazione del modello e collocati all'interno dei diversi cluster.

CONCLUSIONI

L'analisi FT-IR combinata con il modello chemiometrico, ha confermato la validità della spettroscopia infrarossa nel discriminare i due gruppi vegetali e nel distinguere alcune essenze (*Pinus- Abies, Quercus*), dimostrando di avere buone prospettive per la classificazione del legno a diversi livelli di similarità (famiglia-genere-specie) ampliando il database spettrale con una maggiore quantità di campioni, rappresentativi delle diverse specie. Inoltre, si è mostrata efficiente nell'individuare campioni di legno trattato che presentassero quantitativi di colla superiori al 5% (OSB, MDF, truciolare) e nel separarli dal legno vergine. I campioni costituiti da legno lamellare sono stati raggruppati assieme a quelli vergini, in quanto contenenti un quantitativo di colla inferiore al limite di rivelabilità dello strumento. Quanto detto permette di ritenere l'analisi FT-IR, un metodo di indagine utile nel dare indicazioni sull'origine del materiale legnoso costituente il pellet (specie legnose, legno vergine-legno trattato chimicamente), sia in termini di tipologia di biomassa utilizzata, sia in termini d'indagine per valutare la presenza di trattamenti chimici, non ammessi, nelle classi A1 e A2, dalla specifica UNI EN ISO 17225-2. Relativamente a questo aspetto, i risultati dell'analisi IR del legno lamellare possono far riflettere sulla possibilità di considerare questo prodotto tra il legno di recupero, accettato dalla normativa per la produzione di pellet per uso domestico. Questo strumento d'indagine ha le potenzialità per diventare un metodo analitico di laboratorio, a cui diverse figure della filiera di produzione dei biocombustibili solidi (produttore-utilizzatore-ente di certificazione), possano fare riferimento per un rapido pre-screening del pellet, che verifichi la corrispondenza, per gli aspetti sopra descritti, con la documentazione che accompagna il prodotto e dia indicazioni circa la conformità o meno del pellet agli standard di qualità richiesti dalle specifiche. I risultati ottenuti gettano le basi per proporre una nuova tecnica spettroscopica, implementabile nella specifica UNI/TS 11765, attraverso il quale sia possibile ottenere informazioni più accurate e dettagliate sul pellet, al fine di ricostruire i diversi passaggi del prodotto lungo la filiera di produzione.

BIBLIOGRAFIA

- Amaral, S. et al., 2014. Comparative study for hardwood and softwood forest biomass: Chemical characterization, combustion phases and gas and particulate matter emissions. *Bioresource Technology*, Volume 164, pp. 56-63.
- ÁNGEL, M. & GATÓN, S., 2021. PREDICTION FOR TOTAL MOISTURE CONTENT IN WOOD PELLETS BY NEAR INFRARED SPECTROSCOPY (NIRS). *Dyna*, Maggio, 96(3), pp. 296-301.
- Barker, B. & Owen, N., 1999. Identifying Softwoods and Hardwoods by Infrared Spectroscopy. *Journal of Chemical Education*, 01 12, Volume 76.
- Belini, U. et al., 2011. Near infrared spectroscopy for estimating sugarcane bagasse content in medium density fiberboard.. *Bioresources*, Volume 6, pp. 1816-1829.
- Castelli, S., 2011. *Biomasse ed energia*. s.l.:Maggioli editore.
- Chiappe, C. & D'Andrea, F., 2003. *Tecniche Spettroscopiche e Identificazione di Composti Organici*. 2009 a cura di Pisa: EDIZIONI ETS.
- Colom, X. & Carrillo, F., 2005. Comparative study of wood samples of the northern area of Catalonia by. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, Volume 25, pp. 1-11.
- Da Silva, A. et al., 2013. Assessment of total phenols and extractives of mahogany wood by near infrared spectroscopy.. *Holzforschung*, Volume 67, pp. 1-8.
- Drobniak, A., Jelonek, Z., Mastalerz, M. & Jelonek, I., s.d. ATLAS OF WOOD PELLET COMPONENTS.
- EN 14961-2, 2011. *Solid biofuels e fuel specifications and classes. part 1: general requirements*. Brussels: CEN, s.l.: s.n.
- ENplus®, 2015. *Manuale ENplus®, Parte 3 - Requisiti di qualità del pellet*. 3 a cura di Brussels: European Pellet Council (EPC).
- Evelyne, T. et al., 2019. Optimizing Quality of Wood Pellets Made of Hardwood Processing residues. *Forest*, Volume 10, p. 607.

