

Località Piacenza	Doc. n. R 2.3/3	
Progetto ECATE	Rev 0.	

## Progetto E.C.A.T.E. Efficienza e Compatibilità Ambientale delle Tecnologie Energetiche



### > DEFINIZIONE DI COMPOSIZIONE SURROGATE CHE DESCRIVANO IL COMPORTAMENTO ALLA VOLATILIZZAZIONE, GASSIFICAZIONE E COMBUSTIONE DI BIOMASSE E RIFIUTI

**NOTA : IL PRESENTE DOCUMENTO E' EMESSO IN REVISIONE 0, IN PRIMA EMISSIONE. ESSO PUO' ESSERE SOGGETTO A FUTURE REVISIONI**

					1
0	Prima emissione	Prof. Faravelli			Aprile 07
REV	DESCRIZIONE	ELABOR	VERIFICATO	APPROVATO	DATA

## **LEAP / Relazione del mese 9**

### **Sottoprogetto 1 - ENERGIE RINNOVABILI O ASSIMILATE**

#### **Obiettivo Realizzativo 2.3**

#### **TECNOLOGIE INNOVATIVE PER COMBUSTIONE DI BIOMASSE E RIFIUTI**

#### **Risultato R2.3/3**

#### **DEFINIZIONE DI COMPOSIZIONE SURROGATE CHE DESCRIVANO IL COMPORTAMENTO ALLA VOLATILIZZAZIONE, GASSIFICAZIONE E COMBUSTIONE DI BIOMASSE E RIFIUTI**

## INDICE

	Pag.
<b>3. DEFINIZIONE DI SURROGATI DI BIOMASSE E RIFIUTI</b>	
<b>3.1 Introduzione</b>	<b>3</b>
<b>3.2 Principali componenti delle biomasse</b>	<b>5</b>
<b>3.2.1 Cellulosa</b>	<b>5</b>
<b>3.2.2 Emicellulosa</b>	<b>6</b>
<b>3.2.3 Lignina</b>	<b>6</b>
<b>3.3 Combustione delle biomasse</b>	<b>9</b>
<b>3.3.1. Pirolisi della cellulosa</b>	<b>9</b>
<b>3.3.2. Pirolisi della emicellulosa</b>	<b>10</b>
<b>3.3.3. Pirolisi della lignina</b>	<b>10</b>
<b>3.3.3.1 Caratterizzazione della lignina e scelta degli pseudocomponenti</b>	<b>11</b>
<b>3.4 Pirolisi di plastiche</b>	<b>12</b>
<b>3.5 Conclusioni e sviluppi futuri</b>	<b>17</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>18</b>

### **3. DEFINIZIONE DI SURROGATI DI BIOMASSE E RIFIUTI**

#### **3.1 Introduzione**

L'obiettivo di questa attività è la caratterizzazione del comportamento pirolitico e della gasificazione di biomasse e più in generale di rifiuti in modo da caratterizzarne la produzione di gas e tar. Infatti la corretta descrizione delle specie rilasciate consente di progettare ed ottimizzare le apparecchiature dedicate al degrado termico di biomasse e rifiuti, in cui hanno luogo sia reazioni di pirolisi che di ossidazione parziale oltre che processi di diffusione termica e materiale. Riassumendo i passi tipici della combustione di combustibili solidi:

1. riscaldamento del solido
2. essiccamento
3. pirolisi con rilascio di composti volatili
4. combustione primaria in fase gas
5. combustione secondaria eterogenea gas-solido

Da questa prima sommaria descrizione, risulta evidente come le problematiche e i fenomeni connessi alla combustione delle biomasse siano estremamente complessi.

Tali aspetti risultano ancora più complicati se si considera la presenza di composti inorganici che finiscono per modificare la struttura stessa della biomassa ed interagire anche con le reazioni chimiche di degrado (fenomeni catalitici indotti dai metalli).

La composizione chimica media di una biomassa ad alto fusto consiste di circa un 25-30% di lignina e 75% di carboidrati, ovvero molecole di zucchero unite a formare lunghe catene polimeriche. I due carboidrati più importanti sono la cellulosa e l'emicellulosa. I lunghi polimeri di cellulosa costituiscono le fibre che danno alle piante la loro resistenza, mentre la lignina ha funzione di collante per mantenere unite queste fibre. L'emicellulosa ha il ruolo fondamentale di tenere associate cellulosa e lignina.

Altri costituenti presenti nelle biomasse in quantità variabili sono i cosiddetti estratti, composti a basso peso molecolare che possono essere separati attraverso solventi organici (terpeni, grassi, cere, fenoli), o con acqua calda (tannini e sali inorganici). Il materiale inorganico, presente come fase intimamente distribuita nel combustibile, comprende sali di Si, K, Na, S, Cl, P, Ca, Mg e Fe, che danno luogo al deposito delle ceneri. La tabella 1 mostra la variabilità estrema che presenta la struttura di alcune biomasse.

Come evidenziato nella tabella, spesso i tre costituenti principali arrivano a costituire il 90-95% (in peso) della biomassa e quindi è possibile descrivere il degrado termico del materiale come la sovrapposizione del degrado termico dei tre costituenti principali e normalizzando i risultati rispetto al contenuto di ceneri considerate inerti. Le ceneri costituiscono normalmente una piccola percentuale della biomassa complessiva ma possono arrivare al 20-25% come nel caso della pula di riso.

<b>Biomassa</b>	<b>Cellulosa</b>	<b>Emicellulosa</b>	<b>Lignina</b>	<b>Estratti</b>
<b>Gusci di Nocciola</b>	30.4	26.8	42.9	3.3
<b>Paglia</b>	39.4	28.8	18.6	
<b>Residui oliva</b>	23.6	24	48.4	9.4
<b>Legno di Betulla</b>	31.2	45.3	21.9	1.6
<b>Legno di Abete</b>	20.7	49.8	27	2.5
<b>Tutolo</b>	31	50.5	15	3.5
<b>Scarti del Tè</b>	19.9	30.2	40	9.9
<b>Gusci di Noce</b>	22.7	25.6	52.3	2.8
<b>Gusci di Mandorla</b>	28.9	50.7	20.4	2.5
<b>Girasoli</b>	34.6	48.4	17	2.7

*Tab 1. Composizione di alcune biomasse (%wt) [Demirbas, 1997]*

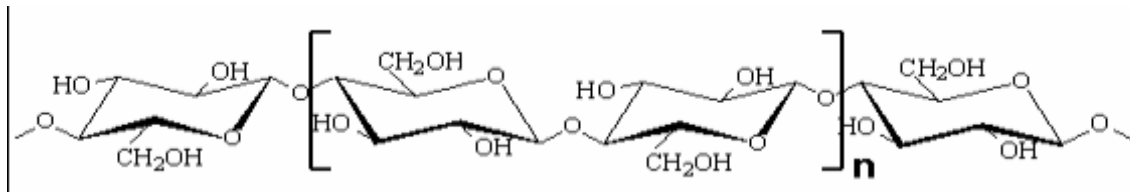
Sono stati proposti in letteratura semplici modelli cinetici ricavati a partire da dati sperimentali e in grado di caratterizzare la devolatizzazione dei tre costituenti principali delle biomasse. Tali modelli contengono quindi parametri cinetici globali ricavati da dati sperimentali di perdita ponderale di diverse biomasse e non sono quindi in grado di caratterizzare la composizione del gas e del tar rilasciati. E' importante definire in maniera accurata non solo la velocità di devolatizzazione ma anche le specie che ne derivano, in quanto sono potenzialmente dannose per l'ambiente e perché queste ultime molto spesso a controllare il tempo di ignizione della biomassa. Ciò è tanto più vero quanto più il processo di riscaldamento è lento, condizioni di pirolisi e gassificazione, mentre tale dettaglio risulta meno significativo nel caso di veloce innalzamento di temperatura. A seguito della devolatizzazione il solido secco è convertito in gas leggeri (LG) come H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, HCN, idrocarburi leggeri (LH), CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, tar (che è la porzione di gas caratterizzati da un alto peso molecolare che possono condensare a temperatura ambiente) e dal char, la rimanente parte solida ricca in carbonio. Risulta quindi chiaro che la conoscenza dei fenomeni che controllano il rilascio delle diverse specie chimiche consente di individuare le soluzioni che consentono di ridurre ad esempio la formazione di tar, la cui presenza può influire sulla qualità del gas di sintesi (miscela CO/H<sub>2</sub>) e ridurre la possibilità di impiego successivo (sintesi Fisher Tropsch, utilizzo in fuel cells ecc.).

