



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
FIRENZE

**Scuola di  
Scienze Matematiche  
Fisiche e Naturali**

Corso di Laurea in Chimica  
Curriculum Scienze Chimiche

# ***Pirolisi di HDPE e LDPE e caratterizzazione dei prodotti di pirolisi.***

## **HDPE and LDPE pyrolysis and characterization of pyrolysis products.**

**Relatore**  
Marco Frediani

**Correlatore**  
Luca Rosi

**Candidato**  
Stefano Bonacchi

Anno Accademico 2016/2017

# Ringraziamenti

Ringrazio il Prof. Marco Frediani per avermi fatto da relatore e Luca Rosi per avermi fatto da correlatore e per la loro cortesia e disponibilità durante e dopo il periodo del tirocinio.

Ringrazio specialmente Mattia e Damiano per l'aiuto in laboratorio e con la tesi.

Ringrazio i miei amici Tommaso Perilli e Silvano Livi per tutto quello che hanno fatto per me.

Ringrazio inoltre gli altri miei amici e la mia famiglia per l'amore, l'aiuto e la comprensione che mi hanno offerto e senza di cui io non sarei chi sono.

Stefano



# Indice

<b>Indice</b> .....	- 4 -
<b>Scopo della Tesi</b> .....	- 6 -
<b>1-Introduzione</b> .....	- 8 -
<b>1.1-Polimeri e Pirolisi</b> .....	- 8 -
<b>1.1.1- I Polimeri</b> .....	- 8 -
<b>1.1.2- Polietilene, HDPE, LLDPE e LDPE</b> .....	- 9 -
<b>1.1.3- La Pirolisi</b> .....	- 10 -
<b>1.2- La pirolisi a Microonde</b> .....	- 13 -
<b>1.2.1-Breve descrizione e funzionamento di un forno a microonde</b> .....	- 13 -
<b>1.2.2- Impianti di Pirolisi a Microonde</b> .....	- 14 -
<b>1.2.3- La MAP del PE</b> .....	- 15 -
<b>1.3- Metodi di analisi del Pirolizzato</b> .....	- 16 -
<b>2-Parte sperimentale</b> .....	- 18 -
<b>2.1-Reagenti</b> .....	- 18 -
<b>2.2-Metodi e strumenti</b> .....	- 18 -
<b>2.2.1-Densità e viscosità</b> .....	- 18 -
<b>2.2.2-Analisi GCMS</b> .....	- 19 -
<b>2.2.3-Analisi FT-IR</b> .....	- 21 -
<b>2.2.4-Analisi <sup>1</sup>HNMR</b> .....	- 21 -
<b>2.2.5-Analisi Elementare</b> .....	- 21 -
<b>2.2.6-Analisi UV-VIS</b> .....	- 21 -
<b>2.3-Impianto usato per la Pirolisi</b> .....	- 21 -
<b>2.2-Dettagli sperimentali</b> .....	- 23 -
<b>3-Dati e calcoli</b> .....	- 25 -
<b>3.1-Discussione del metodo di quantificazione usato nelle analisi GCMS</b> .....	- 25 -
<b>3.2- Pirolisi</b> .....	- 27 -
<b>3.3- Caratterizzazione della frazione Liquida</b> .....	- 27 -
<b>3.3.1-Analisi CHN</b> .....	- 27 -
<b>3.3.2-Proprietà fisiche dei liquidi</b> .....	- 27 -
<b>3.3.3-Analisi GCMS sulla frazione liquida</b> .....	- 28 -
<b>3.3.4-Analisi <sup>1</sup>HNMR</b> .....	- 42 -
<b>3.3.5-Analisi UV-VIS</b> .....	- 44 -
<b>3.4- Caratterizzazione della frazione solida</b> .....	- 46 -
<b>3.4.1-Analisi Elementare</b> .....	- 46 -
<b>3.4.2-Analisi GCMS sull'estratto dal carbone di pirolisi</b> .....	- 47 -
<b>3.4.3-Analisi FT-IR</b> .....	- 50 -

<b>4-Conclusione .....</b>	<b>- 53 -</b>
<b>Bibliografia .....</b>	<b>- 54 -</b>

## Scopo della Tesi

Vista la dipendenza della società dalle poliolefine e dai combustibili fossili, la non biodegradabilità delle prime e la limitata disponibilità degli ultimi, un processo pirolitico che produca combustibili a partire da plastiche di scarto risulta vantaggioso al fine di realizzare una economia circolare. Attraverso la pirolisi risulta infatti possibile valorizzare materiali che altrimenti sarebbero destinati a discariche o inceneritori, producendo, a partire da polimeri a fine ciclo, varie sostanze di importanza economica, come, gas combustibile, diesel, kerosene, benzene o toluene.

Grazie a ciò, la pirolisi permette di dare un valore al rifiuto rispetto ai costi per la gestione in discarica e di non produrre gas di scarico tossici o quanto meno nocivi per l'ambiente (ad es. il diossido di carbonio) come invece può avvenire con l'uso di un inceneritore.

Tuttavia uno svantaggio inerente nella pirolisi risulta sicuramente essere il fatto che le varie molecole prodotte sono difficilmente isolabili, e che l'isolamento di ogni singola molecola presente nel pirolizzato risulti quindi un processo costoso che riduce la competitività sul mercato dei prodotti stessi.

La Pirolisi a microonde nello specifico risulta economicamente più vantaggiosa di quella classica per molteplici motivi, essendo più efficiente nel riscaldamento del prodotto rispetto ad una pirolisi termica tradizionale.

Questo elaborato si prefigge l'obiettivo di analizzare la pirolisi a microonde di un campione di LDPE vergine e di HDPE esausto, caratterizzando le varie sostanze prodotte utilizzando vari metodi analitici e quindi di determinare quali frazioni di interesse commerciale possano essere ottenute dalla pirolisi di tali sostanze alle condizioni in cui la pirolisi è stata effettuata.

L'elaborato si prefigge inoltre lo scopo di valutare se il metodo analitico semi-quantitativo basato su GC-FID elaborato da Undri et al.<sup>1</sup> e successivamente esteso alla GC-MS da Bartoli et al.<sup>4</sup> per la pirolisi di biomasse risulti applicabile a pirolisi di materiale plastico o se sia necessario apportarvi delle modifiche.

Verranno poi anche discussi i risultati ottenuti nella caratterizzazione del pirolizzato con altri metodi analitici quali NMR, FT-IR e spettroscopia UV-VIS.



# 1-Introduzione

## 1.1-Polimeri e Pirolisi

### 1.1.1- I Polimeri

Nella società moderna, la plastica ha cambiato completamente il nostro modo di vivere rispetto a 100 anni fa, infatti gran parte degli oggetti che possediamo sono interamente o in parte fatti di una o più materie plastiche. Come conseguenza, negli anni, la produzione di polimeri è andata costantemente aumentando, seguendo la domanda del mercato, al punto che, dalla fine degli anni '80 la produzione di polimeri ha superato quella dell'acciaio se espressa in volume.<sup>2</sup> Vista la grande quantità di polimeri prodotti, è divenuto necessario gestire il loro smaltimento e possibilmente il loro riciclo oltre che la loro produzione. La pirolisi, come avremo modo di approfondire in seguito, si pone come un modo interessante di gestire polimeri al termine del loro ciclo di utilizzazione.

In breve, un polimero è una molecola costituita da una sequenza di unità più semplici che si ripetono (unità strutturale), caratterizzata da un elevato peso molecolare (>10000 Dalton). Vi sono sia polimeri naturali, che artificiali (ottenuti a partire da polimeri naturali) che di sintesi (prodotti a partire da monomeri in laboratorio o nell'industria), questi ultimi costituiscono la categoria maggiormente prodotta a livello industriale. Nello specifico, in Tabella 1.1, sono riportati i principali polimeri prodotti nel 2014 in Europa.

Plastica	Produzione europea 2014	
	In peso (10 <sup>9</sup> Kg)	%
Polipropilene(PP)	9,2	19,7
Polietilene bassa densità (LLDPE-LDPE)	8,2	17,7
Polietilene alta densità (HDPE)	5,8	12,1
Polivinilcloruro (PVC)	4,9	10,3
Poliuretano (PUR)	3,6	7,5
Polistirene (PS)	3,3	7
Polietilene tereftalato (PET)	3,3	7
Altre plastiche	9,4	19,7

**Tab. 1.1**

Dai dati riportati in tabella 1.1 risulta evidente come la maggior parte della produzione europea di polimeri sia costituita da vari tipi di Polietilene<sup>3</sup> (da qui in poi abbreviato in PE), e pertanto vari tipi di polietilene sono stati scelti come campioni da pirolizzare in questa tesi. Nel paragrafo seguente saranno esposte alcune caratteristiche di vari tipi di PE.

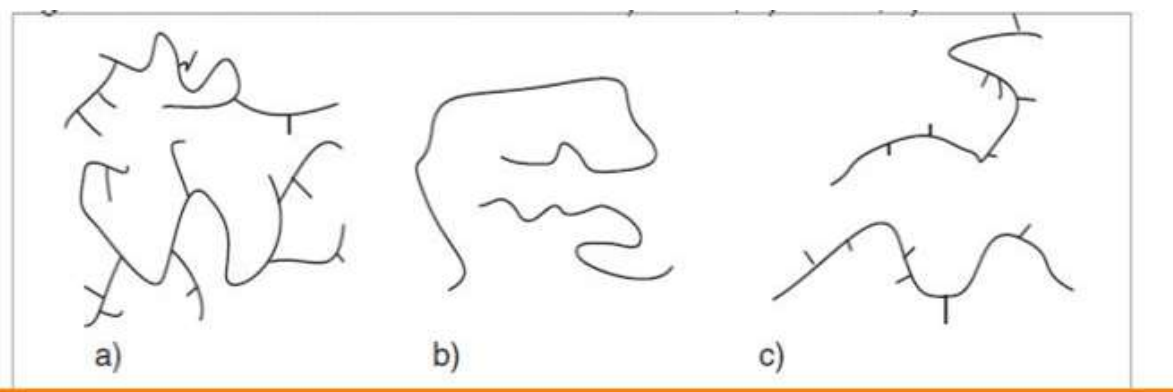


### 1.1.2- Polietilene, HDPE, LLDPE e LDPE

Come già detto, il PE risulta essere il polimero maggiormente prodotto in Europa, ne esistono diversi tipi e ciascuno presenta caratteristiche fisiche diverse e differenti collocazioni di mercato.

I vari tipi di PE sono: PE ad Alta densità (HDPE), che viene solitamente usato per giocattoli, tubature, bottiglie del latte e contenitori per alimenti in generale, il PE lineare a bassa densità (LLDPE) e il polietilene a bassa densità (LDPE) che vengono usati principalmente per la produzione di film e pertanto per realizzare borse per fare acquisti, film per la conservazione di prodotti alimentari o in agricoltura.<sup>3</sup>

Dato che tali polimeri hanno strutture molecolari e proprietà fisiche diverse sono usati per scopi fondamentalmente molto diversi. In figura 1 è riportata una schematizzazione molto semplice delle strutture di ciascuno dei polimeri menzionati sopra.



**Fig. 1.1** Struttura schematica del PE. a) LDPE; b) HDPE; c) LLDPE.

Tali differenze nella struttura delle catene polimeriche sono dovute al modo in cui i polimeri in questione vengono sintetizzati, ad esempio l' LDPE viene prodotto per polimerizzazione radicalica ad alta pressione dell'etilene, il processo porta alla formazione spontanea di ramificazioni nella catena, cosa che invece non si verifica affatto quando si sintetizza l'HDPE in quando si effettua una polimerizzazione con catalizzatore di Ziegler-Natta che permette di ridurre al minimo il tipo e la posizione delle ramificazioni nel polimero. Polimerizzando etilene in presenza di altri alcheni ed utilizzando un catalizzatore Ziegler Natta si ottiene un polimero che presenta delle ramificazioni: LLDPE. LLDPE e LDPE risultano essere trasparenti e piuttosto flessibili e nella forma in cui vedono il loro maggior utilizzo, ovvero come film, hanno un colore bianco appena percepibile, l'HDPE invece si presenta come un prodotto più rigido e resistente alle sollecitazioni meccaniche, è di un colore opaco e biancastro e anche in forma di film non è trasparente.

Le proprietà del PE, come la cristallinità o la densità possono essere gestite tramite le condizioni di polimerizzazione, anche se alcune reazioni di post polimerizzazione sono utilizzate per modificare proprietà fisiche quali durezza, rigidità e resistenza agli urti.<sup>5</sup>

In Fig. 2 è riportato un esempio di grani di LDPE vergine usati per la pirolisi in questo elaborato, è possibile notare come i grani siano trasparenti e abbiano un leggerissimo colore bianco, cosa già detta per il prodotto in forma di film.



Fig. 1.2

Le proprietà meccaniche dei Polietileni sono riassunte nella Tabella 1.2.

Proprietà	LLDPE	LDPE	HDPE
Densità (Kg/m <sup>3</sup> )	922	924,3	961
Cristallinità (%)	40	40	67
T Fusione (K)	395	383	404
Peso Molecolare Medio ponderale	158100	200000	136300
Peso Molecolare Medio numerico	35800	44200	18400
Tensione alla rottura (MPa)	25,3	12	21,1
Allungamento % alla rottura	811	653	906

Tab. 1.2<sup>6</sup>

Dai dati riportati in tabella 1.2 risulta che l'LLDPE sia preferito all'LDPE per via delle sue superiori proprietà fisiche, sebbene entrambi usati come film,.

### 1.1.3- La Pirolisi

In considerazione del fatto che la nostra società è dipendente dal petrolio e dai suoi derivati per

produrre plastiche, e visto che esso non è una risorsa rinnovabile<sup>7</sup>, ed anzi, è in via di esaurimento<sup>8</sup>, lo smaltimento delle plastiche a fine ciclo al fine di recuperare i composti chimici utilizzati per la loro produzione, si rivela quindi una problematica di primaria importanza.

Le plastiche di uso più comune (PP, PE, PVC) sono sintetizzate a partire da derivati del petrolio, e la loro vita utile termina nella maggior parte dei prodotti entro 1 anno dalla loro produzione<sup>9</sup>, come ad esempio quelli utilizzati per imballaggi, sacchetti e contenitori usa e getta. Questi utilizzi pongono una importante questione da risolvere sullo smaltimento dei rifiuti costituiti da tali polimeri esausti.

Lo smaltimento di questi rifiuti plastici può essere realizzato in 3 modi: Riciclo, Incenerimento con recupero di energia o invio in discarica controllata<sup>10</sup>. L'incenerimento dei rifiuti in plastica è poco vantaggioso poiché, anche se permette di generare energia elettrica produce sostanze inquinanti. L'invio in discarica è una soluzione molto comune, specialmente per PE e PP, ma non è ecocompatibile a causa della non biodegradabilità delle poliolefine e della loro bassa densità che comporta un rapido riempimento dei luoghi adibiti a discarica<sup>11</sup>, il riciclo è quindi la soluzione economicamente ed ecologicamente più promettente al problema dello smaltimento dei rifiuti plastici<sup>12</sup>.

La pirolisi si presenta come una interessante tecnica di riciclo di polimeri arrivati alla fine della loro vita utile<sup>13</sup>.

Questo perché un polimero, non sempre può essere riciclato per produrre un nuovo prodotto finito, ad esempio, i così detti polimeri termoindurenti, come resine epossidiche e gomme vulcanizzate, presentano ampie reticolazioni che collegano le varie catene polimeriche e non sono in grado di essere fusi e stampati in una nuova forma, ma se scaldati carbonizzano.

Anche i polimeri termoplastici, che quando scaldati fondono e il cui fuso può essere colato in stampi per produrre nuovi prodotti finiti, non possono essere riciclati infinitamente.

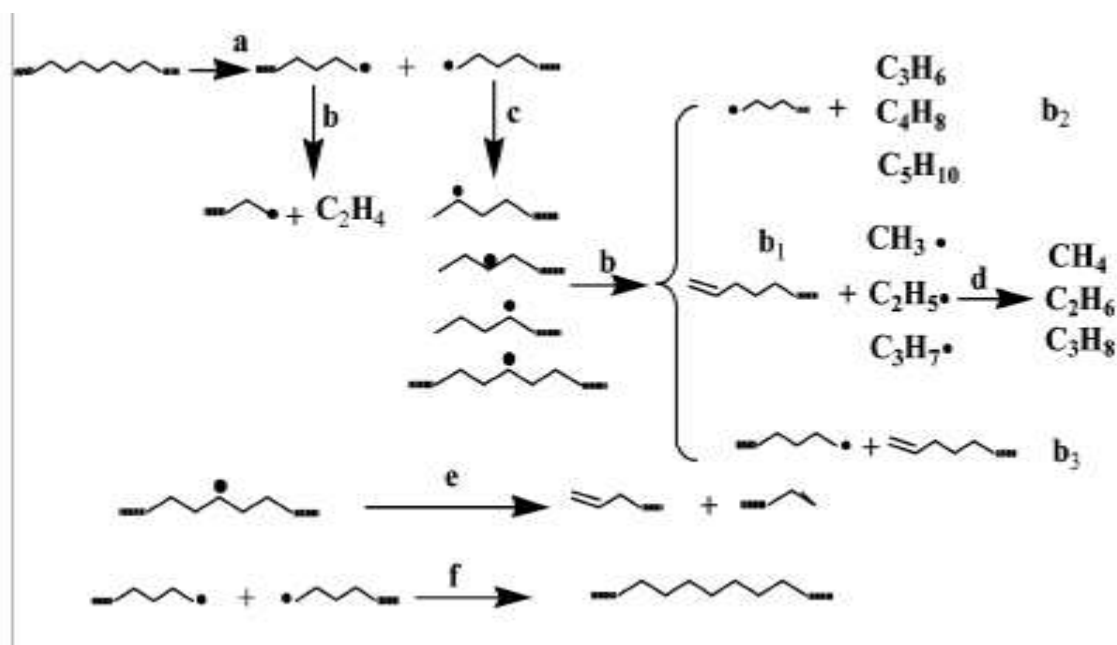
Infatti, ad ogni riscaldamento il polimero perde una parte delle proprie caratteristiche per degradazione termica, (circa il 20 %) ed inoltre nel fuso si accumulano sempre più impurità, in parte dovute anche agli additivi inseriti nella plastica per migliorarne le prestazioni commerciali, a causa di questi inconvenienti il prodotto ha prestazioni sempre più scadenti in quanto le sue caratteristiche fisiche peggiorano<sup>13</sup>.