- Faix, O., 1991. Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy. *Holzforschung*, Volume 45, pp. 21-27.
- Falcão, L. & Araújo, M., 2014. Tannins characterization in historic leathers by complementary analytical techniques ATR-FTIR. UV Vis and chemical tests. *Journal of Cultural Heritage*, Volume 14, pp. 499-508.
- Falcão, L. & Araújo, M. E. M., 2011. Tannins characterisation in new and historic vegetable tanned leathers fibres by spot Tests.. *Journal of Cultural Heritage*, 12(2), pp. 149-156.
- Fiserova, M. & Gigac, J., 2009. Preliminary study of wood species identification by NIR spectroscopy. *Wood Research*, 54(4), pp. 22-32.
- Giordano, G., 1981. *Tecnologia del legno. La materia prima*. Seconda a cura di Torino: Unione Tipografico-Editrice Torinese.
- Guercio, A. & Toscano, G., 2015. *IL PELLETT. I BIOCOMBUSTIBILI DENSIFICATI, DAL PELLETT DI LEGNO ALL'AGRIPELLETT DA RESIDUI AGRICOLI, ANALIZZATI DAL PUNTO DI VISTA ECONOMICO, TECNOLOGICO E AMBIENTALE*. :Dario Flaccovio Editore.
- Hart, H., Hadad, C. M., Craine, L. & Hart, D., 2012. *Chimica organica*. Settima a cura di Bologna: Zanichelli S.p.A.
- Huang, L., Boving, T. & Xing, B., 2006. Sorption of PAHs by aspen wood fibers as affected by chemical alterations. *Environmental Science & Technology*, Volume 40, pp. 3279-3284..
- Huang, Y. et al., 2012. Analysis of Lignin Aromatic Structure in Wood Based on the IR Spectrum. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, pp. 294-303.
- IEA Bioenergy, 2017. *Global Wood Pellet Industry and Trade Study.Task 40: Sustainable International Bioenergy trade*.
- Jackson, J., 1991. *A user's guide to principal components*. Wiley, NY:
- Jakub, P. et al., 2021. Construction and Building Materials Feasibility of portable NIR spectrometer for quality assurance in glue-laminated timber production. *Construction and Building Materials*, Volume 308.
- Kielmann, B., Adamopoulos, S., Militz, H. & Mai, C., 2014. Decay resistance of ash, beech and maple wood modified with Nemethylol melamine and a metal complex dye. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Volume 89, pp. 110-114.