Per poter definire il comportamento delle biomasse e del rifiuto durante il processo di volatilizzazione è importante caratterizzarne la composizione. Le biomasse nonostante la diversa composizione sono costituite principalmente da cellulosa, lignina e emicellulosa. Questi tre componenti sono considerati dal modello cinetico (trascurando al momento i possibili effetti di ceneri e estratti). La stima del contenuto di ciascun componente viene effettuata partendo dalla conoscenza del contenuto di C, H e O del combustibile vergine.

### 3.2 Principali componenti delle biomasse

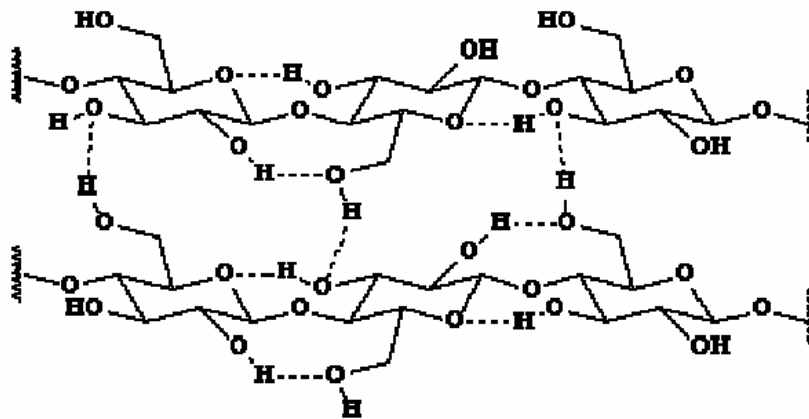
#### 3.2.1 Cellulosa

La cellulosa è un polisaccaride naturale che ha la formula generale  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , un peso molecolare medio di 300-500 u.m.a e un grado di polimerizzazione che può variare da 3000 fino a 10000 a seconda del vegetale. La cellulosa è insolubile in acqua, forma la struttura di sostegno di tutte le biomasse presenti sulla terra e costituisce approssimativamente il 50% del materiale della parete cellulare. Le molecole di cellulosa hanno come unità base un anello di  $\beta$ -D-glucopiranosio. Ogni anello è ruotato di  $180^\circ$  rispetto al successivo pertanto l'unità ripetitiva è formata da due anelli contigui uniti a mezzo di legami 1,4- $\beta$ -glicosidici, figura 1.



*Figura 1. Struttura della cellulosa*

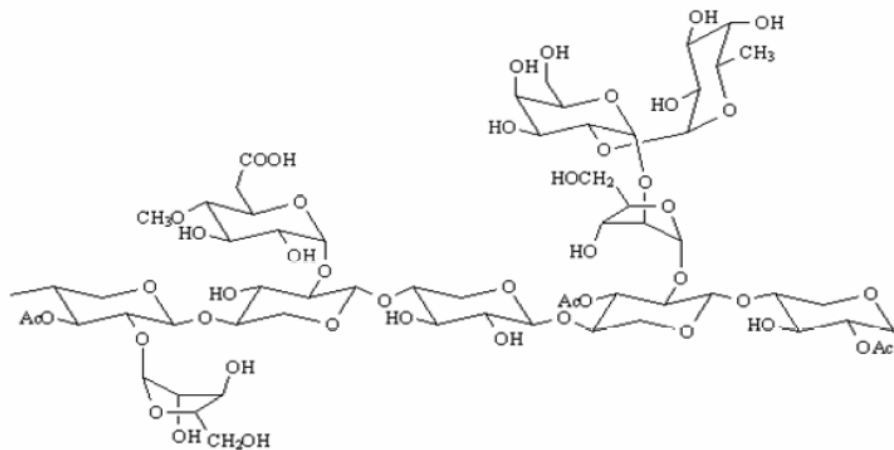
La struttura è molto stabile a causa degli anelli a sei atomi di carbonio, dell'assenza di doppi legami e della presenza di un sistema di ponti ad idrogeno interpolimerici:



*Figura 2. Formazione di ponti idrogeno fra le catene di cellulosa*

I ponti ad idrogeno sono formati da un atomo di H di un gruppo alcolico parzialmente legato ad un secondo atomo di ossigeno appartenente ad un polimero di una fibra parallela, figura 2. Queste proprietà rendono il polimero cellulosa più resistente agli attacchi chimici e termici e fa sì che si sviluppi in maniera più lineare, rendendolo così oltre che resistente, anche filabile. Per questo motivo la cellulosa risulta essere la materia prima fondamentale per le fibre naturali.

### 3.2.2 Emicellulosa



*Figura 3. Ramificazioni d di emicellulosa su una catena di cellulosa*

L'emicellulosa è formata da polisaccaridi complessi che si collocano in associazione con la cellulosa nella parete cellulare. A differenza della cellulosa, l'emicellulosa è solubile in soluzioni alcaline diluite. E' formata da strutture ramificate, figura 3, che variano notevolmente a seconda che la biomassa sia di tipo legnoso o erbaceo. L'emicellulosa non è formata da un'identica unità monometrica ripetuta, bensì da diversi zuccheri tra i quali alcuni a cinque atomi di carbonio (xylani), altri a sei (glucani, mannani, arabinani, acidi galatturonici). Le catene sono di solito formate da 50-200 unità monometriche fra le quali, in generale, la più abbondante è lo xylano.

### 3.2.3 Lignina

La lignina è una molecola naturale complessa costituita da diverse unità di fenilpropano. Dopo i polisaccaridi rappresenta la struttura organica più presente nei vegetali. La presenza relativa della lignina, se da una parte si può ritenere circa costante all'interno di una stessa specie, è considerevolmente variabile tra le diverse specie. Per esempio il legno delle gimnosperme (conifere) ha un contenuto di lignina che può passare dal 27% al 37%, mentre il legno delle angiosperme, mostra mediamente un contenuto che varia dal 16% al 29%. La lignina svolge diverse funzioni fondamentali per la vita del vegetale. Il principale compito svolto dalla lignina è quello di ridurre la permeabilità all'acqua intervenendo in tutti i processi di scambio di minerali, nutrienti e metabolici.

Inoltre, se la cellulosa fornisce la vera e propria resistenza meccanica caratteristica del legno, la lignina opera da riempitivo e da collante tra le cellule vegetali, fornendo resistenza alla compressione e agli urti. La lignina può considerarsi la molecola più complessa per quel che riguarda la struttura della biomassa. Non è infatti possibile dare una composizione precisa, anche se esistono diversi tentativi di fornire un modello di struttura media come nel caso della betulla in

figura 4.