La Pirolisi si presenta come una intelligente soluzione al problema di smaltimento delle materie plastiche, perché essendo assimilabile ad un cracking termico, porta alla rottura dei legami del polimero di partenza, con conseguente formazione di sostanze più semplici, che possono essere il monomero da cui il polimero è stato sintetizzato o anche altre sostanze di interesse industriale, come ad esempio frazioni di paraffine da cui si ricavano benzina, kerosene e carburante diesel, idrocarburi aromatici, oli lubrificanti e cere, come nel caso della pirolisi del PE<sup>14</sup>.

Si possono distinguere due stadi di pirolisi, una pirolisi primaria e una secondaria<sup>15</sup>. La pirolisi primaria è la devolatizzazione del materiale da pirolizzare (Deidratazione, Decarbossilazione e Deidrogenazione) con conseguente diminuzione di massa del reagente, ma il mantenimento, da parte di questo, di un peso molecolare elevato. La pirolisi secondaria invece è un vero e proprio cracking termico (o catalitico) e porta alla conversione totale del prodotto residuo della pirolisi primaria, in sostanze di più basso peso molecolare e in genere di maggiore interesse commerciale<sup>16</sup>.

Importante per un'applicazione commerciale della pirolisi è valutare il tipo e la quantità di prodotti di reazione che possono variare fortemente in base alle condizioni di reazione (tempo di reazione, Pressione, Temperatura, massa del reagente). Si distinguono in base alla durata del processo: pirolisi flash, veloci e lente.

In figura 1.3 è illustrato genericamente il processo di pirolisi del PE, che sarà esplorato in maggiore dettaglio in uno dei prossimi paragrafi.



**Fig. 1.3** Reazioni che avvengono durante la pirolisi

Una pirolisi lenta ha come prodotto principale il carbone amorfo<sup>18</sup>, mentre per le pirolisi più veloci il prodotto principale è costituito da una frazione liquida<sup>20</sup>, utilizzabile come carburante o da cui, dopo distillazione, possono essere ottenuti vari composti utili come solventi o per sintesi organiche (Toluene, xileni, benzene, dieni coniugati). Nelle pirolisi fatte su idrocarburi, si ottiene una più grande varietà di prodotti da utilizzare come reagenti di interesse chimico, di quelle ottenute lavorando con biomasse, come materiale da pirolizzare<sup>21</sup>. Analogamente l'aumento della temperatura di reazione contribuisce a diminuire la formazione di prodotti carboniosi, mentre un aumento della velocità di riscaldamento favorisce la formazione di prodotti gassosi e in misura minore, liquidi. Ne risulta, quindi, che per ottenere una maggiore resa nella frazione liquida da utilizzare come combustibile sia necessario operare in un intervallo di temperatura non troppo elevato per evitare di favorire eccessivamente la formazione di frazioni gassose leggere e un riscaldamento rapido per diminuire la formazione di carbone.

Poiché la pirolisi è una reazione che avviene con aumento del numero di molecole, le alte pressioni riducono la formazione di frazioni gassose.<sup>22</sup>

In Tabella 1.3 vengono illustrati gli intervalli di temperatura, tempo di reazione e velocità di riscaldamento per ognuno dei tipi di pirolisi.

Tipo di Pirolisi	Tempo di reazione (s)	Velocità di riscaldamento (°K/s)	Temperatura (°K)
Flash	<0,5	>1000	1050-1300
Veloce	0,5-10	10-200	850-1250
Lenta	450-550	0,1-1	550-950

**Tab. 1.3**<sup>17</sup>

Le varie frazioni ottenute hanno vari impieghi a livello commerciale, nello specifico, le frazioni solide ottenute da pirolisi di biomasse possono essere usate come fertilizzanti, come materie prime per la produzione di carboni attivi o come combustibile solido in centrali termoelettriche<sup>23</sup>. Le frazioni solide ottenute da pirolisi di poliolefine (come ad esempio il PE) possono essere riutilizzate principalmente come "nerofumo" o come combustibile<sup>24</sup>, le frazioni liquide possono avere più

impieghi, come accennato precedentemente, tra i quali sono importanti l'uso come carburante per automezzi, combustibile per centrali elettriche, o combustibile per impianti di riscaldamento<sup>25</sup>. Alcune sostanze di rilevante importanza commerciale possono essere separate dalla frazione liquida e rivendute come prodotti a parte, come ad esempio il "fumo liquido" ottenuto dalla pirolisi di biomassa<sup>26</sup>. Questo però non è sempre possibile, principalmente perché, sebbene la frazione presenti una grande varietà di composti molti di essi risultano avere temperature di ebollizione vicine e rendono difficile realizzare una distillazione che riesca ad isolare i composti puri e la resa di pirolisi in un particolare composto di interesse può essere bassa, inoltre la distillazione può fornire il prodotto desiderato con una resa molto bassa, e pertanto, in alcuni casi, non è possibile proporre tutte le sostanze a prezzi competitivi sul mercato.

La frazione gassosa è usata esclusivamente ad uso combustibile, sia per il riscaldamento sia per la produzione di energia elettrica<sup>20</sup>.

## **1.2- La pirolisi a Microonde**

### **1.2.1-Breve descrizione e funzionamento di un forno a microonde**

Le microonde (da qui in poi MW) sono una fascia della radiazione elettromagnetica che ha lunghezza d'onda compresa tra 1 mm e 1 m e frequenza tra 1 e 170 Ghz, esse interagiscono con particolari molecole, dette assorbenti delle MW, da cui vengono appunto assorbite, cambiandone lo stato rotazionale da quello fondamentale ad uno eccitato.

Perché ciò si verifichi si rende necessario che il momento di dipolo elettrico della molecola a riposo sia diverso da 0, in tal modo la radiazione ecciterà la molecola che comincerà a ruotare cercando di allinearsi in fase con il campo elettrico della radiazione elettromagnetica assorbendo un quanto di energia e passando ad uno stato rotazionale eccitato.

Risulta importante ricordare che una molecola è assorbente se e solo se la differenza di energia tra due stati rotazionali (non necessariamente tra lo stato fondamentale e uno eccitato, perché l'assorbente potrebbe trovarsi già in stato eccitato e passare ad un livello di eccitazione superiore) è uguale all'energia della radiazione incidente, questo nel caso di transizioni rotazionali si ha generalmente nel lontano IR o nelle MW.

L'energia può essere assorbita anche per conduzione all'interno del materiale e la resistenza incontrata nel passaggio delle MW provoca il riscaldamento, in maniera analoga al riscaldamento per effetto Joule quando il materiale è attraversato da una corrente elettrica.

Un ulteriore modo di assorbimento dell'energia a MW si ha quando nel materiale è presente un dipolo permanente o indotto (per esempio l'acqua o il carbone, rispettivamente). In questo caso il dipolo tende ad orientarsi in funzione del campo magnetico creato dalle MW ed il suo orientamento all'interno del materiale trova una resistenza all'allineamento (attrito) che causa il riscaldamento. Poiché il campo magnetico cambia polarità molto rapidamente (utilizzando MW a 2,45 GHz il campo magnetico cambia orientamento 2,45 miliardi di volte ogni secondo). Questa frizione dei dipoli all'interno del materiale provoca attrito ed il riscaldamento del materiale.

Un forno a microonde è costituito da una camera di riscaldamento, isolata dall'esterno, in cui viene posto il materiale da scaldare al di sopra di un piatto ruotante in ceramica o vetro, non assorbente le MW, una guida d'onda e una sorgente di radiazione detta magnetron. La camera di riscaldamento ha le pareti fatte in materiale conduttore che riflette le MW, compreso lo sportello d'apertura, questo per trasformare la camera di riscaldamento in una gabbia di Faraday, minimizzando perdite di intensità dovute alla diffusione verso l'esterno e all'assorbimento da parte del forno stesso. La camera può avere geometrie differenti e ne esistono due tipi, multimodali e monomodali, le quali si differenziano per le

dimensioni e la forma. Forni monomodali hanno dimensioni vicine alla lunghezza d'onda prodotta dalla sorgente e massimizzano l'interferenza costruttiva. I forni multimodali invece sono molto più grandi della lunghezza d'onda utilizzata, solitamente le dimensioni della camera di riscaldamento sono almeno 100 volte superiori alla lunghezza d'onda utilizzata, questo tipo di forni minimizza l'interferenza distruttiva e rende il più possibile omogenea la potenza radiante all'interno della cavità, anziché avere una zona dove l'interferenza costruttiva è massima e con essa la potenza radiante e zone in cui si ha una potenza minore.

Il Magnetron è una sorgente di radiazione che alimentata a tensione continua produce un campo elettrico alternato con frequenza nelle microonde, la tensione che arriva al magnetron è dell'ordine dei kV. Il Magnetron può lavorare a vari livelli di potenza, ma ad una sola frequenza, risultando regolabile tramite un metodo di modulazione di lunghezza di impulso, in cui vengono alternati periodi a magnetron acceso e spento per diminuire o aumentare nell'unità di tempo la potenza consumata dal Magnetron e la potenza emessa come radiazione.

In un forno a microonde è necessaria la presenza di un assorbente delle MW, per permettere la conversione della radiazione elettromagnetica in riscaldamento. Pertanto se le sostanze di interesse sono trasparenti alle MW, è necessario che il materiale sia addizionato, in modo uniforme ed omogeneo, di un assorbente cioè di una sostanza in grado di convertire la radiazione a MW in un riscaldamento e per evitare differenze di temperatura, anche molto rilevanti, tra l'interno del materiale e l'assorbente, questi dovranno essere intimamente mescolati.

### 1.2.2- Impianto di Pirolisi a Microonde

Un impianto di Pirolisi a MW sfrutta il principio di funzionamento del forno a microonde per eccitare, riscaldandolo, un assorbente delle MW, tale assorbente poi trasferisce il calore assorbito, per conduzione, al materiale da pirolizzare.

Gli impianti di Pirolisi a MW presentano numerosi vantaggi rispetto a quelli che usano un tipo di riscaldamento classico per conduzione, i quali sono elencati in tabella 1.4:

Pirolisi MW	Pirolisi Termica
Riscaldamento Rapido e uniforme tramite assorbimento di MW	Riscaldamento lento e non omogeneo per conduzione e convezione
Necessità di consumo di energia elettrica	Necessità di uso di un combustibile
Necessità di uso di un assorbente	Nessun Assorbente richiesto,
Frazioni gassose formate dai soli gas di pirolisi	Frazioni gassose inquinate dai gas di combustione del combustibile
Tempo di reazione breve	Tempo di reazione lungo
Maggiore efficienza di pirolisi (Più prodotto a parità di energia fornita)	Minore efficienza di pirolisi

**Tab. 1.4**<sup>25</sup>

A causa dei vantaggi appena mostrati, l'impiego di un processo di pirolisi a MW è riportato in molti articoli scientifici<sup>26-27</sup>, alcuni di questi hanno dimostrato come l'Impianto di pirolisi MW risulti aver un minor impatto ambientale rispetto ad uno termico, seppure presenti lo svantaggio di necessitare di un assorbente<sup>28-29</sup>.

L'impianto usato in questo lavoro di tesi infatti è stato uno a MW, al fine di sfruttare i vantaggi precedentemente esposti.

In un impianto a MW per monitorare la temperatura cui avviene la reazione si usano solitamente termometri a infrarossi, i quali sfruttano l'emissione di corpo nero per stabilire la temperatura del substrato, tuttavia questo ha l'inconveniente di poter esprimere solo la temperatura della superficie esterna del substrato, mentre le MW riscaldano penetrando nel materiale e la temperatura risulta quindi più alta all'interno di un'assorbente che sulla superficie. Un modo quindi più riproducibile per

controllare le condizioni di pirolisi, consiste nel pesare i campioni e sottoporre masse uguali a potenze radianti di MW uguali, tramite il controllo della potenza radiante è possibile ottenere un maggiore o minore riscaldamento e variare quindi le condizioni di reazione<sup>27</sup>.

### 1.2.3- La MAP del PE

La pirolisi del Polietilene avviene come precedentemente accennato in modo simile ad un cracking termico, la reazione è quindi una reazione a catena con iniziale formazione di radicali per rottura omolitica del legame carbonio-carbonio del polimero che portano alla formazione di 1-alcheni e di catene polimeriche di lunghezza ridotta.

Si evidenziano 5 reazioni elementari nel processo, le quali sono:

**Reazione di inizio (Generazione di radicali):** A causa dell'elevata T del forno di pirolisi si hanno scissioni omolitiche nei legami di alcune molecole, con conseguente creazione di due radicali.

**Deidrogenazione:** Un radicale estrae un atomo di Idrogeno da una molecola neutra rendendola a sua volta radicale e formando una catena satura.

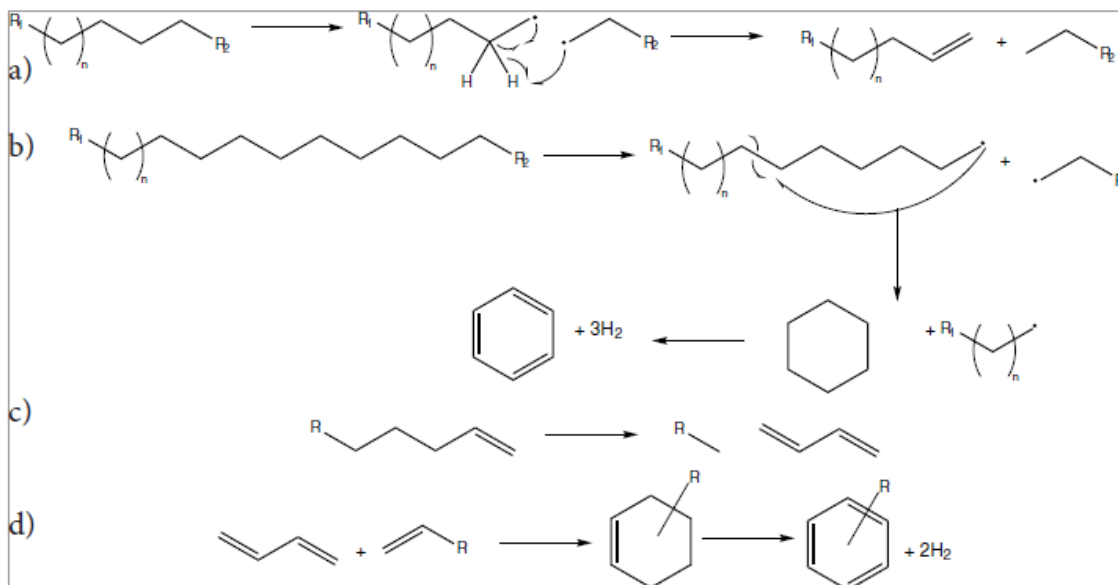
**Scissione:** Il radicale perde idrogeno e si divide in due frammenti più piccoli, una 1-olefina (nel caso di radicali che hanno l'elettrone libero su un carbonio primario) o una olefina sostituita (nel caso di radicali secondari o terziari) ed un ulteriore radicale costituito da una parte della catena polimerica di partenza o da un atomo di idrogeno libero.

**Addizione:** Il radicale reagisce con un alchene, creando un radicale a catena più lunga, e questa può essere considerata la reazione inversa della precedente.

**Terminazione:** Quando due radicali reagiscono tra loro dando origine a molecole neutre, le quali alcano hanno un peso molecolare pari alla somma dei due radicali.

Nello specifico la reazione di Pirolisi di PE produce principalmente alcani, a numero di carboni variabile, tra 1 e 54, sia lineari che ciclici, i corrispondenti 1-alcheni ed in misura minore cicloalcani, dieni terminali e aromatici<sup>15</sup>.

In figura 1.4 è uno schema dettagliato delle varie reazioni cui può andare incontro il PE durante la pirolisi.



**Fig 1.4**

Dalla figura si notano in dettaglio le differenti categorie di reazioni possibili, nello specifico si possono avere:

a) Reazioni di scissione con formazione di alcano ed 1-Alchene

b) Reazioni di ciclizzazione, in cui un radicale con elettrone libero posto su un atomo di carbonio terminale di una catena va ad attaccare un altro carbonio della catena stessa per formare un anello, di solito a 6 termini perché maggiormente stabile, con conseguente eliminazione di un radicale alchilico. Tali reazioni possono essere seguite da una ulteriore deidrogenazione con formazione di Alcheni ciclici o aromatici.

c) Scissione di un 1-alkene formato dalle reazioni di tipo a, con produzione di un alcano ed un diene terminale

d) Reazioni di Diels-Alder tra un alchene ed un diene coniugato con formazione di una ciclo-olefina seguite da deidrogenazione con produzione di aromatici sostituiti.