- Kopetz, H. B., 2013. A biomass energy market. *Nature*, Volume 494, p. 29.
- Lestander, T., Finell, M., Samuelsson, R. A. M. & Thyrel, M., 2012. Industrial scale biofuel pellet production from blends of. *Fuel Process Technol*, Volume 95, pp. 73-77.
- Lin, W., Huang, Y. & Li, J., 2018. Preparation of highly hydrophobic and anti-fouling wood using poly(methylhydrogen)siloxane.. *Cellulose* , Volume 25, p. 7341–7353 .
- Lucejko, J. J., Modugno, F., Ribechini, E. & Tamburini, D., 2015. Analytical Instrumental Techniques to Study Archaeological Wood Degradation. *Applied Spectroscopy Reviews*, 05, pp. 584-625.
- Mai, C. & Militz, H., 2004. Modification of wood with silicon compounds. inorganic silicon compounds and sol-gel systems: a review. *Wood Science and Technology*, Volume 37, pp. 339-348.
- Mancini, A. et al., 2018. Near infrared spectroscopy for the discrimination between different residues of the wood processing industry in the pellet sector. *Fuel*, 217(1), pp. 650-655.
- Mantanis, G. I. A. , T. B. M. C. & K., 2018. Adhesive systems used in the European particleboard, MDF and OSB. *Wood Material Science & Engineering*, 9 11. Volume 13.
- Mardia, K., Kent, J. & Bibby, J., 1988. *Multivariate Analysis*. London, UK: Academic press.
- Massart, D. et al., 1988. *Chemometrix*. Amsterdam: Elsevier.
- Obernberger, I., Biedermann, F., Widmann, W. & Riedl-Narentenau, R., 1997. Concentrations of Inorganic Elements in Biomass Fuels and Recovery in the Different Ash Fractions. *Biomass & Bioenergy*, 12(3), pp. 211-224.
- Olsson, O., Hillring, B. & Vinterbäck, c. J., 2011. European wood pellet market integration e a study of the residential sector.. *Biomass Bioenergy*, 35(1), p. 135 e 60.
- Popescu, C. M., Jones, D., Davor, K. & Humar, M., 2020. Determination of the effectiveness of a combined thermal/chemical wood modification by the use of FTIR spectroscopy and chemometric methods. *Journal of Molecular Structure*, Volume 2200, pp. 127-133.
- Ricci, A. et al., 2015. Application of fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in the characterization of tannins. *Applied Spectroscopy Reviews*, Volume 50, pp. 407-442.
- Rossi, M., Bianchi, G. & Verdi, G., 2018. Titolo dell'articolo. *Journal Name*, pp. 10-15.
- Rowell, R. M., Pettersen, R. & Tshabalala, M. A., 2012. Cell Wall Chemistry. In: *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. s.l.:CRC PRESS.

- Russ, A. & Fiserova, M., 2011. Estimation of hardwood species in mixture by near infrared spectroscopy.. *Wood Reserch*, 96(1), pp. 93-104.
- Sandak, J., Sandak, A. & Meder, R., 2016. Assessing Trees, Wood and Derived Products with near Infrared Spectroscopy:Hints and Tips'. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*,24(6), pp. 485-505.
- Schimleck, L. R., 2008. Near infrared spectroscopy: A rapid non-destructive method for measuring wood properties and its application to tree breeding. *New Zealand Journal of Forestry Science*, 38(1), pp. 14-35.
- Sriraam, R. et al., 2012. Chemical Composition of Wood Chips and Wood Pellets. *Energy & Fuels*, 26(8), pp. 4932-4937.
- Stahl, M. & Berghel, J., 2011. Stahl M, Berghel J. Energy efficient pilot-scale production of wood fuel pellets made from a raw material mix including sawdust and rapeseed cake.. *Biomass Bioenergy*, 35(12), pp. 48,49e54.
- Stirling, R., Trung, T., Breuil, C. & Bicho, P., 2007. Predicting Wood Decay and Density Using NIR Spectroscopy. *Wood and fiber science: journal of the Society of Wood Science and Technology*, Luglio.
- Telmo, C. & Lousada, J., 2010. Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood. *Bioresour. Tecnol*, 101(18), p. 3808–3815.
- Todeschini, R., 2003. *Introduzione alla chemiometria*. Napoli, IT.: Edises.
- Toscano, G., 2018. *Appunti delle lezioni di Trasformazioni del Legno* .
- Toscano, G. et al., 2013. Investigation on wood pellet quality and relationship between ash content and the most. *Biomass and Bioenergy*, Volume 56, pp. 317-322.
- Via, O. F., Pan, H. & Brian, K., 2011. Wood density from FTIR. *Bioresourse*, 6(1), pp. 807-822.
- Watanabe, K., Yamashita, K. & Noshiro, S., 2012. Non-destructive evaluation of surface longitudinal growth strain on sugi (*Cryptomeria japonica*) green logs using near-infrared spectroscopy. *J Wood Sci*, Volume 58, pp. 267-262.
- Werkelin, J., Skrifvars, B.-J., Zevenhoven, M. & Holmbom, B., 2010. Chemical forms of ash-forming elements in woody biomass fuels. *Fuel*, 89(2), pp. 481-93.

Willet, P., 1987. *Similarity and clustering in chemical information systems*. Letchworth, UK: Research Studies press.

Yang, Z., Liu, Y., Pang, X. & K, L., 2015. Preliminary investigation into the identification of wood species from different locations by near infrared. *Bioresources*, Volume 10, pp. 8505-8517.