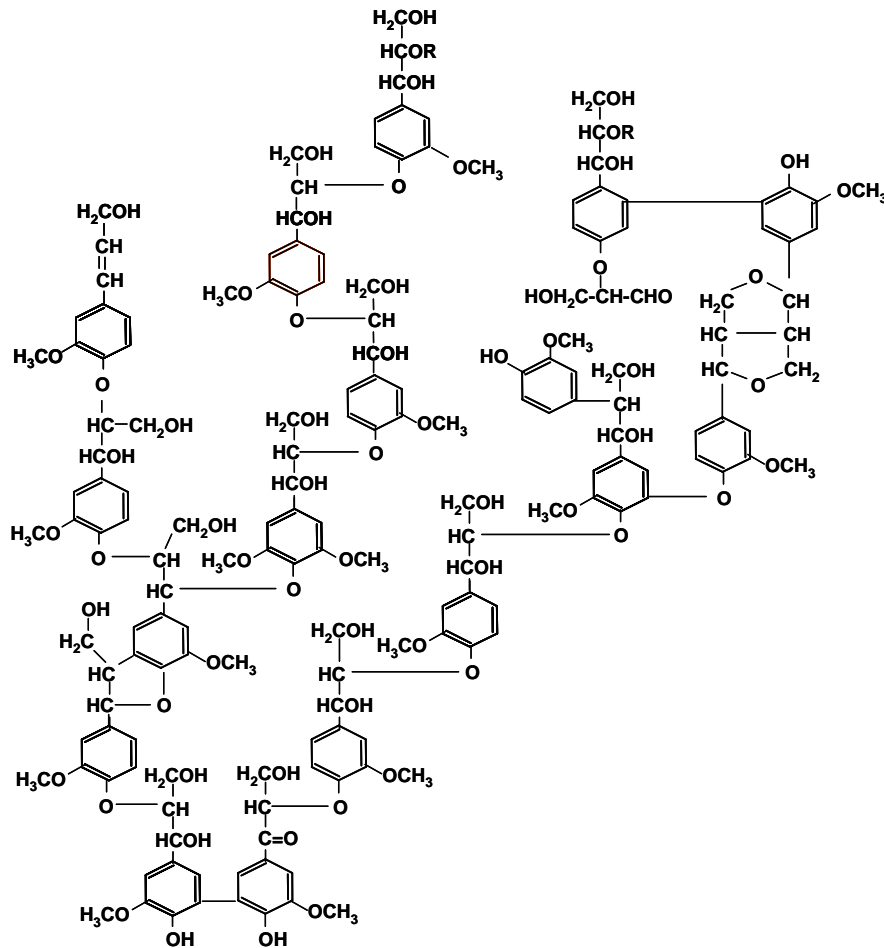


Figura 4. Tipica struttura di una lignina softwood

Dal momento che le unità monomeriche di lignina presentano nella maggior parte dei casi un insieme comune di nove carboni, sei nell'anello aromatico e tre nella parte alifatica, spesso i dati analitici riguardanti le diverse lignine sono espressi rispetto alla formula C<sub>9</sub>, come nel caso della *Picea abies* C<sub>9</sub>H<sub>8.3</sub>O<sub>2.7</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>0.97</sub>, o dell' *Eucalyptus regnans* C<sub>9</sub>H<sub>8.7</sub>O<sub>2.9</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>1.58</sub>. L'eterogeneità della lignina è ben riconoscibile per le diverse piante di diverse famiglie, ordini, generi e classi così come la struttura della lignina in una stessa specie può variare in base alla zona di provenienza ed alla età della pianta. Un esempio della variabilità di composizione elementare delle lignine è riportato in tabella 2

In genere la lignina differisce per il diverso contenuto relativo di monomeri presenti nella struttura. Si possono individuare due grandi gruppi di piante: le softwood e le hardwood. Tra le prime si identificano principalmente le gimnosperme. Le lignine di queste piante sono caratterizzate da una maggior abbondanza di alcol coniferilico, mentre le lignine di piante hardwood, angiosperme, sono



il prodotto di copolimerizzazione di alcol del siringolo, da cui dipende la maggior abbondanza di gruppi metossile (-OCH<sub>3</sub>) sull'anello aromatico. Il contenuto tipico di metossili in una hardwood è 1.20-1.52 gruppi metossile per unità di C<sub>9</sub>. La principale differenza tra le due classi di lignine, consiste nella maggior presenza di ossigeno nelle hardwood, il che è strettamente correlato alla maggiore abbondanza di gruppi metossili nella struttura. Ciò si traduce in una minore compattezza della struttura macromolecolare della hardwood rispetto alla softwood che è in grado di formare un numero superiore di legami intramolecolari.

LIGNINE SOFTWOOD	%C	%H	%O	%OCH <sub>3</sub>	Unità di massa C <sub>9</sub>
Picea abies	62.7	5.9	31.3	15.8	190.2
Picea mariana	63.7	6.3	29.4	15.4	185.8
Pinus sylvestris	64.0	6.1	29.8	15.7	185.9
Pinus ponderosa	62.5	6.0	29.9	15.0	187.1
Pseudotsuga menziessi	64.8	5.8	29.6	12.5	180.0
Thuja plicata	63.8	6.1	30.1	16.1	187.3
Tsuga heterophylla	63.4	6.3	29.8	15.7	187.3
Larix occidentalis	63.7	6.1	30.2	12.9	184.0
<b>LIGNINE HARDWOOD</b>					
Fagus sylvatica	60.3	6.3	33.4	21.4	207.1
Betulla verrucosa	58.5	6.5	34.0	21.5	211.9
Populus tremuloides	60.0	6.1	33.9	21.5	208.5
Acer macrophyllum	60.4	5.7	33.9	20.0	204.9
Liquidambar styraciflua	57.6	5.6	35.1	21.4	215.0
Eucalyptus regnans	59.2	6.3	33.6	22.9	212.5

Tabella 2. Analisi elementare di 14 diverse lignine

Osservando la struttura delle lignine, è possibile notare la predominanza del legame arilglicerolo- $\beta$ -aryl-etero detto anche  $\beta$ -O-4 (fig. 5).

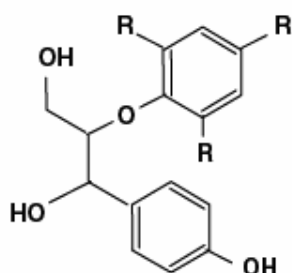


Figura 5. legame  $\beta$ -O-4

Questo legame è il principale per entrambe le classi di lignina, anche se maggiormente presente

nelle hardwood.

### 3.3 Combustione delle biomasse

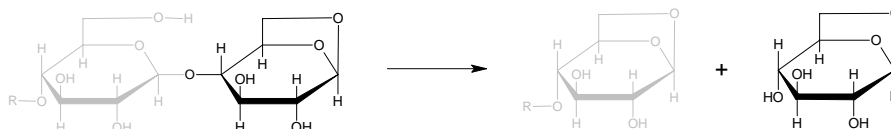
Come accennato il processo di volatilizzazione è il primo passo nel processo di combustione delle biomasse. Una particella di biomassa, riscaldata ad elevata temperatura, attiva un processo di reazioni, per lo più di tipo radicalico, che porta alla rottura di legami carbonio-carbonio o carbonio-ossigeno. Da queste reazioni pirolitiche si formano molecole più piccole che possono costituire la fase gassosa e il cosiddetto 'tar'. Per tar si intendono quelle specie idrocarburiche che, allo stato gassoso alla temperatura del processo, tendono a condensare e passare in fase liquida alla temperatura dell'ambiente circostante. I prodotti leggeri gassosi rilasciati, in presenza di ossigeno, si ossidano formando una tipica fiamma diffusiva. Contemporaneamente al rilascio di volatili, in fase solida (o meglio in quella fase solida/liquida detta metaplasto) si ha la formazione di composti aromatici sempre più policondensati e deidrogenati che portano alla progressiva formazione di char. Per meglio descrivere il processo di devolatilizzazione e pirolisi è più opportuno riferirsi all'evoluzione dei singoli costituenti della biomassa.