### 1.3- Metodi di analisi della frazione liquida del Pirolozzato

A seconda della materia prima utilizzata si possono ottenere frazioni di olio (o bio-olio se provenienti da biomasse) contenenti una grande varietà di composti organici di interesse chimico.

L'individuazione e l'isolamento di tali composti risulta quindi essere un aspetto importante per una ricerca che punti ad un miglioramento della qualità commerciale di un olio di pirolisi.

Le tecniche analitiche principalmente utilizzate a tale fine risultano essere la Gas Cromatografia (GC), sia singola che bidimensionale, le analisi  $^1\text{H-NMR}$  e  $^{13}\text{C-NMR}$ , la spettroscopia IR in trasformata di Fourier (FT-IR) e la spettrometria di massa (MS).

Le tecniche cromatografiche, solitamente eseguite con detector a spettrometria di massa (GC-MS) o a ionizzazione in fiamma (GC-FID), risultano essere le più utili a fini analitici in quanto capaci di dare risultati qualitativi e quantitativi.

Tuttavia va notato che anche questi strumenti incontrano alcune difficoltà nell'analisi di un olio di



pirolisi a causa della presenza di molti composti dei quali non sono disponibili spettri di massa, o per la risoluzione che può risultare insufficiente a separare ognuno dei composti presenti nell'olio in analisi e in ultimo per l'assenza di standard analitici per ogni singolo composto presente in tali substrati, fatto che complica molto una analisi sia quantitativa che qualitativa.

Risulta quindi che la GC-MS fornisce dati parziali sui componenti del campione di pirolizzato, tuttavia, a causa del suo costo relativamente basso e la facilità d'uso essa rimane la tecnica gascromatografica più utilizzata nella caratterizzazione di oli di pirolisi.

Esistono metodi cromatografici che hanno una migliore risoluzione, che permettono quindi risultati migliori nella caratterizzazione rispetto alla GC-MS, ma necessitano di strumentazione costosa e difficile da reperire, anche per questo lo strumento usato in questo lavoro di tesi è stato un GC-MS.

La GC bidimensionale, ad esempio, è una tecnica che consiste nella separazione tramite due colonne cromatografiche in serie, aventi polarità diversa, collegate tramite un modulatore. Nella prima colonna, solitamente apolare, si ha una separazione in base alla T.Eb., mentre il modulatore raccoglie l'eluato e lo immette nella seconda colonna, più corta e polare, dove invece i composti sono separati in base alla loro polarità.

La combinazione delle due colonne permette un livello di risoluzione molto maggiore del GC-MS standard, poiché gli effetti di tailing e fronting vengono sostanzialmente ridotti, permettendo di isolare un numero maggiore di componenti dell'olio.

Tuttavia, il metodo trova minore applicazione del GC-MS a causa del costo maggiore e della impossibilità di essere usato per composti altobollenti (T.Eb. > 400°C).

Eventuali oligomeri presenti nell'olio non sono rivelabili dalla GC, né dalle altre tecniche menzionate precedentemente, tuttavia sono isolabili e identificabili tramite Cromatografia liquida ad alta pressione (HPLC).

## 2-Parte sperimentale

### 2.1-Reagenti

I polimeri su cui è stata effettuata la pirolisi sono stati:

- LDPE vergine in grani, acquistato presso *SIR plastiche*
- HDPE proveniente da una tanica di laboratorio per il recupero degli acidi, non più utilizzabile perché forata.

Sostanze liquide e solide utilizzate in questo lavoro di tesi con relativi gradi di purezza e fornitori (Le sostanze sono state utilizzate senza ulteriori purificazioni):

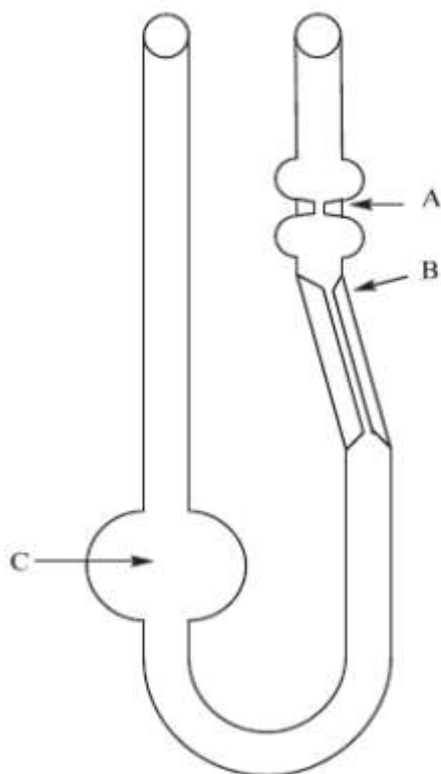
- Etanolo Assoluto 99,5% *Sigma Aldrich*
- Difenile, *Merk*, purezza >99,9%
- Acetonitrile, *Sigma Aldrich* Purezza >99,9%
- Decaidronaftalene miscela cis trans *Sigma Aldrich* 99%
- Dimetil Sulfossido, *Merk*, purezza >99,8%
- Tetraidrofurano *Sigma Aldrich* 99%
- Carbone, residuo di MAP su biomasse

### 2.2-Metodi e strumenti

#### 2.2.1-Densità e viscosità

Le misure di densità delle frazioni liquide sono state effettuate utilizzando una massa di olio contenuta in un volume noto alle condizioni standard di 25°C e 1 atm. In tutte queste misure è stato utilizzato un matraccio da 10 cm<sup>3</sup> (volume esatto  $V = 10,01\text{cm}^3$ ) riempito con l'olio di pirolisi oltre la riga di taratura e successivamente immerso in un bagno ad olio siliconico termostato alla temperatura di 25 °C per 20 minuti. Al termine di questo periodo di stabilizzazione della temperatura, il matraccio è stato estratto dal bagno ed è stato rapidamente portato a volume, in modo tale che la riga di taratura risultasse tangente alla curvatura del menisco. La densità incognita è stata quindi calcolata facendo il rapporto fra il peso dell'olio una volta portato a volume nel matraccio, a 25°C ed il peso di un uguale volume di acqua. Tutte le misure di viscosità e densità dei prodotti liquidi sono state effettuate utilizzando un termostato Julabo modello ME-18V con bagno ad olio siliconico.

Le misure di viscosità, effettuate sui liquidi prodotti dalla pirolisi, sono state eseguite con un viscosimetro di Ostwald (Figura 2.1) termostato a 25°C per 20 minuti in un bagno ad olio siliconico.



**Fig. 2.1**

La misura è stata eseguita introducendo 10 mL di olio nel bulbo C (vedi Figura 2.1) ed il liquido è stato spinto, dallo stesso ramo da cui è stato introdotto, con l'ausilio di una pompetta fino a superare il livello indicato con la lettera A. La pompetta è stata poi rimossa in modo da consentire la discesa del liquido per effetto della forza di gravità ed è quindi stato misurato, con un cronometro, il tempo necessario al liquido per passare dalla linea A alla linea B. Per il calcolo del tempo si fa partire il cronometro nel momento in cui il liquido passa per il livello A e lo si blocca quando passa per B. Tramite l'equazione 2.1 è possibile ricavare la viscosità dei liquidi ( $\eta_1$ ) prendendo come riferimento una sostanza di cui si conosce densità ( $\delta_2$ ) e viscosità ( $\eta_2$ ). In questo lavoro le viscosità effettuate sono espresse in centiPoise (cP) e come sostanze di riferimento sono state scelte: il cicloesano che ha una densità di  $0,7768 \text{ g/cm}^3$  ed una viscosità di  $0,8831 \text{ cP}$ , il clorobenzene che ha densità di  $1,1034 \text{ g/cm}^3$  ed una viscosità di  $0,7530 \text{ cP}$  ed infine il *p*-xilene che ha una densità di  $0,8631 \text{ g/cm}^3$  ed una viscosità di  $0,6030 \text{ cP}$ . La viscosità dei bio-oli è stata calcolata rispetto ad ogni sostanza di riferimento ed il valore finale è dato dalla media delle 3 misure di viscosità.

$$\eta_1 = \left( \frac{\delta_1 t_1}{\delta_2 t_2} \right) \eta_2 \quad \text{Eq. 2.1}$$

### 2.2.2-Analisi GCMS

Le analisi sono state effettuate utilizzando un gas cromatografo con un rivelatore di massa Shimadzu GCMSQP5050A equipaggiato con una colonna capillare Petrocol<sup>TM</sup> DH lunga 100 m, con uno spessore della fase attiva di  $0,5 \mu\text{m}$ , un diametro di  $0,25 \text{ mm}$  ed una temperatura massima d'esercizio di  $320^\circ\text{C}$ . L'elio è stato usato come il gas di trasporto ed è stato utilizzato un metodo di frammentazione ad impatto elettronico dei prodotti eluiti. Il software di gestione dello strumento è stato Shimadzu Class 5000 mentre il software Shimadzu GCMS Solution versione 1.02H è stato

utilizzato per l'analisi dei dati.

E' stato iniettato 1 $\mu$ L della soluzione preparata in una fiala e contenente il campione mediante una siringa Hamilton da 10 $\mu$ L. Le sostanze volatilizzabili sono state identificate con l'ausilio del software in dotazione: gli spettri di massa dei picchi gas-cromatografici delle sostanze ignote, sono stati confrontati con quelli della libreria NIST 05 servendosi della funzionalità "similarity search" del software GCMS solution. Al termine del procedimento, ad ogni picco gascromatografico è stata associata la sostanza attribuita.

Tuttavia a causa dell'impossibilità di identificare il picco del Bifenile (Standard interno) che risultava non identificabile con certezza, al fine di effettuare l'analisi quantitativa, si è venuta a creare la necessità di utilizzare un diverso standard interno e ripetere le analisi.

Per questo si è quindi proceduto a preparare una soluzione di 3,7 mg di bifenile e 60 $\mu$ L di Etanolo in 1 ml di THF e ad eseguire una analisi gascromatografica. Da questa è stato possibile ottenere il RRF dell'etanolo rispetto al Bifenile tramite cui si sono poi calcolati tutti gli altri RRF e le masse degli idrocarburi presenti nell'olio. Per il calcolo dei RRF si è usufruito di una retta di taratura preparata in un precedente studio su biomasse usando il metodo proposto da Undri et al. per l'analisi GC-FID ed esteso all'analisi GC-MS da Bartoli et al. Tuttavia vista l'impossibilità di quantificare accuratamente l'area del picco del bifenile, come sopra riportato, si è reso necessario utilizzare nei calcoli come standard l'Etanolo.

Per i campioni degli oli di pirolisi sono state inizialmente preparate soluzioni di 1 mL di olio in 10 mL di Decaidronaftalene (ottenendo una concentrazione di 80 mg/mL), di queste ne è stato prelevato 1 mL che è stato posto in una fiala con aggiunta di 0,1 ml di una soluzione di bifenile in decaidronaftalene a titolo noto (10,003 mg/ml). Tuttavia, una volta emersa la necessità di ripetere le analisi è stato usato come solvente THF e come standard interno Etanolo, preparando i campioni inserendo 0,5 mL di olio in 0,5 mL di THF e 60  $\mu$ L di EtOH. Questo a causa del fatto che EtOH risultasse avere un RRF molto basso rispetto al Bifenile (0,03 con RRF del Bifenile preso per riferimento uguale ad 1) e avrebbe quindi dato sensibilità minore nell'individuazione della massa delle varie sostanze identificate nello spettro, la scelta del THF, solvente a polarità media, era invece atta a solubilizzare meglio l'Etanolo, vista la sua polarità maggiore del Bifenile. I vial sono stati pesati subito dopo l'aggiunta dell'olio per conoscere la massa di olio totale presente, necessaria per valutare l'efficienza del metodo. E' stata inoltre effettuata l'analisi cromatografica anche dei solventi di estrazione delle frazioni solide, tramite Acetonitrile in estrattore Soxhlet. I campioni in questione sono stati preparati in modo analogo a quelli per l'analisi cromatografica con standard EtOH delle frazioni liquide di pirolisi, su di essi l'efficacia di quantificazione è stata valutata nel seguente modo: concentrazione (in mg/mL) dell'olio estratto in acetonitrile ricavata dividendo la massa di olio totale estratto per il volume di Acetonitrile usato (75 mL) da essa è stata calcolata poi la massa dell'olio sottoposto ad analisi GCMS.

I parametri GCMS per le analisi con standard Bifenile e Etanolo sono riportati nelle tabelle 2.1 e 2.2

Parametri GC	Parametri MS
Control Mode Split	Start m/z 40.00
Column Inlet Pressure 173.6 kPa	End m/z 500.00
Column flow 1 mL/min	Scan interval 0.5 s
Linear Velocity 20 cm/s	Treshold 9999
Split Ratio 44	Detector Voltage 0 kV (relative to tuning result)
Total flow 52.5 mL/min	
Carrier Flow 52.5 mL/min	

**Tab. 2.1**

Temperatura	Pressione
35 °C hold time 15 min	173.6 kPa hold time 15 min
Rate 5 °C/min	Rate 1.4 kPa/min
280 °C hold time 15 min	290 kPa hold time 31.86 min

**Tab 2.2**

### 2.2.3-Analisi FT-IR

Le analisi FT-IR sono state condotte con uno spettrofotometro infrarosso a Trasformata di Fourier *Shimadzu* mod. *IR Affinity-1* equipaggiato con un sistema *Golden Gate* a cella di diamante *Specac* per analisi in ATR, collegato ad un PC gestito dal software *Shimadzu IR-Solution* versione 1.50 SU. Gli spettri sono stati acquisiti in trasmittanza (%), nel range di frequenze 4000 – 800  $\text{cm}^{-1}$ , utilizzando 180 scansioni per ciascun campione ed una risoluzione di 1  $\text{cm}^{-1}$ . Per ciascuna analisi il prodotto è stato deposto sul cristallo del *Golden Gate*, in quantità sufficiente a coprirne l'intera superficie (0,5-1 mg) ed assicurando un adeguato contatto tra campione e cristallo. Il background è stato registrato prima di ciascuna analisi, effettuando un'acquisizione in assenza del campione.

### 2.2.4-Analisi $^1\text{H}$ NMR

Le misure  $^1\text{H}$  NMR sono state eseguite su tutti i prodotti liquidi utilizzando uno strumento *Varian Mercury Plus*, operante a 400 MHz, ed il  $\text{DMSO-d}_6$  come solvente. I chimica shift sono stati riferiti al TMS come standard esterno, utilizzando gli idrogeni residui del solvente come standard interno. Sono stati registrati due spettri NMR, uno per la frazione liquida da pirolisi di HDPE e uno per l'olio di pirolisi di LDPE.

I valori dei Chemical Shift sono stati assegnati alle sostanze tenendo conto dei valori caratteristici riportati in letteratura.

### 2.2.5-Analisi Elementare

Le analisi elementari (CHN) di tutte le frazioni solide e liquide sono state effettuate con uno strumento *Perkin-Elmer CHNS/O Analyzer Model 2400 Series II* ed i campioni pesati mediante una bilancia *Perkin-Elmer* modello *AD-4 Autobalance*.

L'analisi non è stata effettuata sul liquido ottenuto dopo aver effettuato estrazione con Soxhlet sul carbone della pirolisi, in quanto già noto che tali liquidi erano composti principalmente da acetonitrile e il pirolizzato in esso contenuto era in concentrazioni molto basse.

### 2.2.6-Analisi UV-VIS

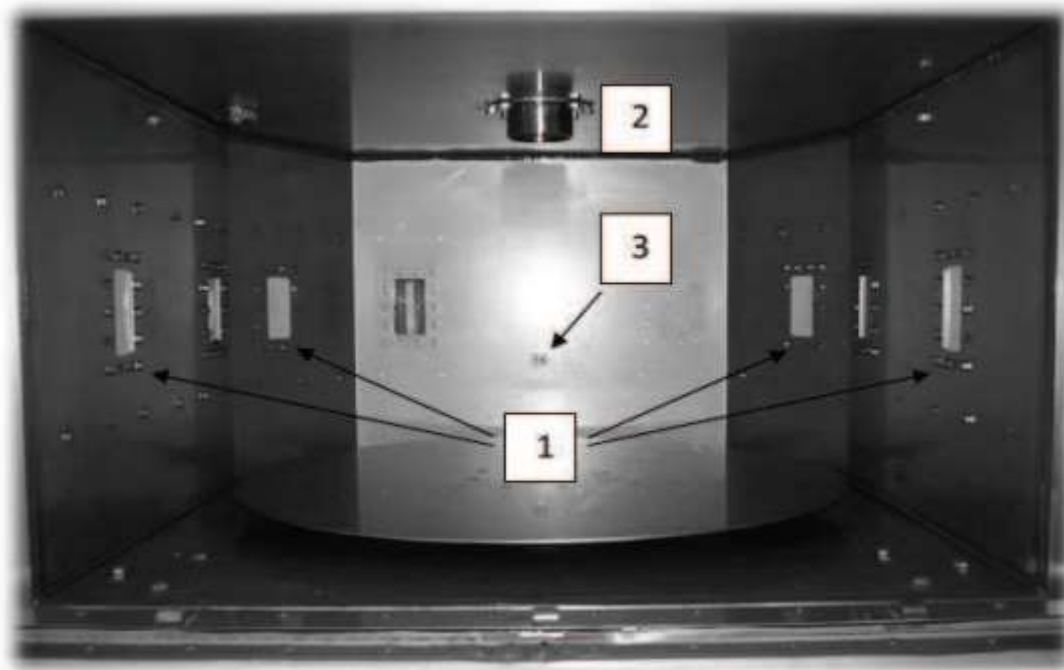
Le analisi UV-VIS sono state effettuate con uno strumento *Shimadzu UV-1280*, in un range di assorbimento compreso tra 200 e 800 nm.

Le frazioni liquide sottoposte ad analisi erano disciolte in THF e il bianco era costituito dal solo THF, gli spettri ottenuti sono al netto dell'assorbimento del bianco.

## 2.3-Impianto usato per la Pirolisi

Gli esperimenti di pirolisi sono stati condotti mediante un forno a microonde realizzato dall'azienda Bi.Elle s.r.l. (via Ho Chi Min, 6, Modena). Il forno (Figura 2.2) era costituito da una camera a tenuta stagna, al cui interno si trovava un piatto girevole, quattro magnetron esterni al forno, caratterizzati da un assorbimento elettrico totale di 8 KW (4 x 2 KW), ed erogavano una potenza massima di 6 KW generando un campo elettromagnetico a 2.450 GHz di frequenza.

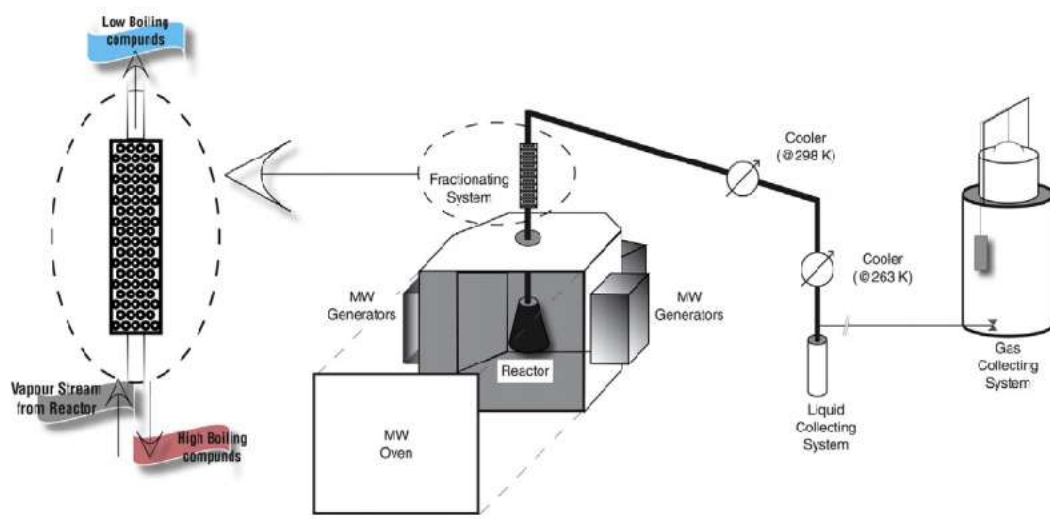
Tali generatori di MW comunicavano con l'interno della camera tramite alcune finestre (1) poste a metà altezza sui 4 angoli. La posizione dei magnetron e la geometria del forno sono stati studiati in modo da renderlo multimodale e minimizzare l'interferenza distruttiva, in modo da avere un campo magnetico uniforme in ogni punto della camera di riscaldamento. Il forno aveva nella parte superiore della camera un foro di diametro 40 mm (2) per la fuoriuscita di gas e vapori. Per garantire la lettura in tempo reale della temperatura all'interno della camera, era stato inoltre installato un termometro IR (3), al centro della parete della parte posteriore.



**Fig.2.2**

Il forno era controllato da un sistema elettronico che permetteva di variare, anche in modo continuo, l'intensità del campo magnetico erogato all'interno della cavità di riscaldamento, variando la potenza elettrica assorbita da ogni magnetron.

Il sistema permetteva di realizzare dei programmi di riscaldamento, caratterizzati da step di temperatura, controllata mediante la sonda ad infrarossi, con controllo della potenza erogata e della durata dello step per ogni valore di temperatura, tuttavia non era possibile impostare una velocità di riscaldamento in °C/min che fosse costante e definita. A causa di questa caratteristica era di maggiore interesse per la riproducibilità degli esperimenti la quantità di potenza erogata sotto forma di potenza delle MW erogata nel forno, rispetto a temperatura e tempo di pirolisi. Le pirolisi sono state eseguite in atmosfera di N<sub>2</sub>, senza uso di gas di trasporto, per non diluire i gas formati durante il processo. L'assetto sperimentale dell'impianto di pirolisi è quello mostrato in figura 2.3.



**Fig. 2.3**

Una beuta in vetro Pyrex da 1000 cm<sup>3</sup> è stata posta al centro del forno, dentro di essa erano introdotte le plastiche da pirolizzare, finemente tritate e miscelate con polvere di carbone proveniente da una precedente pirolisi di biomassa, usato come assorbente di MW.

Contrariamente a quanto illustrato nello schema dell'impianto, non è risultato possibile raccogliere la frazione gassosa del pirolizzato per mancanza del sistema di raccolta dei gas, frazione che quindi non è stata analizzata. La frazione percentuale in peso dei gas è stata calcolata per differenza tra il campione iniziale e le frazioni liquide e solide raccolte.

Nell'impianto era inoltre presente una colonna in vetro borosilicato di lunghezza pari a 200 mm, con un diametro interno di 30 mm e riempita di sfere di vetro di diametro pari a 4 mm. Tale colonna fungeva da sistema di frazionamento ed aveva lo scopo di ottenere una migliore pirolisi delle sostanze altobollenti, rimandandole nel forno a subire ulteriore pirolisi, ma permettendo alle sostanze bassobollenti di andare al sistema di condensazione per essere poi raccolte come frazione liquida.

## 2.2-Dettagli sperimentali

Non è stato possibile effettuare più di due pirolisi a causa del fatto che il forno sarebbe stato portato via dal laboratorio pochi giorni dopo aver effettuato le prime due, è quindi stato deciso di limitarsi a due pirolisi una di HDPE esausto ed una di LDPE vergine.

Prima di ciascuna pirolisi sono stati pesati campioni ed assorbente facendo in modo che quest'ultimo fosse presente in rapporto 1:2 in massa con il campione (1 g di assorbente ogni 2 di campione). I campioni sono stati posti nel sistema di pirolisi all'interno della beuta presente nel forno assieme al carbone proveniente da pirolisi di biomasse finemente tritato.

È stata fatta particolare attenzione al fatto che plastica e polvere di carbone fossero miscelate più omogeneamente possibile allo scopo di ottenere un riscaldamento uniforme e riproducibile del campione. Il forno veniva spento quando non si notava più la fuoriuscita di fluido diretto al condensatore. Ciò che rimaneva nella beuta a pirolisi completata era la frazione solida di pirolizzato, che è stata pesata (sottraendo da essa il peso dell'assorbente) e sulla quale si è proceduto ad effettuare una analisi FT-IR e poi ad effettuare su di una aliquota di essa un'estrazione con solvente in un estrattore Soxhlet, dopo averla pesata, usando 75 ml di Acetonitrile e mantenendo l'estrazione per 24 ore .

In seguito è stata di nuovo effettuata l'analisi FT-IR sul residuo solido dopo l'estrazione, lo si è pesato nuovamente, per valutare la quantità in massa di idrocarburi estratti dal solido.

Si è quindi provveduto a pesare la frazione liquida per ottenere le percentuali in massa di ogni frazione

rispetto al peso iniziale di campione. L'analisi GC-MS come precedentemente riportato è stata ripetuta 2 volte in quanto il primo standard interno utilizzato (Bifenile) dava un picco non sufficientemente risolto rispetto ad alcuni componenti della miscela e ne rendeva più difficile la quantificazione, il secondo standard interno utilizzato è stato etanolo in quanto poco ritenuto in colonna e molto separato da tutti i componenti della miscela e dal solvente utilizzato (THF). L'analisi GC-MS è stata effettuata anche per l'estratto in Acetonitrile ottenuto a partire dalle frazioni solide.

Analisi UV-Vis e NMR sono state effettuate solo per la frazione liquida.

L'analisi elementare è stata effettuata sia sul pirolizzato solido e liquido che sul residuo dopo l'estrazione con Soxhlet.

Sulle frazioni liquide è anche stata determinata la viscosità utilizzando un viscosimetro di Ubbelohde.



## 3-Risultati

### 3.1-Discussione del metodo di quantificazione usato nelle analisi GCMS

Gli oli ottenuti mediante pirolisi di PE sono costituiti da centinaia di composti e per poter procedere con un'analisi quantitativa degli stessi, tramite GC-MS, è necessario conoscere il fattore di risposta (RRF) per ognuno di tali composti.

Vista l'impossibilità di avere standard sperimentali di tutti i composti in questione, poiché non commercialmente disponibili o non facilmente sintetizzabili o difficili da isolare da simili miscele che li contenevano (e quindi disponibili, ma solo ad alto prezzo), si è reso necessario lo sviluppo di un metodo di calcolo basato su dati GC-MS per ricavare i RRF dei composti presenti negli oli di pirolisi. Questo metodo consente un notevole risparmio in termini di tempi e di costi impiegando degli strumenti di calcolo di uso comune facilmente reperibili ed economici, come MS Excel, ed un set di composti di riferimento da cui si ricava una retta di taratura per il metodo sperimentale che verrà utilizzato.

Lo standard interno inizialmente scelto era il Bifenile, tuttavia è emersa la sua inadeguatezza e pertanto è stato sostituito dall'etanolo, molto più adatto visto che veniva eluito in colonna a tempi molto brevi, dava picchi di semplice identificazione, ben risolti e lontani da ogni altro picco di idrocarburi.

Il metodo utilizzato è stato inizialmente ideato da Andrea Undri ed è stato elaborato per analisi su biomasse tramite GC-FID, quindi è risultato necessario apportarvi alcune modifiche per poterlo utilizzare a fini di calcolo in questo lavoro di tesi, dove veniva utilizzato per la TIC di una analisi GC-MS, come riportato da Bartoli et al<sup>4</sup>.

Per il calcolo degli RRF dei vari composti è stata usata la seguente equazione:

$$RRF_i = \frac{[(rt)_s * MM_i * \sum_k [(P_k) * n_{ks}^{Z_k} + Q]]}{rt_i * MM_s \sum_k [(P_k) * n_{ki}^{Z_k} + Q]}$$

#### Eq. 3.1

Dove l'indice s si riferisce allo standard ed i al composto i-esimo nella miscela, rt è il tempo di ritenzione, MM la massa molare, k si riferisce al tipo di atomo o gruppo funzionale presente in un dato composto, P e z sono parametri numerici variabili per ogni atomo o gruppo funzionale, n è il numero di atomi o gruppi funzionali nel composto, Q è un parametro additivo.

I parametri numerici P<sub>k</sub>, Z<sub>k</sub> e Q, utilizzati nell'Equazione 3.1 sono stati ottenuti a partire da un precedente processo di taratura del metodo, assicurandosi che tra la retta ottenuta calcolando i RRF usando standard a concentrazioni note e quelli ottenuti dagli stessi standard con tale equazione vi fosse maggiore coincidenza possibile, risultato ottenuto dopo diverse iterazioni che hanno portato a valori finali di tali parametri che portavano ad un R<sup>2</sup> della retta di taratura molto vicino ad 1.

Nello specifico, questi sono stati i valori dei parametri utilizzati per i calcoli:

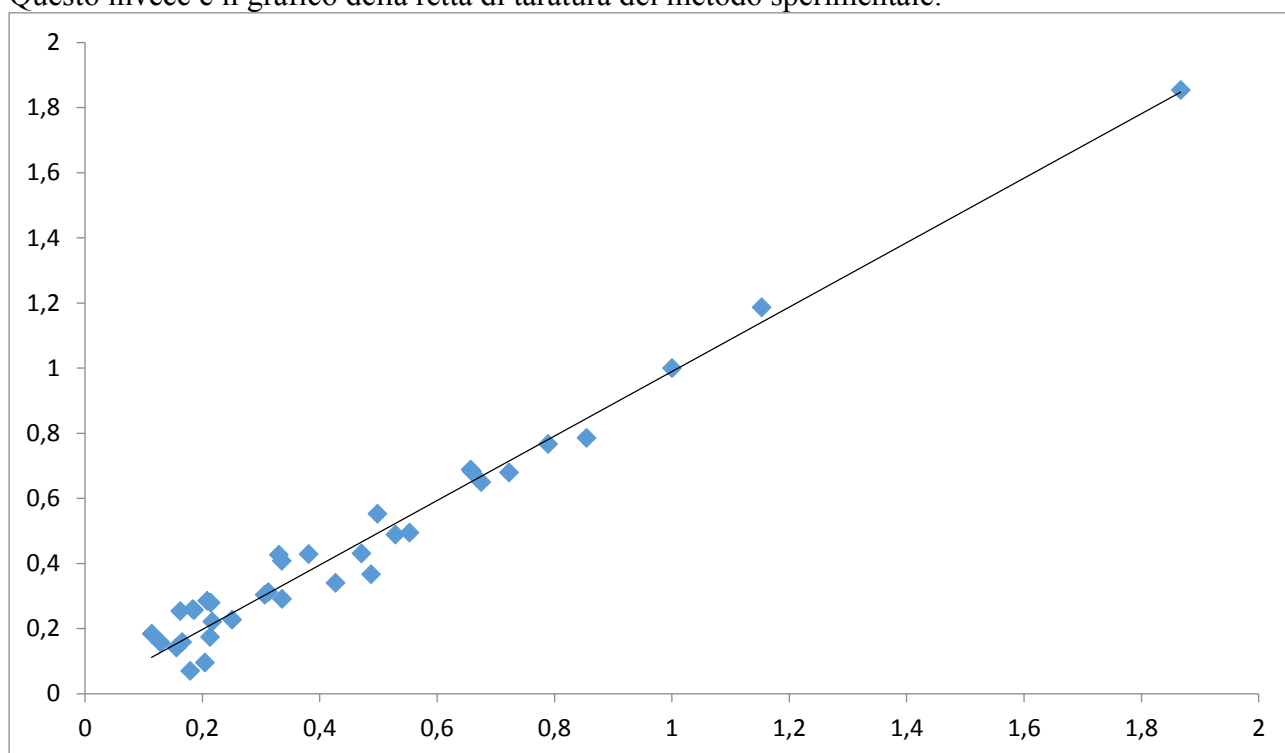
<i>intercetta</i>	3,30007E-08
<i>pendenza</i>	0,999999988
<i>R<sup>2</sup></i>	0,970172204
<i>Q</i>	16,41

Atomo o gruppo funzionale	P	Z
---------------------------	---	---

C	4,15	2,02
H	0,92	1,95
O	22,38	1,00E-09
Anello	6,44	3,57
C=C	5,39E-04	6,58
C=O	14,49	1,00E-09
CO <sub>2</sub>	19,62	0,58
OH	1,00E-09	0,24
CHO	1,00E-09	0,30
COC	9,06E-08	0,31

Tabelle 3.1 e 3.2

Questo invece è il grafico della retta di taratura del metodo sperimentale:



**Fig. 3.1**

L'RRF dell'Etanolo rispetto al Bifenile è stato calcolato usando campioni a concentrazioni note di entrambi i composti ed usando la seguente equazione:

$$RRF_{et} = \left( \frac{A_{et}}{C_{et}} \right) * \left( \frac{C_{bif}}{A_{bif}} \right)$$

**Eq. 3.2**

Questo perché per definizione l'RRF è il rapporto tra il fattore di risposta delle due sostanze e il fattore di risposta è dato dalla equazione 3.3:

$$RF = \frac{A}{C}$$

**Eq. 3.3**

Dove A indica l'area del picco cromatografico e C la concentrazione della sostanza. Il metodo appena discusso è utilizzabile solo quando si conosce la struttura delle sostanze di cui si vuole ricavare la concentrazione.

### 3.2- Pirolisi

Entrambe le pirolisi effettuate sono state effettuate ad una potenza erogata dai magnetron di 3 kW, con assorbente carbone di pirolisi da biomasse, per un tempo di 45 minuti e ad una temperatura massima di 773°K.

In tabella 3.3 sono elencati i risultati delle pirolisi effettuate:

Sostanza pirolizzata	% solido	% liquido	% gas
HDPE	10, 11	75,34	13,55
LDPE	5,77	70,59	23,64

**Tab. 3.3**

Risulta una scarsa produzione di carbone di pirolisi (la maggior parte della frazione solida rimasta dopo la pirolisi era costituita dall'assorbente) e una prevalente produzione della frazione liquida.

Il carbone di Pirolisi di HDPE risultava di consistenza cerosa e presentava diverse macchie gialle dovute a paraffine ad alto peso molecolare, il carbone di LDPE risultava invece di consistenza friabile, sebbene anche quest'ultimo presentasse alcune macchie dovute a materiale ceroso, tuttavia queste erano molto piccole e in quantità molto ridotta.