Coerentemente con gli scopi di questa attività verranno qui successivamente discussi i meccanismi di degrado dei tre costituenti principali delle biomasse, e saranno presentati i relativi schemi cinetici semplificati. Tali modelli cinetici, ricavati a partire da modelli dettagliati già discussi [Marongiu et al., 2005; Crippa et al., 2007], consentono di descrivere con buona accuratezza i prodotti risultanti dal degrado di biomasse; grazie alle loro limitate dimensioni potranno essere convenientemente introdotti in modelli di forni e di reattori di pirolisi e gasificazione di biomasse in cui saranno accoppiati alle reazioni in fase gas dei prodotti rilasciati.

#### 3.3.1. Pirolisi della cellulosa

La pirolisi della cellulosa è un processo in fase liquida che interessa la catena polimerica caratterizzato da reazioni sia di tipo molecolare che radicalico; è possibile cercare di individuare tre meccanismi principali di reazione a carico della struttura della cellulosa:

- un meccanismo che opera a bassa temperatura: la parziale formazione di legami C-O-C intermolecolari con seguente ramificazione laterale della catena di cellulosa iniziale
- un processo di depolimerizzazione molecolare (unzipping) con formazione di levoglucosano (LG). Tale reazione coinvolge un meccanismo a catena che parte dal gruppo terminale della catena di cellulosa:



Come chiaramente evidenziato da Suuberg et al. (1996), lo stadio limitante è la successiva evaporazione del tar prodotto dal degrado della cellulosa (principalmente levoglucosano) che ha una temperature di ebollizione di circa 260 °C. Inoltre, le resistenze diffusive al trasporto di materia nella matrice solida e nella fase fusa aumentano l'importanza relativa delle successive reazioni di degrado e di formazione di char [Radlein et al., 1991; Byrne et al., 1966].

- una serie di reazioni radicaliche di decomposizione della catena polimerica, con

conseguente disidratazione e rilascio di gas. A temperature superiori a 230 °C la pirolisi della cellulosa avviene anche attraverso un meccanismo di tipo radicalico che coinvolge reazioni di inizio che comportano la rottura di legami del tipo C-OH. Idrossiacetaldeide (HAA), gliossale (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>2</sub>O, CO e CO<sub>2</sub> sono formati attraverso reazioni di β-scissione con rottura di legami C-C della catena polimerica e successive reazioni di tipo radicalico. Sono state osservate quantità significative di 5-idrossimetil-furfurale (HMFU) nei prodotti di degrado. Il processo radicalico a catena è ulteriormente sostenuto da macro-radicali che sono coinvolti in reazioni di addizione sui doppi legami C=C, reazioni di cross-linking con progressiva formazione di char [Radlein et al., 1991; Byrne et al., 1966].

### **3.3.2. Pirolisi della emicellulosa**

L'emicellulosa (HECELL) è presente nelle pareti cellulari insieme alla cellulosa ed è costituita da una matrice di polisaccaridi. Mentre la cellulosa è cristallina, forte e resistente all'idrolisi, l'emicellulosa ha una struttura amorfa non regolare con minore resistenza. E' inoltre facilmente volatilizzata o idrolizzata da soluzioni acide o basiche diluite ma anche da enzimi come myraid hemicellulase.

Il processo di pirolisi dell'emicellulosa è, così come quello della cellulosa, un processo che avviene in fase liquida. Gli studi sul degrado termico di questa macromolecola sono assai scarsi. A causa di questa mancanza di informazioni il meccanismo di degrado è meno noto e molte ipotesi semplificative vengono generalmente introdotte.

Non è raro che autori proponendo modelli di degrado termico di biomasse abbiano, per comodità, considerato uguale il comportamento di emicellulosa e cellulosa, confondendole in una struttura generale detta "olocellulosa". Va però detto che il comportamento dell'emicellulosa sottoposta a pirolisi è differente da quello della cellulosa: da una parte il suo degrado termico comincia a temperature inferiori, dall'altro la perdita di peso complessiva risulta normalmente inferiore, ovvero è più propensa a formare una certa quantità di char.

A differenza della cellulosa, che contiene solo glucosio anidro, un altro problema che caratterizza lo studio dell'emicellulosa è la sua struttura.

In genere è presentata come un polimero misto di zuccheri pentosi, come lo xilosio, ed esosi come il mannosio. Lo xilosio è il monomero presente in quantità maggiori, ma gli acidi mannuronico e galatturonico sono presenti in quantità significative.

### **3.3.3. Pirolisi della lignina**

La lignina è una macromolecola frutto di successive poliaddizioni caratterizzata da una struttura difficilmente identificabile: non è infatti possibile ricondursi ad una struttura lineare come nel caso della cellulosa. A differenza della cellulosa non è quindi possibile identificare un meccanismo preferenziale e caratteristico di decomposizione termica, come l'unzipping.

Infatti le lignine sono sintetizzate a partire da tre monomeri dell'alcool idrossicinnamico che differiscono per il grado di metossilazione. I tre alcoli sono il p-cumarilico, il coniferilico e il sinapilico e hanno tutti la fenilalanina come precursore biosintetico.

Proprio questa difficoltà rende necessario inizialmente caratterizzare i costituenti essenziali della lignina.

### 3.3.3.1 Caratterizzazione della lignina e scelta degli pseudocomponenti

Come già mostrato, la struttura della lignina è di notevole complessità. Questo rende estremamente difficile la corretta descrizione del processo di pirolisi. In letteratura sono proposti alcuni possibili forme di classificazione: dalla più semplice analisi elementare della lignina, all'abbondanza di gruppi metossili legati alla struttura fino all'identificazione dell'abbondanza relativa delle diverse classi di legami presenti nella struttura.

Le lignine sono inoltre tipicamente classificate secondo due classi principali:

- lignine hardwood (*dicotyledonous angiosperm*), costituite principalmente da unità di guaiacile e siringile con tracce di unità p-idrossifeniliche
- lignine softwood (*gymnosperm*), costituite principalmente da unità di guaiacile e con piccole quantità di unità p-idrossifeniliche.

Per descrivere la struttura iniziale e la successiva volatilizzazione, si può ricorrere a pseudocomponenti rappresentativi dei gruppi funzionali caratteristici. E' chiaro che la struttura del legame  $\beta$ -O-4 è presente in tutti questi componenti. Ad esempio in figura 6 sono riportati tre pseudocomponenti, la cui combinazione può considerarsi rappresentativa dell'intera molecola di lignina.