I risultati ottenuti sono soddisfacenti in quanto la frazione di maggiore interesse risultava quella liquida.

La maggiore formazione di fase gassosa nell'LDPE è probabilmente dovuta a una maggiore frammentazione in idrocarburi leggeri delle catene laterali, presenti nel polimero.

### 3.3-Caratterizzazione della frazione Liquida

#### 3.3.1-Analisi elementare

Sostanza	C%	H%	N%
Olio LDPE	85,12	14,62	0,26
Olio HDPE	84,76	15,30	0,04

**Tab. 3.4**

L'analisi non rivela presenza di altri elementi oltre a CHN (le percentuali se sommate danno 100) e si rileva una presenza minima di Azoto, possibilmente dovuta a contaminazioni derivanti dall'atmosfera di N<sub>2</sub> in cui è avvenuta la pirolisi.

#### 3.3.2-Proprietà fisiche dei liquidi

Le proprietà fisiche degli oli di pirolisi sono riportate in tabella 3.5

ID Campione	Tempo (s)	Tara	Tara+campione	Densità g/ml	Viscosità tabulata (cP)			

Cicloesano	469,78			0,7768	0,8831			
Clorobenzene	280,25			1,1034	0,7530			
p-xilene	286,67			0,8631	0,6030			
					Viscosità da Cicloesano (cP)	Viscosità da clorobenzene (cP)	Viscosità da p-xylene (cP)	Viscosità Media (cP)
LDPE	440,00	11,98	19,46	0,7478	0,7962	0,8478	0,9027	0,8489
HDPE	1792,00	14,74	22,34	0,7601	3,2962	14,2942	61,9874	26,5259

Tab 3.5

Gli oli ottenuti hanno valori di densità bassi e per l'LDPE anche la viscosità è bassa (inferiore a quella dell'acqua, che in condizioni normali è 0,89 cP) e risultano entrambi liquidi a temperatura ambiente, tuttavia nell'olio di HDPE risultavano presenti grumi di cera, la viscosità di quest'ultimo è risultata quindi enormemente alterata poiché uno di questi piccoli grumi ha ostruito per lungo tempo il capillare del viscosimetro, impedendo il deflusso completo dell'olio e facendo pervenire ad un risultato di viscosità non corretto.

Visti i risultati l'olio da pirolisi di LDPE risulta adatto ad un uso come combustibile o lubrificante anche senza ulteriori processi di distillazione, mentre per l'olio proveniente da pirolisi di HDPE saranno necessari ulteriori trattamenti per eliminare i grumi di cera in esso presenti, il più immediato dei quali potrebbe essere un trattamento di filtrazione o di deparaffinazione con solvente.

### 3.3.3-Analisi GCMS sulla frazione liquida

Nelle Figure 3.2-3.6 sono illustrati i cromatogrammi (TIC) ottenuti dalle analisi effettuate sulle frazioni liquide, ciascuno presenta una didascalia che chiarisce di quale sostanza si tratti e con quale standard. Il picco standard, dove possibile è indicato in figura.

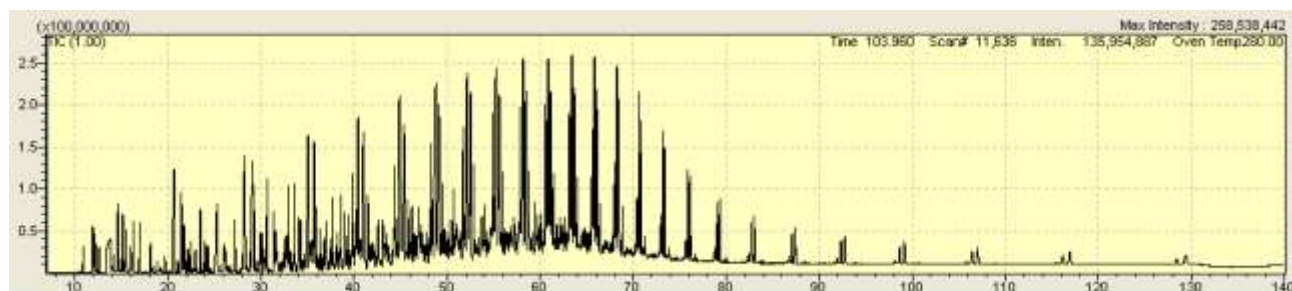


Fig. 3.2 Cromatogramma (TIC) di olio da pirolisi di HDPE con standard bifenile.

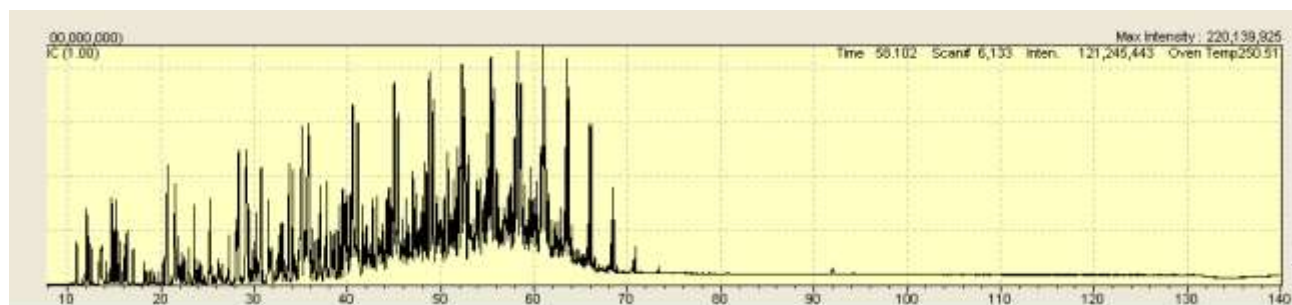


Fig. 3.3 Cromatogramma (TIC) di olio da pirolisi di LDPE con standard bifenile.

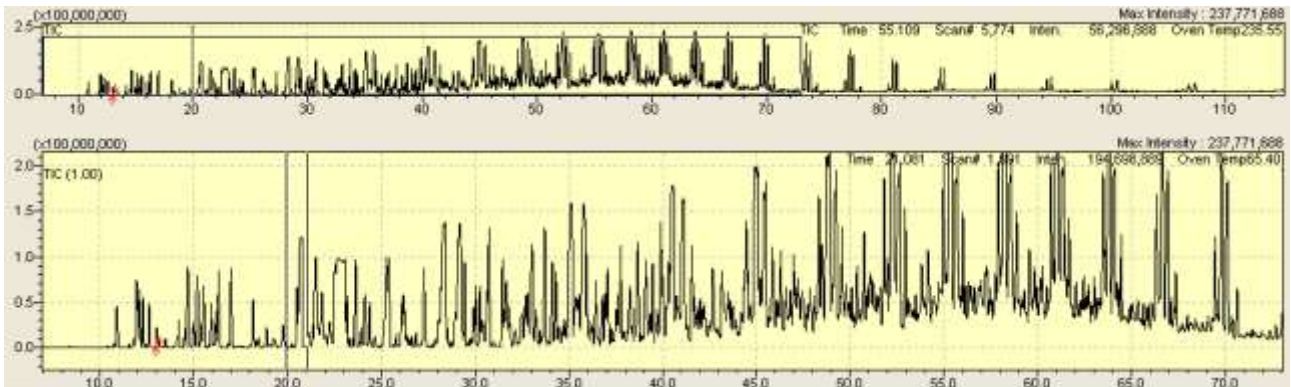


Fig. 3.4 Cromatogramma (TIC) dell'analisi GCMS dell'olio di pirolisi di HDPE con standard Etanolo, evidenziato in rosso. E' stata evidenziata solo una parte del cromatogramma perché troppo lungo da visualizzare per intero, tuttavia nella parte alta della figura è presente anche un'immagine ridotta del cromatogramma intero. Si nota chiaramente quanto l'Etanolo sia ben risolto rispetto ai picchi dei vari idrocarburi, sebbene abbia un fattore di risposta molto basso e quindi dia luogo ad un picco di dimensioni contenute.

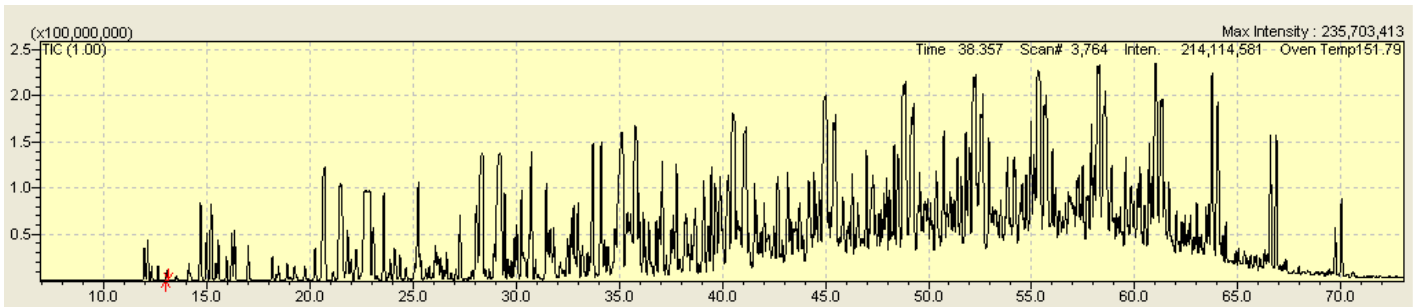


Fig. 3.5 Cromatogramma (TIC) dell'olio di pirolisi dell'LDPE. Il picco dell'etanolo è piccolo e poco visibile, ma risulta comunque ben risolto, per il resto valgono le considerazioni già fatte per l'analisi sull'olio da pirolisi di HDPE con standard etanolo.

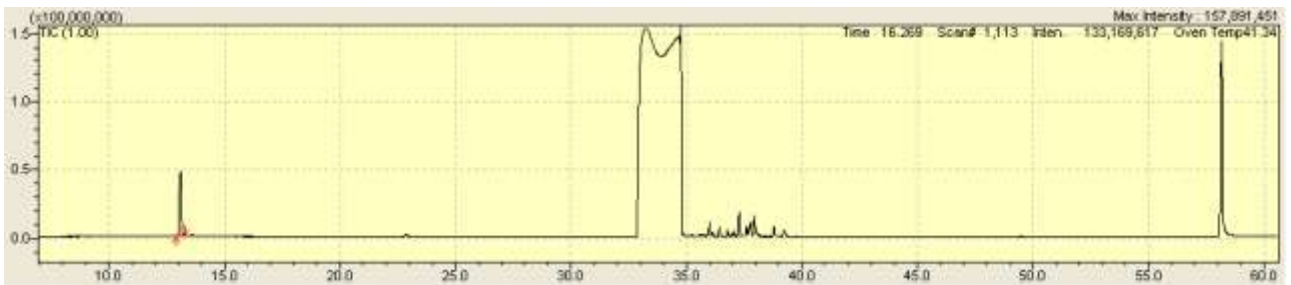


Fig. 3.6 Cromatogramma (TIC) di una soluzione di Bifenile (3,7 mg) e Etanolo (47,7 m) in 1 mL di THF come solvente, usato per calcolare il RRF dell'Etanolo rispetto al bifenile. Il picco centrale e molto slargato è dovuto al solvente, quello a circa 60 min di eluizione al bifenile, il primo picco (13 min) all'etanolo. I picchi di ridotte dimensioni dopo il solvente sono dovuti a impurezze costituite da tracce di altre sostanze presenti in soluzione.

Di seguito sono riportati i risultati delle analisi GCMS sulle frazioni liquide di entrambe le pirolisi. In tabella sono riportati i nomi delle sostanze, l'indice di certezza (I.C.), il tempo di ritenzione in colonna, il peso in mg, il RRF e la % in massa.

I.C. è l'indice di certezza ovvero la similarità tra la frammentazione MS del picco eluito a e lo spettro di massa del prodotto attribuito presente nella libreria NIST dello strumento. Similarità maggiore del 90% è indicata con una c (certo) similarità compresa tra 70 e 89% è indicata con p (probabile), sotto al 70% sarebbe stata indicata con i (incerto), ma non sono identificate sostanze con similarità inferiore al 70%

In fondo ad ogni tabella sono calcolati alcuni valori aggiuntivi, ovvero:

- % in massa di idrocarburi leggeri, rappresenta la frazione sulla massa totale delle sostanze identificate degli idrocarburi C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, da cui può essere ottenuto GPL;
- % in massa idrocarburi benzina, come sopra, ma per gli idrocarburi non aromatici C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>
- % in massa idrocarburi aromatici, aromatici complessivi
- % in massa idrocarburi C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub> frazione kerosene
- % in massa idrocarburi C<sub>13</sub>-C<sub>18</sub>, frazione gasolio
- % in massa idrocarburi C<sub>19</sub>-C<sub>20</sub>, frazione oli combustibili
- % in massa idrocarburi a più di 20 atomi di C, oli pesanti.
- % massa identificata sul totale è calcolata facendo il rapporto tra il valore della massa totale delle sostanze identificate e di quello totale dell'olio presente nella fiala.

Composto	I.C.	RT	Peso (mg)	RRF	% in massa
Propene	c	10,76	0,2	0,82	0,20
1- Butene	c	11,81	0,3	1,33	0,28
2- Eptene (E)	p	11,96	1,9	3,09	1,61
Etanolo (STD)	c	13,05	47,4	0,03	N/A
2- Metilbutano	p	12,12	2,0	1,66	1,68
Ciclobutano	p	12,32	1,8	1,42	1,54
2- Butene (E)	c	12,63	1,7	1,33	1,46
2- Metil 1- Butene	c	13,51	0,2	1,67	0,18
2,2- Dimetilbutano	p	14,17	0,2	2,22	0,17
1,3- Pentadiene (Z)	c	14,20	0,2	6,79	0,17
1- Pentene	c	14,53	0,5	1,80	0,42
3- Metilen eptano	p	14,68	2,4	2,70	2,03
2- Metil 2- Butene	c	14,99	1,0	1,86	0,85
Etilciclopropano	p	15,21	4,0	1,40	3,40
2- Metil 1,3- Butadiene	c	15,43	0,2	7,38	0,15
2- Pentene (Z)	p	15,55	2,0	1,93	1,68
1,1- Dimetilciclopropano	c	15,95	1,2	2,10	1,00
Trans- 1,2- Dimetilciclopropano	c	16,21	0,9	2,13	0,77
1,3- Pentadiene (E)	c	16,34	0,6	7,82	0,55
1,4- Pentadiene	p	17,00	0,7	8,13	0,56
Ciclopentene	c	18,18	1,2	2,46	1,05
4- Metil 1- Pentene	c	18,38	0,1	2,64	0,11
3- Metil 1- Pentene	c	18,48	0,1	2,65	0,12
Ciclopentano	c	18,90	0,4	2,49	0,38
2- Metilpentano	c	19,26	0,3	3,02	0,22
1,5- Esadiene	c	19,77	0,2	8,60	0,18
1- Esene	c	20,52	1,2	2,94	0,99
1- Ottene	p	20,76	4,9	3,82	4,16
1,4- Esadiene (Z)	c	21,15	0,1	9,20	0,11
Esano	c	21,36	0,4	3,34	0,30
2,4- Dimetil 1- Pentene	p	21,53	2,3	3,89	1,99
2- Esene (E)	c	21,84	1,4	3,06	1,23
3,3- Dimetil 1- Butene	c	22,02	0,3	3,09	0,25
3- Metilciclopentene	c	22,25	0,8	3,03	0,71