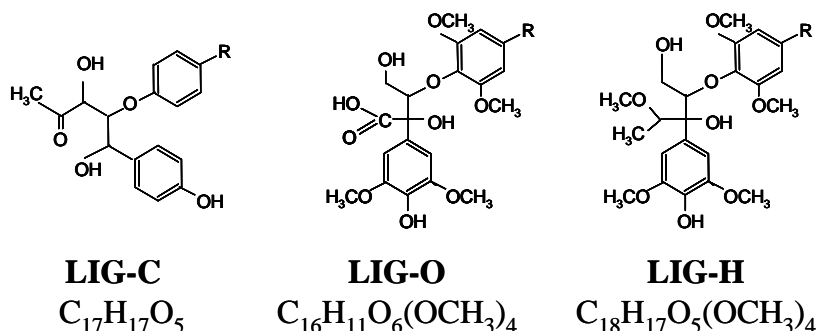


Fig. 6. Unità di riferimento caratterizzanti la struttura delle lignine.

Il prevalere di uno o dell'altro di questi pseudocomponenti è in grado di mettere in conto la variabilità di composizione elementare della lignina, sia essa di tipo 'hardwood' o di tipo 'softwood'. L'unità di riferimento LIG-C, senza gruppi metossili e con il maggior quantitativo di carbonio è rappresentativa della lignina softwood; LIG-O e LIG-H, più ricche in ossigeno e in idrogeno rispettivamente, contengono gruppi metossili e sono più rappresentative delle strutture della lignina hardwood. Questo composti di riferimento differiscono inoltre per i gruppi laterali alifatici e ossigenati legati alla struttura di base del  $\beta$ -O-4 che possono giustificare la presenza di strutture di lignine alifatiche e parzialmente ossigenate che non sono direttamente descritte dalla struttura  $\beta$ -O-4.

Per verificare e confermare la capacità di queste specie di riferimento di caratterizzare le lignine naturali, la tabella 3 riporta alcune lignine, la loro analisi elementare e e la composizione equivalente in termini dei tre componenti di riferimento, ottenuta semplicemente con una legge lineare basata sull'analisi elementare.

	C	H	O	LIG-C (mol)	LIG-H (mol)	LIG-O (mol)
<i>Pseudotsuga menziessi</i>	0.648	0.058	0.294	0.7447	0.1376	0.1177
<i>Picea sylvestris</i>	0.640	0.060	0.300	0.6372	0.2670	0.0958
<i>Thuja plicata</i>	0.638	0.061	0.301	0.5993	0.3296	0.0711
<i>Picea mariana</i>	0.637	0.063	0.300	0.5504	0.4494	0.0002
<i>Larix occidentalis</i>	0.637	0.061	0.302	0.5896	0.3329	0.0775
<i>Tsuga heterophylla</i>	0.634	0.063	0.303	0.5198	0.4609	0.0193
<i>Picea abies</i>	0.634	0.060	0.306	0.5794	0.2856	0.1350
<i>Arachis hypogaea</i>	0.631	0.0570	0.312	0.6075	0.1272	0.2653
<i>Metasequoia glyptostrobides</i>	0.629	0.059	0.312	0.5494	0.2442	0.2064
<i>Dalbergia melanoxylon</i>	0.627	0.058	0.315	0.5491	0.1934	0.2574
<i>Dalbergia granadillo</i>	0.625	0.060	0.315	0.4881	0.3149	0.1970
<i>Pinus ponderosa</i>	0.625	0.060	0.315	0.4881	0.3149	0.1970
<i>Millettia laurentii</i>	0.623	0.057	0.320	0.5288	0.1483	0.3229
<i>Azelia sp.</i>	0.623	0.056	0.321	0.5486	0.0926	0.3588
<i>Ttieghemella heckelii</i>	0.611	0.058	0.331	0.3797	0.2418	0.3785
<i>Manilcara sp.</i>	0.607	0.059	0.334	0.3106	0.3166	0.3728
<i>Enthandrophragma cylindricum</i>	0.606	0.058	0.336	0.3226	0.2581	0.4194
<i>Acer macrophyllum</i>	0.604	0.057	0.339	0.3228	0.2034	0.4738
<i>Fagus sylvatica</i>	0.603	0.063	0.334	0.1600	0.5959	0.2441
<i>Juglans regia L.</i>	0.604	0.059	0.337	0.2749	0.3274	0.3977
<i>Miscanthus sinensis</i>	0.602	0.058	0.340	0.2753	0.2716	0.4532
<i>Olea sp.</i>	0.601	0.059	0.340	0.2384	0.3384	0.4232
<i>Populus tremuloides</i>	0.600	0.061	0.339	0.1743	0.4737	0.3520
<i>Caesaeia paecox</i>	0.600	0.059	0.341	0.2260	0.3422	0.4318
<i>Prunus serotina</i>	0.597	0.059	0.344	0.1883	0.3536	0.4580
<i>Eucalyptus regnans</i>	0.592	0.063	0.345	0.0098	0.6522	0.3380
<i>Betula verrucosa</i>	0.585	0.065	0.350	0.	0.7298	0.2702
<i>Liriodendrum tulipifera</i>	0.584	0.058	0.358	0.0432	0.3378	0.6190
<i>Liquidambar styraciflua</i>	0.576	0.056	0.368	0.	0.2299	0.7701

Tabella 3- Analisi elementare (mol) di diverse lignine e composizione equivalente in termini di unità di riferimento o pseudo-componenti

### 3.4 Pirolisi di plastiche

Il crescente contenuto di materiale plastico all'interno dei rifiuti solidi richiede la determinazione dei meccanismi di degrado dei principali costituenti la plastica tipicamente presente nei materiali di scarto (PE, PP, PS, PVC, PCP, che costituiscono più dell'80% del rifiuto plastico). In letteratura sono stati proposti meccanismi semplificati di degrado dei principali costituenti le plastiche, la cui

funzione è rappresentare a livello globale l'effetto di uno schema di reazione che coinvolge un elevato numero di atti reattivi elementari. In molti di questi studi il degrado ponderale del materiale è tipicamente espresso grazie ad una legge di potenza:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \cdot (1 - \alpha)^n$$

dove  $\alpha$  è la conversione e  $n$  l'ordine di reazione, mentre  $k_0$  è il fattore pre-esponenziale e  $E_a$  l'energia di attivazione del processo. Tali parametri sono valutati sulla base di esperimenti di analisi termogravimetrica (TGA), sia in condizioni isoterme che dinamiche (non isoterme). La tabella 4 sintetizza i risultati principali di queste analisi, spesso ottenuti in condizioni sperimentali differenti in termini di condizioni di prova (range di temperatura, pressione e dinamica del processo). Per tale motivo è possibile osservare che gli ordini di reazione sono significativamente diversi e questo è dovuto tipicamente al diverso grado di conversione raggiunto nelle varie prove.

Per tale motivo anche il fattore pre-esponenziale ( $k_0$ ) che l'energia di attivazione ( $E_a$ ) risultano differenti. Complessivamente le velocità di reazione, pur ricavate grazie ad esperimenti in condizioni idealizzate in cui le resistenze diffusive al trasferimento di materia e calore sono minime, differiscono anche di diversi ordini di grandezza. Tali discrepanze sono imputabili a diversi aspetti, come la quantità totale di materiale plastico utilizzata per l'esperimento e la presenza o meno di additivi e di legami deboli nella struttura del materiale. Il peso molecolare medio del materiale oltre che le inevitabili incertezze di misura contribuiscono a giustificare ulteriormente la forte variabilità. E' però l'utilizzo (soprattutto su range di condizioni operative molto vasti) di un semplice modello "single- step" ad essere primariamente il responsabile di queste discrepanze (Westerhout et al 1997). Oakes e Richard (1949) hanno discusso un modello a due reazioni per il PE valide, rispettivamente, nel campo di basse e alte conversioni del materiale. La presenza di legami deboli è stata utilizzata da questi autori per giustificare la maggiore reattività iniziale del PE.