2,4- Esadiene (Z,Z)	c	23,19	0,3	9,85	0,22
1,3- Esadiene (E)	c	23,32	0,0	9,90	0,03
Metilciclopentano	c	23,50	0,1	3,44	0,09
3- Metilenpentano	p	23,64	1,8	3,31	1,50
2- Metil 1,3- Pentadiene (E)	c	23,94	0,1	10,16	0,09
1,4- Cicloesadiene	c	24,13	0,4	10,38	0,31
1,3- Cicloesadiene	c	24,40	0,3	10,50	0,22
Etenilcicloesano	p	24,68	0,2	4,38	0,15
2,3- Dimetil 1,3- Butadiene	p	25,29	1,0	10,73	0,86
Benzene	p	25,41	0,0	118,70	0,04
5- Metil 1- Esene	c	25,81	0,1	4,22	0,12
Cicloesano	c	26,10	0,7	3,82	0,58
2,4- Esadiene (E,E)	c	26,19	0,4	11,12	0,30
4- Metil 1- Esene	c	26,37	0,1	4,32	0,12
4- Metil 2- Esene (E)	c	26,53	0,1	4,34	0,05
2- Metilesano	c	26,64	0,1	4,81	0,08
1,4- Esadiene (E)	c	26,87	0,1	11,41	0,06
Cicloesene	p	27,29	1,9	3,54	1,63
1,2- Dietilciclobutano	p	27,87	0,1	3,13	0,10
2- Metil 1- Esene	c	28,07	0,4	4,59	0,37
Cicloeptano	c	28,41	4,9	4,81	4,15
1,5- Eptadiene (E)	c	28,53	0,1	11,71	0,08
3- Eptene (E)	c	28,95	0,5	4,74	0,40
3,3,4- Trimetilesano	p	29,21	3,2	6,38	2,73
1- Eptene	p	29,45	1,0	4,82	0,87
3- Metilcicloesene	c	29,67	0,0	5,36	0,04
3- Metil 2- Esene (Z)	c	29,79	0,1	4,87	0,08
4- Metil 1,4- Esadiene	p	29,93	0,2	12,28	0,13
1- Metil 2- Propilcicloesano	c	30,03	0,5	6,90	0,42
1- Metilcicloesene	c	30,27	0,7	4,68	0,64
1,6- Eptadiene	p	30,37	0,0	12,46	0,03
3- Etilciclopentene	c	30,44	0,2	4,81	0,17
Etilidenciclopentano	p	30,64	0,8	4,84	0,64
Cis- 1- Etil 2- Metilciclopentano	p	30,75	1,3	5,81	1,13
Etilciclopentano	c	31,47	1,1	5,32	0,92
1- Metil 1,4- Cicloesadiene	c	31,57	0,0	13,02	0,02
4- Metilcicloesene	c	31,66	0,7	5,00	0,62
Metilencicloesano	c	31,83	0,5	5,03	0,41
5,5- Dimetil 1,4- Ciclopentadiene	c	32,15	0,1	13,26	0,07
2- Ottene (E)	p	32,50	0,5	5,99	0,45
2- Metil 2,4- Esadiene	p	32,69	0,2	13,41	0,17
1- Etilciclopentene	p	32,81	0,5	5,18	0,39
7- Etil 1,3,5- Cicloeptatriene	p	33,04	0,1	106,07	0,08
1,3- Cicloeptadiene	p	33,24	0,2	13,71	0,16
2- Metil 4- Metilenesano	c	33,45	0,1	6,16	0,08
Cicloeptene	p	33,72	1,8	5,33	1,54
Cicloottene	p	34,13	1,0	6,05	0,85
1,7- Ottadiene	c	34,31	0,3	13,64	0,27
Cis- 1,2- Dimetilcicloesano	c	34,47	0,2	6,51	0,14
1,8- Nonadiene	p	34,68	0,1	13,62	0,05

2- Metil 1- Eptene	c	34,79	0,2	6,41	0,16
Cicloottano	c	35,14	3,6	6,64	3,11
4- Ottene (E)	p	35,39	0,6	6,52	0,49
4- Ottene (Z)	c	35,54	0,2	6,55	0,21
Tetradecano	p	35,78	1,7	11,59	1,41
2- Ottene (Z)	c	35,95	0,8	6,62	0,69
Trans- 1,2- Dimetilcicloesano	p	36,16	0,2	6,83	0,15
1,3- Dimetil 1- Cicloesene	p	36,25	0,1	6,43	0,12
3- Ottene (Z)	c	36,43	0,6	6,71	0,53
Biciclo [5.1.0] Ottano	p	36,78	0,3	9,38	0,28
3- Etilcicloesene	p	36,93	0,5	6,55	0,39
1- Metil 2- Metilencicloesano	p	37,07	0,9	6,58	0,76
1- Metil 4- Metilencicloesano	c	37,28	0,1	6,61	0,11
Cis- 1,4- Dimetilcicloesene	p	37,52	0,3	6,54	0,28
Propilciclopentano	c	37,62	0,2	7,11	0,21
(1- Metilpropil)- Cicloesano	p	37,76	0,7	8,67	0,60
3,- Etilidencicloesene (E,Z)	p	37,92	0,1	15,05	0,05
1,4- Dimetilencicloesano	p	38,11	0,0	15,13	0,03
Metilcicloeptene	p	38,25	0,5	6,78	0,45
2- Nonene (E)	p	38,36	0,1	7,86	0,09
1- Etilcicloesene	c	38,50	0,3	6,83	0,21
1,3,5- Cicloottatriene	p	38,68	0,1	138,96	0,05
4- Etilidencicloesene (E,Z)	p	38,85	0,0	15,42	0,03
p- Xilene	p	39,10	0,1	140,47	0,04
7- Metil 3,4- Ottadiene	p	39,33	0,1	15,45	0,06
4- Etilcicloesene	p	39,47	0,7	7,00	0,62
3,5- Dimetilcicloesene	p	39,71	0,4	7,04	0,36
Ciclododecene (Z)	c	39,90	1,2	8,68	1,04
Stirene	c	40,03	0,0	937,89	0,00
2,5- Dimetil 1- Esene	p	40,22	0,2	7,41	0,20
1,2- Dimetilbenzene	p	40,33	0,0	144,89	0,01
1- Tridecene	c	40,51	2,0	11,71	1,67
4- Nonene (E)	c	40,71	0,1	8,34	0,11
3- Nonene (E)	c	40,78	0,1	8,36	0,05
4- Nonene (Z)	p	40,84	0,0	8,37	0,01
1,1,2- Trimetilcicloesano	p	40,90	0,0	8,56	0,01
1- Decene	p	41,13	2,2	9,29	1,88
2- Nonene (Z)	p	41,27	0,2	8,46	0,17
1- Nonene	p	41,57	0,8	8,52	0,65
3,5- Dimetil 3- Eptene	p	41,67	0,2	8,54	0,14
1- Butilcicloesene	p	41,77	0,1	9,09	0,05
1,5- Cicloottadiene	p	41,85	0,1	16,61	0,07
1-(1- metiletil) Ciclopentene	p	42,02	0,2	7,45	0,20
2- Propenilcicloesano	p	42,13	0,1	8,18	0,07
4- Metil 1,3- Pentadiene	p	42,22	0,1	18,36	0,12
Etilidencicloottano	p	42,50	0,1	8,58	0,12
(2- Metilpropil) Cicloesano	c	42,67	0,6	9,80	0,54
2,3,3- Trimetil 1,4- Pentadiene	p	42,92	0,0	17,07	0,02
Cis- 1,3- Dimetil 2- Metilencicloesano	p	43,01	0,0	8,49	0,02
3,3,5- Trimetilcicloesene	p	43,16	0,8	8,52	0,68



3,5,5- Trimetil 1- Esene	p	43,31	0,1	8,87	0,06
1,2- Dimetil 3- (1-Metiletetil) Ciclopentano	p	43,43	0,1	9,45	0,07
1- Etil 2- Metilbenzene	c	43,52	0,0	139,72	0,01
1- Etil 3- Metilbenzene	c	43,62	0,0	140,06	0,01
3- Propilcicloesene	c	43,76	0,2	8,92	0,16
Undecano	p	43,91	0,1	11,44	0,06
1,9- Decadiene	p	44,20	0,1	17,37	0,10
1,2,3- Trimetilbenzene	p	44,35	0,0	142,40	0,01
1,11- Dodecadiene	p	44,45	0,2	17,99	0,19
3- (2- Metilpropil) Cicloesene	p	44,54	0,2	9,69	0,19
2- Metil 1- Nonene	c	44,69	0,1	10,09	0,10
1- Pentadecene	p	44,93	1,3	14,90	1,10
1- Undecene	p	45,07	0,6	11,12	0,52
3- Decene (Z)	c	45,15	0,1	10,20	0,08
1- Metil 2- Pentilcicloesano	p	45,27	0,1	12,27	0,08
2,6,11- Trimetildodecano	p	45,40	0,6	15,67	0,47
4- Decene (E)	p	45,49	0,6	10,27	0,50
2- Decene (Z)	c	45,85	0,6	10,35	0,50
Cis- Decaidronaftalene	p	46,08	0,1	12,87	0,09
Metilcicloeptano	p	46,30	0,6	8,75	0,51
1,13- Tetradeadiene	p	46,56	0,2	19,80	0,15
Indano	p	46,81	0,0	155,75	0,01
Butilcicloesano	p	46,98	0,4	10,79	0,34
Indene	p	47,08	0,0	993,60	0,00
1- (3- Metilbutil) Ciclopentene	p	47,24	0,4	8,37	0,31
Butilbenzene	p	47,44	0,0	138,20	0,03
1- Metil 3- Propilbenzene	c	47,91	0,0	139,56	0,01
Ciclododecene (Z)	p	48,10	0,2	12,44	0,17
4- Etil 1,2- Dimetilbenzene	p	48,22	0,0	140,46	0,00
1,12- Tridecadiene	p	48,34	0,4	20,02	0,36
Ciclododecene (E)	p	48,48	0,5	12,54	0,46
1- Eptadecene	p	48,75	1,0	18,23	0,85
1- Ottadecene	p	48,88	0,5	19,33	0,41
1- Tetradecene	p	49,26	1,4	15,28	1,22
3- Dodecene (E)	c	49,57	0,4	13,44	0,38
3- (1- Metiletetil) Cicloesene	p	49,69	0,0	9,80	0,04
Etenilcicloottano	p	49,78	0,1	10,83	0,12
2- Metildecaidronaftalene	p	49,96	0,1	14,70	0,08
1- Pentil 2- Propilciclopropano	p	50,08	0,1	12,54	0,11
1- Butilciclopentene	p	50,19	0,1	9,90	0,07
(2- Metilpropil) Ciclopentano	p	50,75	0,6	10,62	0,53
1,2- Dimetilcicloesene	p	50,90	0,2	9,03	0,18
1- Metil 1- H Indene	p	51,04	0,0	963,06	0,00
(1- Metil 2- Ciclopropen 1- il) Benzene	p	51,21	0,0	966,18	0,00
1- Pentilcicloesene	p	51,40	0,1	12,23	0,05
3- Cicloesildodecano	p	51,58	0,2	20,50	0,14
1- Nonadecene	p	52,17	0,8	21,74	0,67
3- Dodecene (Z)	p	52,28	0,5	14,01	0,44
Ciclododecano	p	52,40	0,1	14,21	0,05
2- Dodecene (Z)	p	52,63	1,3	14,10	1,14

3- Tetradecene (E)	c	52,93	0,4	16,42	0,38
5,7- Dodecadiene (Z,Z)	p	53,09	0,0	21,48	0,03
5,7- Dimetil 1,6- Ottadiene ( R )	p	53,18	0,0	20,91	0,03
Ciclotetradecano	c	53,49	0,1	16,74	0,06
Decilciclopentano	p	54,14	0,4	18,09	0,34
Esilbenzene	p	54,45	0,0	135,23	0,02
Dotriacontano	p	54,72	0,0	38,70	0,04
2,6- Dimetil 1- Eptene	p	55,10	0,0	11,29	0,03
1- Docosene	p	55,29	0,4	36,98	0,31
1- Esadecene	p	55,40	0,6	19,55	0,48
5- Butilnonano	p	55,62	0,7	16,84	0,61
1- Dodecene	p	55,71	0,6	14,93	0,47
2- Metilnaftalene	c	55,91	0,0	4153,52	0,00
1,1-Diciclopentilmetano	p	56,15	0,1	17,41	0,09
Cis- Ottaidro 1H Indene	p	56,34	0,1	14,99	0,12
1- Metilnaftalene	c	56,45	0,0	4193,93	0,00
6- Tridecene (Z)	p	56,62	0,1	16,37	0,08
2,5- Dimetil 1,6- Ottadiene (E)	p	56,90	0,2	22,37	0,14
1- Metilciclododecene	p	56,99	0,1	15,93	0,07
1,1-Dicicloesilmetano	p	57,28	0,3	18,72	0,24
2,6,10- Trimetildodecano	p	57,45	0,1	19,83	0,07
Eptilbenzene	c	57,55	0,0	133,80	0,01
1- Metilcicloottene	p	57,74	0,3	11,39	0,27
Ciclododecene (E)	p	57,91	1,0	10,47	0,86
Esadecano	p	58,51	0,4	21,44	0,38
7- Tetradecene (E)	p	58,58	0,6	18,18	0,49
7- Tetradecene (Z)	p	58,88	0,4	18,27	0,33
1- Etil 1- Metilcicloesano	p	59,12	0,1	12,37	0,11
1,3-Dicicloesilbutano	p	59,29	0,1	22,58	0,10
5- Tetradecene (E)	p	59,55	0,4	18,48	0,30
1,7- Dimetil 4-(1- Metiletil) Ciclodecano	p	59,80	0,2	19,98	0,14
Pentilciclopentano	p	60,15	0,2	13,82	0,16
Decilcicloesano	p	60,24	0,1	21,40	0,11
Ottilbenzene	p	60,48	0,0	132,64	0,02
2,6- Dimetil 1- Ottene	p	60,82	0,1	13,74	0,06
2- Metilottadecano	p	61,36	0,5	26,40	0,47
Trans- 1- Etil 4- Metilcicloesano	p	62,03	0,2	12,98	0,13
1,1'- Biciclopentile	p	62,18	0,0	17,37	0,02
(4- Ottildodecil) Ciclopentano	p	62,29	0,0	34,02	0,02
Metilcicloottano	p	62,43	0,1	13,06	0,10
1,1- Dimetilcicloesano	p	62,71	0,2	11,85	0,20
1,3-Dicicloesilpropano	p	63,14	0,0	24,04	0,04
2- Metil 1- Pentadecene	p	63,56	0,1	22,42	0,07
3- Esadecene (Z)	p	63,83	1,1	22,52	0,95
5- Propiltridecano	p	64,10	0,8	23,49	0,67
Cis- 1,3- Dimetilcicloesano	p	64,92	0,1	12,27	0,09
1,4- Didecilcicloesano	p	65,05	0,0	36,91	0,03
2- Dodecene (E)	p	65,34	0,1	17,51	0,09
1- (Cicloesilmetil) 4- (1- Metiletil) Cicloesano	p	65,63	0,1	25,00	0,05

Pentatriacontano	p	65,80	0,0	55,23	0,02
2- Cicloesilottano	p	65,91	0,1	20,63	0,05
1-Cicloesilottano	p	66,08	0,1	20,69	0,10
8- Eptadecene (E)	p	66,65	0,9	24,93	0,77
Esilcicloesano	p	67,27	0,1	18,24	0,05
Cis- 1- Etil 4- Metilcicloesano	p	67,98	0,1	14,22	0,05
1- Cicloesil 3- (2- cicloesiletil) Undecano	p	68,40	0,0	38,14	0,03
1,1'- Bicycloeptile	p	68,78	0,0	23,68	0,02
Pentilcicloesano	p	69,31	0,1	17,35	0,05
Ottadecano	p	70,11	0,5	28,67	0,46
4- Metil 4'- Pentil 1,1'- Bicycloesile	p	71,13	0,0	29,78	0,01
Trans- 1,3- Dimetilcicloesano	p	71,44	0,0	13,50	0,02
2- Butil 1,1,3- Trimetilcicloesano	p	71,59	0,0	20,91	0,01
Tetratetracontano	p	73,78	0,2	71,02	0,16
1- Metil 4- (1- Metiletil) Cicloesano	p	75,33	0,0	17,30	0,02
Trans- 1,4- Dimetilcicloesano	p	76,30	0,0	14,42	0,03
Esatriacontano	p	77,54	0,2	61,44	0,13
Triaccontano	p	81,33	0,1	54,06	0,12
Pentadecano	c	85,44	0,2	29,49	0,18
Nonacosano	c	89,87	0,1	57,81	0,08
Nonadecano	c	94,82	0,1	40,80	0,09
Eicosano	c	100,53	0,1	45,40	0,07
(2- Decildodecil) Cicloesano	p	101,80	0,0	62,09	0,00
Ottacosano	c	107,35	0,1	66,77	0,04
Totali:			164,6		100,00
Totali-Etanolio			117,2		
Massa % Idrocarburi leggeri					6,89
Massa % idrocarburi benzina					59,24
Massa % Aromatici					0,24
Massa % Kerosene					19,31
Massa % Gasolio					14,29
Massa % Oli combustibili					1,30
Massa % Idrocarburi Pesanti					0,72
Massa identificata sul totale (%)					30,7

Tab. 3.6

Olio di Pirolisi LDPE:

nome sostanza	I.C.	RT	Peso (mg)	RRF	% in massa
Ciclobutano	c	11,97	3,7	1,14	1,08
Isobutano	p	12,14	3,9	1,34	1,14
2-Butene (E)	c	12,33	1,3	1,18	0,37
2-Butene (Z)	c	12,64	1,3	1,18	0,36
Etanolio (STD)	c	13,05	47,4	0,03	N/A
2-Metil 2-Butene	c	13,52	0,4	1,62	0,10
2-Metilbutano	c	14,13	1,2	1,93	0,34

1,3-Pentadiene (E)	c	14,21	0,6	1,51	0,17
1-Pentene	p	14,69	8,4	1,77	2,44
2-Pentene (Z)	c	14,99	3,7	1,80	1,08
Etilciclopropano	p	15,21	8,1	1,88	2,34
2-Metil 1,3-Butadiene	c	15,44	1,2	1,64	0,36
1,1-Dimetilciclopropano	c	15,56	2,8	1,93	0,83
2-Metil 1-Butene	c	15,96	1,6	1,92	0,47
Trans- 1,2-Dimetilciclopropano	c	16,21	3,4	2,01	0,97
1,3-Pentadiene (Z)	c	16,35	4,1	1,74	1,17
1,4-Pentadiene	c	17,01	2,7	1,81	0,79
Ciclopentene	c	18,18	1,7	2,00	0,49
4-Metil 1-Pentene	c	18,38	0,3	2,58	0,09
3-Metil 1-Pentene	c	18,48	0,7	2,59	0,21
Ciclopentano	c	18,90	1,1	2,34	0,31
2-Metilpentano	c	19,25	1,0	3,01	0,28
1,5-Esadiene	c	19,76	0,9	2,50	0,25
3-Metilpentano	c	20,25	1,9	2,78	0,54
1-Esene	p	20,73	14,2	2,91	4,11
1,4-Esadiene (Z)	c	21,13	0,5	2,67	0,15
2,3-Dimetilpentano	p	21,46	10,2	3,80	2,96
3-Esene (E)	c	21,62	0,3	3,03	0,09
2-Esene (E)	c	21,83	2,8	3,06	0,82
4-Metil 2-Pentene	c	22,00	1,3	3,09	0,37
2-Metil 1,3-Pentadiene	p	22,25	2,7	2,81	0,78
3-Metil 2-Pentene (Z)	c	23,06	3,3	3,24	0,95
Cicloottano	p	23,59	3,5	4,34	1,01
2,3-Dimetil 2-Butene	c	23,81	0,2	3,34	0,05
2,4-Esadiene (E,E)	c	23,90	0,8	3,02	0,23
1,3-Cicloesadiene	c	24,10	2,6	2,84	0,77
1,4-Cicloesadiene	c	24,37	1,1	2,88	0,33
3-Metil 1,3-Pentadiene (E)	c	24,66	0,6	3,12	0,16
3-Metil 1,3-Pentadiene (Z)	c	25,09	0,8	3,17	0,23
2,3-Dimetil 1,3-Butadiene	p	25,26	4,9	3,19	1,43
3-Eptene (Z)	p	25,36	0,7	4,08	0,21
2,3-Dimetil 1-Pentene	c	25,63	0,3	4,12	0,09
5-Metil 1-Esene	c	25,79	0,4	4,15	0,12
3,3-Dimetil 1-Pentene	c	25,95	0,1	4,18	0,04
Cicloesano	c	26,08	1,3	3,74	0,38
1,3-Esadiene (Z)	c	26,17	0,3	3,31	0,09
1-Metil 1,3-Ciclopentadiene	p	26,24	0,5	3,10	0,15
4-Metil 1-Esene (Z)	c	26,36	0,7	4,24	0,19
4-Metil 2-Esene (E)	c	26,52	0,3	4,27	0,07
2-Metilesano	c	26,63	0,8	4,71	0,22
1,3-Esadiene (E)	c	26,86	0,3	3,39	0,08
1,1-Dimetilciclopentano	c	27,08	0,4	4,43	0,10
Cicloesene	p	27,28	3,3	3,53	0,95

1,3-Dimetilciclopentano	c	27,86	0,2	4,56	0,06
3,7-Dimetil 1-Ottene	c	28,07	2,9	6,28	0,85
Cicloeptano	c	28,36	10,7	4,64	3,11
1,5-Eptadiene (E)	c	28,51	0,3	4,19	0,09
3-Metil 2-Esene (Z)	c	28,70	0,3	4,62	0,08
3-Eptene (E)	c	28,94	1,2	4,66	0,36
3,3,4-Trimetilesano	p	29,21	9,8	6,38	2,84
2-Eptene (E)	c	29,45	2,6	4,74	0,76
3-Etil 2-Pentene	c	29,59	0,5	4,76	0,14
3-Metilcicloesene	c	29,67	0,2	4,44	0,07
3-Metil 3-Esene (Z)	c	29,78	0,4	4,79	0,11
4-Metil 1,4-Esadiene	p	29,92	1,2	4,39	0,35
1-Metil 2-Propilcicloesene	c	30,04	1,4	6,36	0,40
1-Metilcicloesene	c	30,27	3,2	4,53	0,93
1,6-Eptadiene	p	30,36	0,1	4,46	0,04
3-Etilciclopentene	c	30,44	0,5	4,55	0,13
1,1'-diciclopropilmetano	p	30,63	1,2	5,50	0,33
Cis- 1-Etil 2-Metilciclopentano	p	30,74	4,4	5,66	1,27
2-Metil 2,4-Esadiene	c	30,95	0,5	4,54	0,15
Etilciclopentano	c	31,47	3,2	5,15	0,92
1-Metil 1,4-Cicloesadiene	p	31,56	0,4	4,34	0,13
4-Metilcicloesene	c	31,66	1,0	4,73	0,29
Metilencicloesano	c	31,83	1,6	4,76	0,47
5,5-Dimetil 1,3-Ciclopentadiene	c	32,15	0,7	4,42	0,19
2-Ottene (E)	c	32,50	1,2	5,91	0,36
2,4-Dimetil 1,3-Pentadiene	p	32,68	1,4	6,28	0,42
Etilidenciclopentano	p	32,80	1,6	4,91	0,46
5-Undecene (Z)	p	32,89	0,1	8,06	0,03
Toluene	p	33,01	3,0	4,23	0,87
1,3-Cicloeptadiene	c	33,22	1,5	4,57	0,45
2-Metil 4-Etil-3-Butene	c	33,46	0,5	5,38	0,15
1-Butilcicloesene	p	33,57	0,3	7,10	0,08
Cicloeptene	p	33,72	5,8	5,04	1,67
1,5-Ciclododecadiene (E,Z)	p	34,13	4,0	6,79	1,17
1,7-Ottadiene	c	34,30	0,7	5,75	0,20
Cis- 1,2-Dimetilcicloesano	p	34,45	0,8	6,34	0,24
Biciclo[4.1.0] Eptano	c	34,69	0,2	6,23	0,07
2,5-Dimetilesene	c	34,80	1,2	6,33	0,34
1-Ottene	c	35,15	10,9	6,39	3,16
4-Ottene (E)	p	35,40	2,2	6,43	0,64
2,3-Dimetil 2-Esene	c	35,54	0,7	6,46	0,20
1-Dodecene	p	35,77	4,7	9,53	1,35
2-Ottene (Z)	p	35,96	1,9	6,54	0,56
2-Etil 1-Esene	c	36,18	1,3	6,58	0,39
1,3-Dimetilcicloesene	c	36,27	0,4	6,80	0,12
4-Ottene (Z)	c	36,44	1,4	6,62	0,41

Butilciclopentano	p	36,56	0,3	7,49	0,07
Cicloottene	c	36,79	1,5	6,14	0,43
1-Etilcicloesene	p	36,95	1,5	6,28	0,44
1,2-Dimetilcicloesene	p	37,09	3,6	6,31	1,05
1-Metil 4-Metilencicloesano	c	37,28	0,4	6,34	0,12
Trans- 1,2-Dimetilcicloesano	c	37,53	1,2	6,91	0,35
Propilciclopentano	c	37,63	0,7	6,93	0,21
(1-Metilpropil)-Cicloesano	p	37,77	2,1	8,53	0,61
1,4-Dimetilencicloesano	p	37,93	0,4	5,98	0,13
Metilcicloeptene	c	38,24	2,7	6,50	0,79
4-Decene (E)	p	38,36	0,4	8,59	0,12
3-Etilcicloesene	c	38,50	0,8	6,55	0,24
1,1,3,3-Tetrametilciclopentano	p	38,84	0,2	7,96	0,05
Trans- 1,3-Dimetilcicloesano	p	39,10	2,8	7,20	0,81
2-Metilundecano	p	39,32	0,8	11,07	0,24
Biciclo[2.2.2] Ottano	p	39,47	2,4	7,75	0,68
3,5-Dimetilottano	p	39,64	2,4	9,49	0,69
1,8-Nonadiene	c	39,89	2,5	7,52	0,73
1,2,3-Trimetilcicloesano	p	40,30	3,5	8,26	1,01
1-Tridecene	c	40,50	4,4	11,65	1,28
3-Nonene(E)	p	40,71	0,4	8,26	0,10
3-Undecene (E)	p	40,78	0,1	10,00	0,02
2-Metil 2-Ottene	p	40,85	0,4	8,28	0,12
Tetradecano	p	41,15	3,8	13,33	1,11
1,2,4-Trimetilciclopentano	p	41,28	0,7	7,60	0,21
5,5-Dimetil 1,3-Esadiene	p	41,46	0,1	6,95	0,02
(2-Metilpropil)- Cicloesano	p	41,57	1,5	9,39	0,44
3,5-Dimetil 3-Eptene	p	41,68	0,6	8,45	0,17
1-Pentilcicloesene	p	41,77	0,1	9,72	0,03
Etenilcicloesano	p	41,88	0,5	7,75	0,14
2-Etil Biciclo [2.2.1]Eptano	p	42,03	0,9	9,00	0,27
Propilcicloesano	p	42,15	0,1	8,63	0,04
1-Butilciclopentene	p	42,22	0,1	8,05	0,02
2,6,6-Trimetil Biciclo [2.2.1] Eptano	p	42,29	0,3	9,83	0,09
1,12-Tridecadiene	p	42,51	0,5	11,63	0,14
Metilcicloeptano	p	42,68	2,3	7,86	0,67
Cis- 1,3-Dimetil 1-Metilencicloesano	p	42,83	0,0	8,17	0,01
2,6-Dimetil 2-Ottene	p	42,91	0,3	9,61	0,08
7-Metil 3,4-Ottadiene	p	43,17	2,2	8,14	0,64
1-Decene	p	43,32	0,6	9,70	0,18
4-Etilottano	p	43,57	1,1	10,43	0,31
Biciclo [3.3.1] Nonano	p	43,75	1,1	9,36	0,32
2-Metilnonano	p	43,92	0,3	10,51	0,09
2,6-Dimetil 1-Ottene	c	44,19	2,3	9,89	0,66
1,3,5-Trimetilbenzene	p	44,33	0,2	7,42	0,05
Ciclododecene (Z)	c	44,45	1,2	9,41	0,34

3,7,7-Trimetil Biciclo [4.1.0] Eptano	p	44,56	0,4	10,36	0,13
1,2,3-Trimetilciclopentano	p	44,71	1,1	8,23	0,31
1-Pentadecene	p	45,05	4,5	14,87	1,30
3-Decene (E)	c	45,15	0,3	10,11	0,09
1,1'-Diciclopentiletano	p	45,27	0,2	12,28	0,07
Decano	c	45,50	4,5	10,89	1,30
Trans- 1-Metil 4-(1-Metiletil) Cicloesano	p	45,68	0,1	10,31	0,03
2-Decene (Z)	c	45,85	1,2	10,27	0,36
Spiro [4.5] Decano	p	46,08	0,3	10,72	0,10
3-Propilcicloesene	p	46,16	0,3	8,81	0,10
Ciclodecano	p	46,31	1,3	10,45	0,38
4-Decene (Z)	p	46,44	0,2	10,40	0,07
1,13-Tetradecadiene	p	46,57	0,7	13,73	0,20
Biciclopentile	p	46,73	0,0	10,87	0,01
Ciclopentilpentano	c	46,99	1,5	10,61	0,43
4-(1,1-Dimetiletil) Cicloesene	p	47,12	0,2	10,79	0,06
3-Metildecano	c	47,31	1,3	12,32	0,38
2,6,11-Trimetildodecano	p	47,43	0,2	16,37	0,07
5-Metildecano	c	47,59	0,4	12,39	0,11
3,3-Dimetilottano	p	47,71	0,4	11,42	0,11
3-(2-Metilpropil) Cicloesene	p	47,85	0,6	10,13	0,17
2-Pentil 1-Eptene	p	47,97	0,8	12,78	0,24
Undecano	p	48,11	0,6	12,53	0,19
Ciclodecene (E)	p	48,33	1,6	10,23	0,45
2-Esilottene	p	48,51	1,6	14,98	0,45
1-Eptadecene	p	48,75	2,3	18,18	0,67
1-Undecene	p	48,87	2,5	11,98	0,74
2-Metildecano	p	49,16	2,7	12,80	0,78
3-Tetradecene (E)	p	49,27	1,2	15,22	0,34
1-Metil 2-Pentilcicloesano	p	49,49	0,6	13,26	0,18
3-Dodecene (E)	c	49,58	0,5	13,20	0,14
Tetraidrodiciclopentadiene	p	49,69	0,2	10,94	0,04
Cis- Ottaidroindene	p	49,79	0,3	10,66	0,09
3-Etil 4-Metilesano	p	49,85	0,2	10,89	0,05
Metilcicloottano	c	50,09	0,5	10,26	0,14
4,6-Dimetildodecano	p	50,18	0,2	16,25	0,07
Ciclododecano	p	50,38	1,4	13,49	0,42
6-Tridecene (Z)	p	50,52	0,1	14,53	0,02
1-Ottadecene	p	50,74	1,3	20,00	0,38
5-Metilundecano	p	51,06	0,5	14,37	0,14
2-Dodecene (E)	p	51,22	0,3	13,64	0,09
2-Metil 1-Undecene	p	51,41	1,1	13,69	0,31
2-Metilottadecano	p	51,59	0,5	22,19	0,14
Ciclododecene (Z)	c	51,81	1,5	13,15	0,44
2-Dodecene (Z)	p	51,99	1,4	13,85	0,40
1-Nonadecene	p	52,18	1,8	21,68	0,52

1-Docosene	p	52,27	0,7	25,07	0,19
2,4-Dicicloesilbutano	p	52,40	0,1	18,43	0,03
Dodecano	p	52,54	1,6	14,79	0,45
Ciclotetradecano	p	52,64	1,5	16,33	0,43
1-Esadecene	c	52,93	1,1	18,61	0,32
1-Metilcicloottene	p	53,21	0,1	10,15	0,04
Pentadecano	p	53,27	0,1	18,38	0,03
Spiro [5.6] Dodecano	p	53,36	0,1	14,47	0,04
4-Dodecene (E)	p	53,5	0,4	14,25	0,12
2,6,10-Trimetildodecano	p	53,83	1,2	18,58	0,34
1,2-Dimetilciclopentano	p	53,99	0,2	8,83	0,06
3-Cicloesildodecano	p	54,15	0,7	21,40	0,19
2,3,3-Trimetilesano	p	54,22	0,8	11,84	0,24
1,1,3-Trimetilciclopentano	p	54,45	0,9	10,03	0,27
2,6-Dimetil 1-Eptene	p	54,55	0,7	11,06	0,21
Esatriacontano	p	54,74	0,2	43,36	0,06
Ciclododecene (E)	p	54,97	1,3	13,78	0,37
1-(2-Etilciclopropil) Pentano	p	55,11	0,8	12,44	0,24
5-Tetradecene (E)	p	56,16	0,5	17,35	0,16
1,11-Dodecadiene	p	56,34	0,4	14,04	0,12
3-Metiltridecano	p	56,79	0,4	18,39	0,12
Trans- 1-Etil 4-Metilcicloesano	p	56,87	0,1	11,65	0,04
Etilidencicloottano	p	56,99	0,1	12,06	0,03
2,6-Dimetilundecano	p	57,07	0,1	17,27	0,03
6-Dodecene (E)	p	57,22	0,6	15,24	0,17
Bicloesile	p	57,29	0,4	15,53	0,11
2-Metil 2-Undecene	p	57,39	0,1	15,28	0,03
2-Undecene (Z)	p	57,48	0,9	14,09	0,26
3,8-Dimetildecano	p	57,68	0,4	16,24	0,12
1,2-Dimetil 3-(1-Metiletetil) Ciclopentano	p	57,74	0,3	12,22	0,09
Vinilcicloottano	p	57,90	1,3	12,25	0,39
Cis- 1,3-Dimetilciclopentano	p	58,03	0,8	9,49	0,22
1-Ciclopentil 4-Ottildodecano	p	58,20	1,0	31,69	0,28
Esadecano	p	58,50	1,3	21,43	0,38
1-ciclopentildecano	p	58,59	1,2	19,42	0,34
7-Tetradecene (Z)	p	58,88	0,7	18,19	0,20
2,4,4-Trimetil 2-Pentene	p	59,12	0,5	10,75	0,14
2-Cicloesilottano	p	59,29	0,2	18,39	0,05
Ottadecano	p	59,41	0,1	24,29	0,02
1,7-Dimetil 4-(1-Metiletetil) Ciclodecano	p	59,81	0,5	19,82	0,15
Pentacosano	p	59,96	0,1	33,45	0,04
7-Tetradecene (E)	p	60,15	0,6	18,58	0,16
7-Metil 6-Tridecene	p	60,26	0,7	18,61	0,19
3-Metiltetradecano	p	60,47	0,3	20,87	0,10
2-Metildecaidronaftalene	p	60,70	1,1	15,27	0,31
5-Propiltridecano	p	61,34	1,7	22,47	0,50