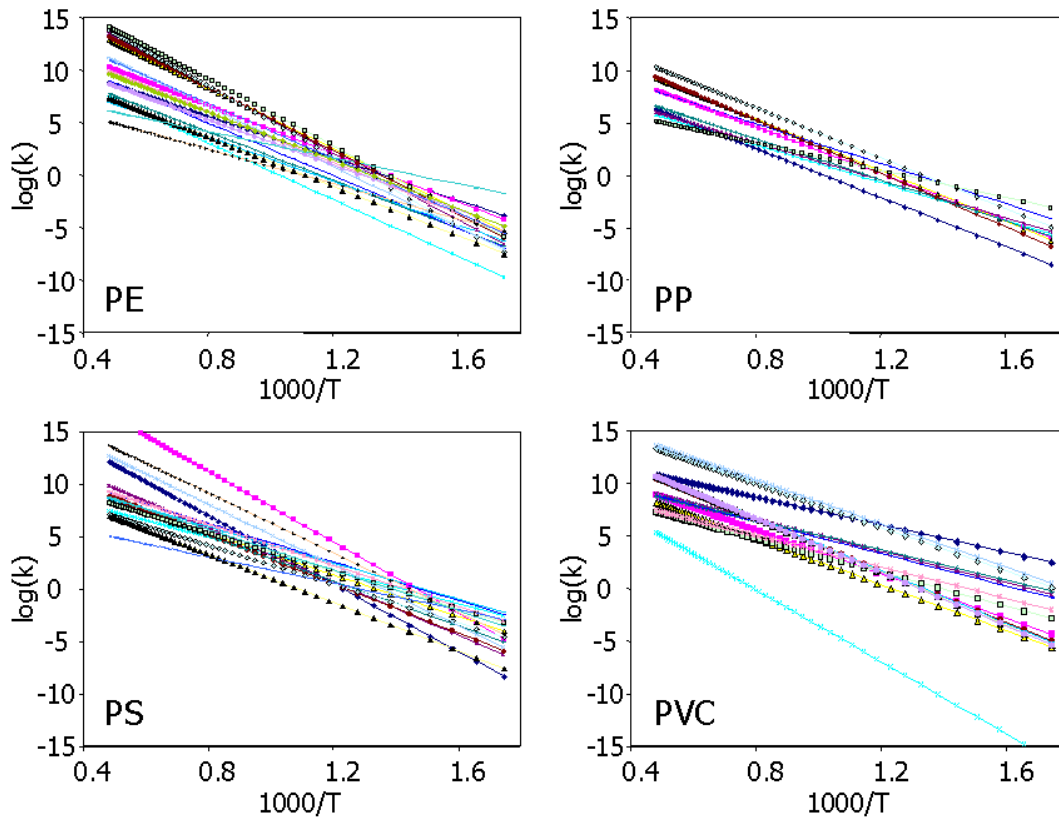


Fig. 7. Confronto fra le costanti di reazione ottenute utilizzando le espressioni provenienti da diversi autori (vedi tabella 4)

Polietilene				Polipropilene				Polistirene			
$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	n	$k_0$ (min <sup>-1</sup> )	Ref.	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	n	$k_0$ (min <sup>-1</sup> )	Ref.	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	n	$k_0$ (min <sup>-1</sup> )	Ref.
251-293			[22]	242.44			[34]	187	0		[35]
192	0	$1.0 \times 10^{13.6}$	[36]	246.62			[37]	209			[38]
220	0	$1.0 \times 10^{15.8}$	[36]	284			[39]	243	0 - 1		[40]
276	0	$1.0 \times 10^{19.8}$	[36]	209			[41]	205			[83,84]
276	0	$1.0 \times 10^{19.8}$	[35]	257			[42]	192	0.0		[43]
285	1		[40]	224	0.78	$8.6 \times 10^{11}$	[44]	251	1.0		[43]
268			[45]	258 - 230			[42]	243			[46]
285-301	1		[47]	213			[42]	310	1.1	$8.3 \times 10^{19}$	[44]
280	1		[43]	83 - 128			[48]	83	0		[49]
259	0.81	$7.2 \times 10^{13}$	[44]	99			[48]	90	1		[49]
274			[50]	213	1	$3.3 \times 10^{13}$	[51]	323	1	$5.0 \times 10^{24}$	[52]
304	1	$1.3 \times 10^{21}$	[53]	234	1	$1.4 \times 10^{15}$	[51]	188	0	$1.0 \times 10^{13.1}$	[36]

290	1	$3.1 \times 10^{20}$	[53]	251	1	$4.0 \times 10^{18}$	[54]	134	0	[46]
220	1	$1.9 \times 10^{13}$	[21]	285			[55]	100 -	1	[56]
								140		
241	1	$1.0 \times 10^{15}$	[21]	173.9	1	$1.2 \times 10^{10}$	[57]	190 -	1	[56]
								230		
201	1	$9.8 \times 10^{11}$	[21]	171.8	1	$2.0 \times 10^{10}$	[57]	152	1	$1.8 \times 10^{11}$ [58]
320	1	$7.1 \times 10^{21}$	[53]	247	1	$1.0 \times 10^{14.4}$	[59]	244	1	$9.0 \times 10^{15}$ [60]
303	1	$5.8 \times 10^{21}$	[53]	243	1		[61]	189 -	1	[62]
								440		
330 -	0-1		[63]	244	1	$3.2 \times 10^{15}$	[21]	219 -	1	$1.0 \times 10^{14.5}$ [64]
247								229		
163 -	0-1		[63]	188	1	$2.2 \times 10^{11}$	[21]	204	1	$3.3 \times 10^{13}$ [21]
230										
225	1	$9.9 \times 10^{12}$	[65]	144			[81,82]	92	1	[66]
281			[67]	183	0.90	$3.72 \times 10^{12}$	[68]	176	1	$3.6 \times 10^{13}$ [69]
275	1	$1.1 \times 10^{18}$	[70]	12.5	1.0	$4.80 \times 10^{-2}$	[71]	165	1	$6.1 \times 10^{12}$ [69]
233	0.74	$5.58 \times 10^{15}$	[68]	230	0.5	$1.20 \times 10^{16}$	[71]	177	0.75	$3.5 \times 10^{11}$ [72]
206	0.63	$7.20 \times 10^{13}$	[68]	125	0.40	$2.04 \times 10^8$	[73]	172	0.5	$3.00 \times 10^{12}$ [68]
159	1	$1.2 \times 10^9$	[70]					220	0.51	$3.00 \times 10^{12}$ [74]
250	0.65	$1.71 \times 10^{17}$	[73]					276	1.02	$3.67 \times 10^{19}$ [74]
120	1.40	$1.34 \times 10^9$	[73]					187	0.80	$8.58 \times 10^{13}$ [74]
220	0.60	$1.47 \times 10^{15}$	[73]					2.1	1.0	$1.20 \times 10^{-2}$ [71]
								272	0.5	$3.00 \times 10^{20}$ [71]
								120	1.60	$1.06 \times 10^8$ [73]
								185	0.76	$2.32 \times 10^{13}$ [73]
<b>Polivinilcloruro</b>										
126	1.5	$9 \times 10^{13}$	[68]	136.8	0.46	$1.65 \times 10^{12}$	[74]	243	1.55	$6.47 \times 10^{16}$ [75]
201	0	$9 \times 10^{13}$	[68]	146.5	1.54	$2.95 \times 10^{12}$	[74]	198	1.04	$3.57 \times 10^{18}$ [75]
209	1.5	$2.88 \times 10^{13}$	[68]	239.1	1.62	$4.70 \times 10^{16}$	[74]	143	1.15	$9.95 \times 10^{10}$ [75]
327	1.5	$3.36 \times 10^{13}$	[68]	200	0.98	$2.18 \times 10^{18}$	[75]	243	1.58	$5.77 \times 10^{16}$ [75]
143.5	0.54	$3.16 \times 10^{12}$	[33]	153	1.10	$1.26 \times 10^{11}$	[75]			
234.1	1.64	$2.23 \times 10^{16}$	[33]							

*Tabella 4. Parametri cinetici ottenuti per regressione di dati sperimentali proposti da diversi autori*

Simha et al. (1950) hanno proposto un modello semplificato di degrado termico del PE che coinvolge reazioni di inizio, propagazione e terminazione.

Anthony ha proposto un modello di pirolisi di PVC coinvolgente 5 pseudospecie e 5 reazioni in grado di descrivere la perdita ponderale nel range di condizioni operative investigate sperimentalmente (Anthony, 1950).

La difficoltà maggiore incontrata da questo tipo di approcci (che si basano su cinetiche globali di reazione anziché modelli dettagliati) è legata alla definizione di parametri cinetici apparenti che siano applicabili in un ampio range di condizioni operative sia in termini di temperatura, conversione e velocità di riscaldamento. Per tale motivo, infatti, le velocità di degrado ricavate sulla base di misure in condizioni isoterme differiscono dalle analoghe espressioni ricavate in prove dinamiche (Bockhorn et al 1998b). Una seconda limitazione di questo tipo di approcci risiede nell'impossibilità di prevedere la distribuzione dei prodotti rilasciati. Approcci alternativi prevedono lo studio degli aspetti di cinetica dettagliata di pirolisi in fase liquida per i principali costituenti le materie plastiche [Faravelli et al. (1999, 2001), Ranzi et al. (1997), Marongiu et al (2003)].



L'approccio può essere diversificato nei casi in cui siano presenti in maniera significativa reazioni di reticolazione che aumentano enormemente il numero di specie chimiche presenti nel sistema.

### **3.5 Conclusioni e sviluppi futuri**

Sono stati illustrati i meccanismi di pirolisi di biomasse e dei principali materiali polimerici, che, presenti in quantità rilevanti nei rifiuti, opportunamente miscelati rappresentano un naturale surrogato del rifiuto.

Per le biomasse l'analisi si è basata sulla definizione dei meccanismi cinetici coinvolti nel degrado dei costituenti principali (cellulosa, emicellulosa e lignina), in grado non solo di descrivere accuratamente il calo ponderale osservato sperimentalmente in misure termogravimetriche ma anche la formazione dei principali prodotti formati (gas, tar, char). Per quanto riguarda le lignine si è resa necessaria una trattazione più ampia, sulla base di tre componenti di riferimento utilizzati per caratterizzare l'elevata variabilità osservata nelle lignine di diversa provenienza. Analogamente a quanto fatto per le biomasse sono stati analizzati i modelli semplificati di degrado dei principali polimeri tipicamente presenti nei rifiuti (PE, PP, PS, PVC, PCP) che presentano diversità di comportamento sia in termini di macro-cinetica di degrado che in termini di prodotti formati, come ampiamente discusso precedentemente. L'analisi dei dati di letteratura ha mostrato come le cinetiche semplificate proposte da diversi autori non siano soddisfacenti. Gli sviluppi futuri dell'attività riguarderanno quindi la definizione di modelli semplificati di pirolisi dei polimeri e delle biomasse in grado di essere convenientemente introdotti nel modello di gasificatore di rifiuti.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Demirbas A., Fuel, 19:765, 1997
- [2] Velata e Crippa, tesi di laurea, Politecnico di Milano (2005)
- [3] A. Frassoldati, G. Migliavacca, T. Crippa, F. Velata, T. Faravelli, E. Ranzi, Detailed Kinetic Modeling of Thermal Degradation of Biomasses, XXIX Event of the Italian Section of the Combustion Institute, (2006). Pisa, 14-17 June 2006, p IX-2.
- [4] G. Migliavacca, E. Parodi, L. Bonfanti, T. Faravelli, E. Ranzi, Sustainable Development of Energy, Water, and Environment Systems, ed. Bogdan and Duic Afgan. p327-335, 2004.
- [5] Marongiu, A.; Crippa, T.; Velata, F.; Migliavacca, G.; Faravelli, T.; Ranzi, E. Combustion and Urban Areas, 28th Meeting of the Italian Section of the Combustion Institute 2005, I-5-1
- [6] Crippa, T., T. Faravelli, A. Frassoldati, G. Migliavacca, E. Ranzi, F. Velata, Detailed Kinetic Modeling of the Thermal Degradation of Lignins, submitted to Fuel, 2007
- [7] Suuberg, E.M., Milosavljevic, I., Vahur, O., Proceedings of The Combustion Institute:1515 (1996).
- [8] Bradburry, A.G.V., Sakai, Y., Shafizadeh, F., J. Appl. Polym. Sci., 23: 3271 (1979).
- [9] Capart, R., Khezami, L., Burnham, A.K., Thermochimica Acta, 417:78 (2004).
- [10] Kilzer, F.J., Broido, A., Pyrodynamics, 2:151 (1965).
- [11] Radlein, D., Piskorz, J., Scott, D.S.: J Anal App Pyrol, 19: 41 (1991).
- [12] Antal, M.J., Varhegyi, G.: Ind Eng Chem Res, 34: 703 (1995).
- [13] Antal, M.J., Varhegyi, G., Jakab, E.: Ind Eng Chem Res, 37: 1267 (1998).
- [14] Soares S., Camino G., Levchik S., Polym. Degrad. Stab., 62: 25 (1998).
- [15] Koufopoulos, A.C., Maschio G., Lucchesi A., Canad. J. Chem. Eng., 67:75 (1989).
- [16] Milosavljevic, I., Suuberg, E.M.: Ind Eng Chem Res, 34: 1081 (1995).
- [17] Hajallgol M.R., Howard, J.B., Longwell, J.P. and Peters, W.A., 1982. Product compositions and kinetics for rapid pyrolysis of cellulose. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 21, pp. 457-465
- [18] Banyasz, J.L., Li S., Lyons-Hart J.L., Shaker K.H., J Anal App Pyrol, 57: 223 (2001)
- [19] Williams P.T., Besler S., Renewable Energy 7 (3) 233-250 (1996)
- [20] Jakab E, Faix O, Till F, Székely T. J. Anal. Appl. Pyr. 1995; 35:167-179.
- [21] R.W.J. Westerhout, J. Waanders, J.A.M. Kuipers, W.P.M. Van Swaaij, Ind. Eng. Chem. Res., 1997. 36: p. 1955-1964.
- [22] W.G. Oakes, R.B. Richards, J.Chem.Soc. London, 1949. 619: p. 2929.
- [23] R. Simha, L.A. Wall, P.J. Blatz, J.Polym.Sci., 1950: p. 615-632.
- [24] G.M. Anthony, Polymer Degradation and Stability, 1999. 64: p. 353-357.
- [25] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, P. Jakobstroer, M. Kraus, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1998b. 49: p. 97-106.
- [26] T. Faravelli, M. Pincioli, F. Pisano, G. Bozzano, M. Dente, E. Ranzi, J.App.Polym.Sci., 2001. 60: p. 103-121.
- [27] T. Faravelli, G. Bozzano, C. Scassa, M. Perego, S. Fabini, E. Ranzi, M. Dente, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1999. 52: p. 87-103.
- [28] E. Ranzi, M. Dente, T. Faravelli, G. Bozzano, S. Fabini, R. Nava, V. Cozzani, L. Tognotti, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 1997. 305: p. 40-41.
- [29] A. Marongiu, T. Faravelli, G. Bozzano, M. Dente, E. Ranzi, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2003. In Press.
- [30] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, The Twenty-Seventh International Symposium on Combustion, University of Colorado, Boulder, 1998.

- [31] U. Hornung, Bestimmung der Vergasungskinetik von Kunststoffen mi Hilfe eines isotherm betriebenen Kreislaufreaktors. 1997.
- [32] D.L. Gardner, I.C. McNeill, *European Polymer Journal*, 1971a. 7: p. 569.
- [33] R. Knumann, H. Bockhorn, *Combustion Science and Technology*, 1994. 101: p. 285-299.
- [34] S.L. Madorsky, S. Straus, *J.Res.Nat.Bur.Stand.*, 1954. 53: p. 361.
- [35] H.H.G. Jellinek, *J.Polym.Sci.*, 1949. 4: p. 13.
- [36] H.H.G. Jellinek, *J.Polym.Sci.*, 1950. 4: p. 378-379.
- [37] L.A. Wall, S. Straus, *J.Polym.Sci.*, 1960. 44: p. 1960.
- [38] A. Atherton, *J.Polym.Sci.*, 1950. 5: p. 378.
- [39] T.E. Davies, R.L. Tobias, E.B. Deterli, *J.Polym.Sci.*, 1962. 56: p. 485.
- [40] S.L. Madorsky, *J.Polym.Sci.*, 1952. 2: p. 133.
- [41] N. Grassie, W. Leeming, *European Polymer Journal*, 1975. 11: p. 819.
- [42] B. Dickens, *J.Polym.Sci.*, 1982. 20: p. 1169.
- [43] D.A. Anderson, E.S. Freeman, *J.Polym.Sci.*, 1961. 54: p. 253.
- [44] H. Bockhorn, R. Knumann, *VDI Ber.*, 1993. 1090: p. 423-430.
- [45] R. Inoue, S. Ouchi, S. Yasuhira, *Chem.High.Polym.Jpn.*, 1956. 13: p. 38.
- [46] K. Kishore, V.R. Pai Verneker, M.N.R. Nair, *J.App.Polym.Sci.*, 1976. 20: p. 2355.
- [47] L.A. Wall, S.L. Madorsky, D.W. Brown, S. Straus, R. Simha, *J.Am.Chem.Soc.*, 1954. 76: p. 3430.
- [48] M. Gambiroza-Jukic, R. Cunko, *Acta Polym.*, 1992. 43: p. 258-260.
- [49] C.N. Cascaval, *Macromol. Chem.*, 1970. 131: p. 55-62.
- [50] B. Dickens, *J.Polym.Sci.*, 1982(20): p. 1065.
- [51] J.K.Y. Kiang, P.C. Uden, J.C.W. Chien, *Polymer Degradation and Stability*, 1980. 2: p. 113.
- [52] R.M. Fuoss, I.O. Salyer, H.S. Wilson, *J.Polym.Sci.*, 1964. 2(A): p. 3147.
- [53] S.R. Urzendowski, A.H. Gienther, *J.Thermal Analysis*, 1971. 3: p. 379-395.
- [54] K. Murata, T. Makino, Mitsui Zosen Giho, *Nippon Kagadu Kaishi*, 1975. 90: p. 62.
- [55] K. Saitoh, H. Nishizaki, *Hokkaido Kogyo Kaihatsu Shikensho Hokoku*, 1977. 30: p. 15.
- [56] B.V. Kokta, J.L. Valade, W.N. Martin, *J.App.Polym.Sci.*, 1973. 17: p. 1-19.
- [57] T. Sawaguchi, K. Suzuki, T. Kuroki, T. Ikemura, *Ind. Eng. Chem. Process D. Dev*, 1981. 26: p. 1267-1274.
- [58] T. Kuroki, T. Ikemura, T. Ogawa, Y. Sekiguchi, *Polymer*, 1982. 23: p. 1091-1094.
- [59] S. Straus, J. Wall, *J.Res.Nat.Bur.Stand.*, 1961. 65(A).
- [60] S.L. Madorsky, S.L. Rates, *J.Polym.Sci.*, 1953. 11((5)): p. 491-506.
- [61] D.E. Stuetz, A.H. Diedwardo, F. Zitomer, B. Barnes, *J.Polym.Sci.*, 1975. 13: p. 585-621.
- [62] S.L. Malhotra, J. Hesse, L.-P. Blanchard, *Polymer*, 1975. 16: p. 81-93.
- [63] M. Mucha, *J.Polym.Sci.*, 1976. Symp. 7: p. 25-31.
- [64] Y. Mehmet, R.S. Roche, *J.App.Polym.Sci.*, 1976. 20: p. 1955-1965.
- [65] T. Sawaguchi, T. Inami, T. Kuroki, T. Ikemura, *Ind. Eng. Chem. Process D. Dev*, 1990. 19: p. 174-179.
- [66] J.J.R. Mertens, E. Jacobs, A. Callaerts, A. Buekens, *Macromol. Chem., Rapid. Commun.*, 1982. 3: p. 349-356.
- [67] J. Rychly, L. Rychla, *Journal of Thermal Analysis*, 1989. 35: p. 77-90.
- [68] Wu C-H, Chang C-Y, Hor J-L, *Waste Management*, 1993. 13: p. 221.
- [69] T.H. Risby, J.A. Yergey, J.J. Scocca, *Anal.Chem.*, 1982. 54: p. 2228-2233.
- [70] W. Klose, *Technischen Univeristat Berlin*, 1972. Berlin.

- [71] C. Vovelle, H. Melloteè, *European Polymer Journal*, 1983. 19: p. 387.
- [72] A. Sato, K. Kaneko, J. *Energy Heat Mass Transfert*, 1983. 5((4)): p. 323-338.
- [73] R. Miranda, J. Yang, C. Roy, C. Vasile, *Polymer Degradation and Stability*, 2001. 72: p. 469-491.
- [74] A. Marcilla, M. Beltran, *Polymer Degradation and Stability*, 1995. 48: p. 219.
- [75] R. Miranda, H. Pakdel, C. Roy, H. Darmstadt, C. Vasile, *Polymer Degradation and Stability*, 1999. 66: p. 107-125.
- [76] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1999. 50: p. 77-101.
- [77] G. Montaudo, C. Puglisi, *Polymer Degradation and Stability*, 1991. 33: p. 229-262.
- [78] M.J.P. Slapak, J.M.N. Van Kasteren, A.A.H. Drinkenburg, *Computational and Theoretical Polymer Science*, 1999. 10: p. 481-489.
- [79] V.P. Gupta, L.E. St. Pierre, *Journal of Polymer Science*, 1970. 8(A-1): p. 37-48.
- [80] Shibai Ma, Jun Lu, Jinsheng Gao, *Energy & Fuels*, 2002. 16: p. 338-342.
- [81] M. Day, J.D. Cooney, J.L. Fox, *J. Thermal Analysis*, 1994. 42: p. 397.
- [82] M. Day, J.D. Cooney, C. Klein, *J. Thermal Analysis*, 1993. 40: p. 669.
- [83] G.G. Cameron, G.P. Kerr, *European Polymer Journal*, 1968. 4: p. 709.
- [84] G.G. Cameron, G.P. Kerr, *European Polymer Journal*, 1970. 6: p. 423.