1-Metil 2-Propilcicloesano	p	62,03	0,5	14,00	0,13
Tetratetracontano	c	62,28	0,1	59,94	0,02
2-Butil 1,1,3-Trimetilcicloesano	p	62,43	0,2	18,04	0,06
4,9-Dipropildodecano	p	62,57	0,1	25,79	0,03
3-Esadecene (Z)	p	63,01	0,3	22,15	0,10
1,3-Dicicloesilpropano	c	63,14	0,1	20,92	0,03
2,6,10,14-Tetrametilesadecano	p	63,22	0,1	28,54	0,02
1-Metilcicloundecene	p	63,30	0,0	16,06	0,01
2-Metil 1-Pentadecene	c	63,57	0,2	22,35	0,07
(1-Metilpropil)-Cicloottano	p	64,68	0,0	17,33	0,00
1,4-Didecilcicloesano	p	64,75	0,0	36,63	0,00
2,3,4-Trimetil 2-Pentene	p	64,89	0,2	11,80	0,05
Pentatriacontano	p	65,03	0,0	50,13	0,01
Ottacosano	p	65,46	0,0	40,71	0,01
1-(Cicloesilmetil)- 4-Isopropilcicloesano	p	65,62	0,1	23,08	0,03
2-Metilesadecano	p	65,8	0,1	25,50	0,02
3-Metileptadecano	p	66,06	0,1	27,01	0,03
8-Eptadecene	c	66,58	0,9	24,83	0,26
Dotriacontano	p	66,87	0,6	47,28	0,16
1,2,4-Trimetilcicloesano	p	67,69	0,0	13,87	0,01
1,1-Dimetilcicloesano	p	67,96	0,1	12,51	0,02
Bicicloottile	p	68,10	0,0	23,95	0,00
Eicosano	p	68,19	0,0	30,79	0,00
Metilcicloesano	p	68,41	0,0	11,19	0,01
2-Metiltetradecano	p	68,46	0,0	23,63	0,01
Bicicloeptile	p	68,76	0,0	21,39	0,01
2-Metil 1-Nonene	p	68,88	0,0	15,42	0,01
1,1-Dicicloesiletano	p	69,05	0,0	21,48	0,01
Nonadecano	p	69,13	0,0	29,74	0,00
1-Cicloesildecano	p	69,30	0,0	24,44	0,01
8-Esilpentadecano	p	69,57	0,0	32,89	0,00
Tricosano	c	70,03	0,3	36,09	0,10
11-Ciclopentileneicosano	p	70,33	0,0	41,02	0,01
2-Metilnonadecano	p	71,29	0,0	32,19	0,00
1-Etil 1-Metilcicloesano	p	71,42	0,0	14,63	0,00
1-Cicloesil 2-Decildodecano	p	71,91	0,0	43,75	0,00
Dicicloesilmetano	p	73,02	0,0	21,25	0,00
8-Eptilpentadecano	c	73,7	0,1	36,41	0,03
Nonacosano	c	77,48	0,0	49,83	0,01
Entriacontano	c	78,35	0,1	53,73	0,02
Docosano	c	78,55	0,1	38,81	0,03
Triaccontano	p	81,29	0,0	54,01	0,01
Eptacosano	c	93,32	0,1	56,04	0,04
Eptadecano	c	109,95	0,1	42,62	0,04
Totali:			392,580		100,00
Totali-Etanol:			345,180		

Massa Idrocarburi Leggeri %					2,95
Massa Idrocarburi Benzina %					57,52
Massa Idrocarburi Kerosene %					23,60
Massa Idrocarburi Aromatici %					0,92
Massa Idrocarburi Gasolio %					10,02
Massa Idrocarburi Olio Combustibile %					0,69
Massa Idrocarburi Pesanti %					1,02
Massa Identificata sul totale %					91,39

Tab. 3.7

Dalle analisi GCMS emerge che in entrambe i casi la maggior parte delle sostanze individuate, sono idrocarburi a catena corta, alcani e cicloalcani e relativi alcheni e dieni.

LDPE ha prodotto attraverso la pirolisi un maggior numero di sostanze identificate, e tra di esse vi era una varietà e una quantità di alcani ed alcheni ramificati superiore a quella presente nell'olio di HDPE, ciò è in accordo con la struttura dei due polimeri e con quanto riportato in precedenti articoli scientifici merito relativi allo stesso argomento.

Gli idrocarburi aromatici prodotti sono quasi totalmente costituiti da benzene e suoi derivati, solo nell'olio di HDPE si rileva la presenza di aromatici policiclici, nello specifico Indene, Indano e Naftalene, in accordo con il meccanismo di pirolisi proposto nell'introduzione.

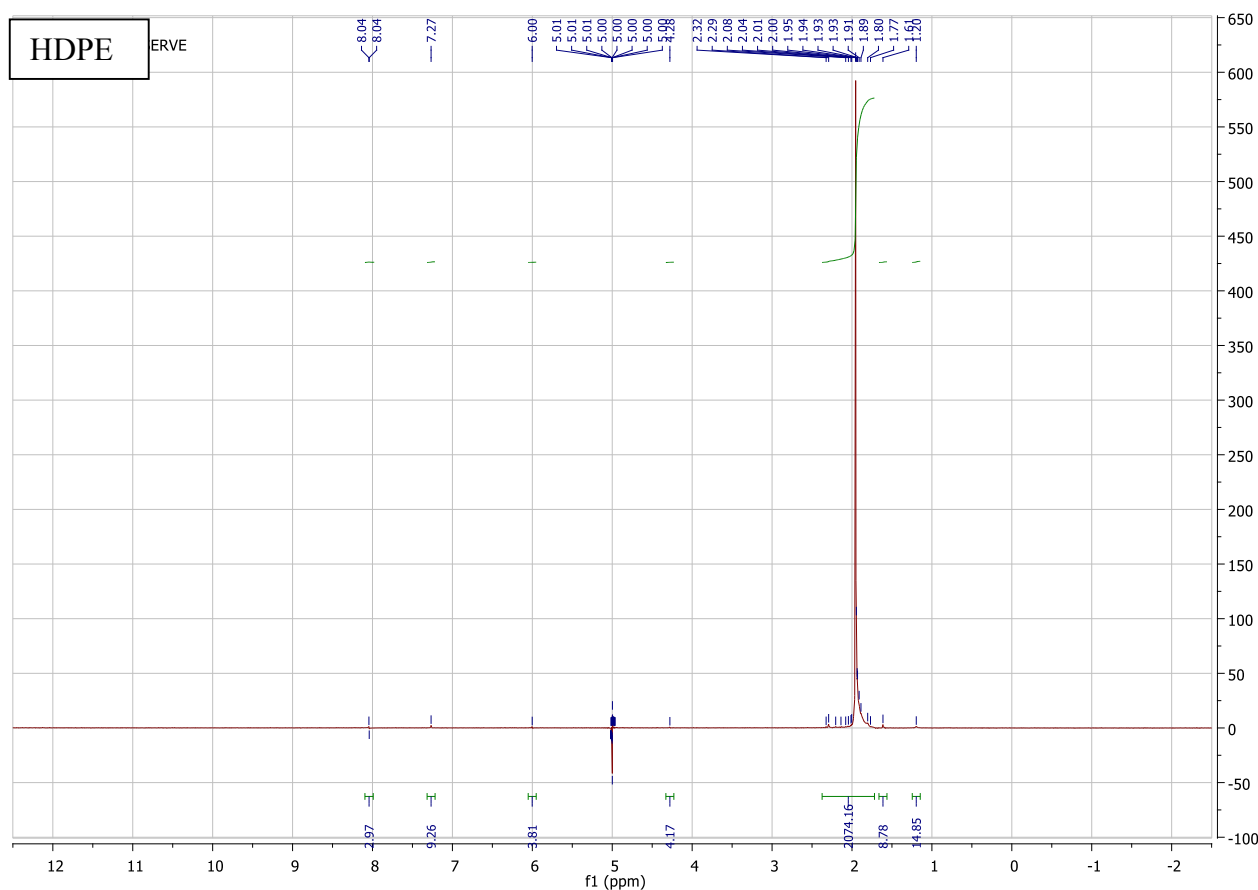
Si rileva altresì una grande quantità di idrocarburi ciclici, sia a ciclo singolo che biciclici, compresi spiroalcani, il cui meccanismo di formazione è ipotizzabile attraverso una ciclizzazione radicalica.

La bassa quantità di pirolizzato identificata nell'olio di HDPE è attribuibile alla maggiore stabilità dell'HDPE che dà luogo alla formazione di cere e da queste di prodotto solido (Char). Le cere presenti nell'olio non sono risultate riconoscibili tramite l'uso della GCMS per due principali motivi:

- 1) Idrocarburi ad alto peso molecolare e quindi altobollenti non vengono eluiti dalla colonna cromatografica, non uscendone e non venendo rilevati dal sistema MS.
- 2) Il limite di lavoro di m/z nell'analizzatore di massa era di 500 uma, idrocarburi a grande peso molecolare non danno un numero di frammenti a m/z inferiore a tale numero sufficienti ad essere riconosciuti in modo chiaro.

### 3.3.4-Analisi <sup>1</sup>H NMR

Di seguito in figura 3.7 e 3.8 si riportano gli spettri <sup>1</sup>H NMR rispettivamente dell'olio di pirolisi di HDPE e LDPE.



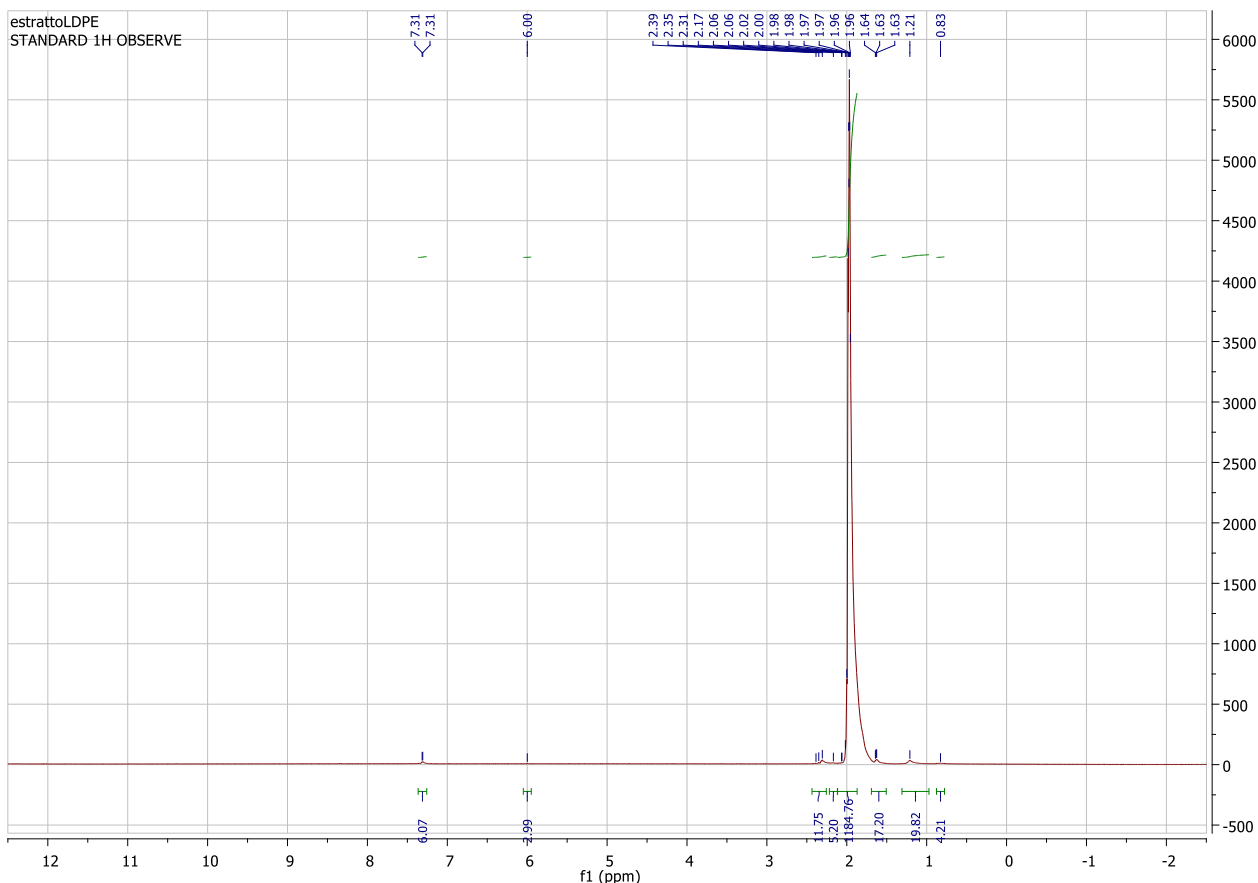
**Fig. 3.7** Analisi  $^1\text{H}$ NMR dell'olio di pirolisi di HDPE.

I picchi principali sono riportati nella seguente tabella con relative assegnazioni e Aree dei picchi.

Chemical shift (ppm)	Area	Assegnazione
1,2	4,85	CH <sub>2</sub> di Alcani
1,6	8,78	CH <sub>3</sub> in $\beta$ CH <sub>2</sub> e CH in $\gamma$ ad un anello aromatico.
1,8-2,3	2074,16	CH e CH <sub>2</sub> alchilico, o in $\beta$ ad un anello aromatico.
4,2	4,17	R=CH <sub>2</sub>
6,0	9,81	C=CH
7,3	9,26	Aromatici
8,0	2,97	Aromatici

**Tab. 3.8**

Come atteso il picco più intenso è dovuto ai gruppi CH e CH<sub>2</sub> alchilici che costituiscono la quasi totalità degli idrogeni presenti, picchi meno intensi sono dati dagli idrogeni sugli atomi di carbonio del doppio legame degli 1-alcheni e degli alcheni con doppio legame interno, da gruppi alchilici legati agli idrocarburi aromatici e agli idrogeni di vari tipi di aromatici.



**Fig. 3.8** Analisi  $^1\text{H}$ NMR dell'olio di pirolisi di LDPE

I picchi principali sono riportati in tabella 3.9 con relative assegnazioni ed aree dei picchi:

Chemical Shift (ppm)	Area	Assegnazione
0,8	4,21	Metile terminale di alcani
1,2	19,82	$\text{CH}_2$ di alcani
1,6	17,20	$\text{CH}_3$ in $\beta$ $\text{CH}_2$ e $\text{CH}$ in $\gamma$ ad un anello aromatico.
1,9-2,3	1184,76	$\text{CH}$ e $\text{CH}_2$ alchilico, o in $\beta$ ad un anello aromatico.
2,4	11,75	Picco del solvente (DMSO)
6,0	2,99	$\text{C}=\text{CH}$
7,31	6,07	Aromatici

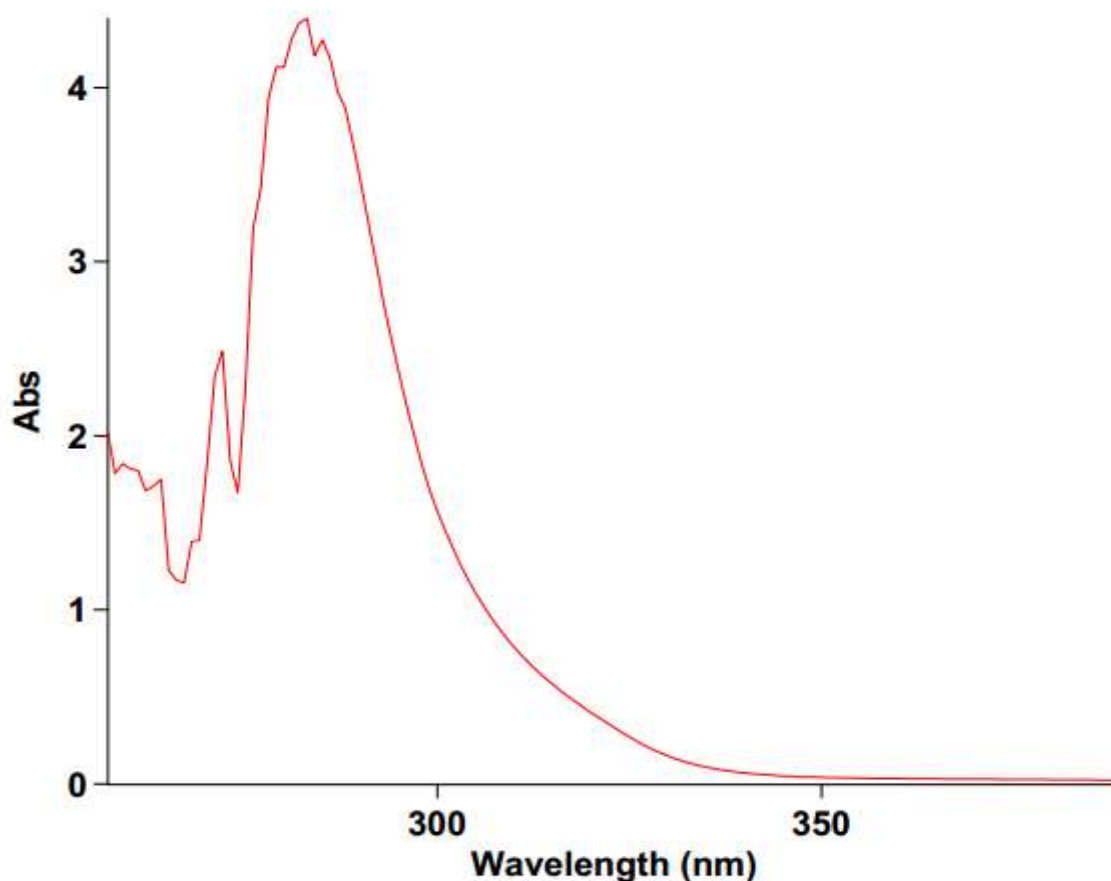
**Tab.**

**3.9**

I risultati delle analisi HNMR risultano simili, ma con alcuni importanti differenze: risulta visibile il picco del solvente, che non era presente nell'analisi fatta su HDPE, stesso dicasi per un picco dovuto ai metili terminali degli alcani, non risulta presente il picco artefatto a 5 ppm con altezza negativa, vista l'intensità di tale picco e la posizione peculiare è ragionevole fosse dovuto ad un errore di fasatura dello spettro e non è stato considerato durante le assegnazioni. Il picco degli idrogeni legati al carbonio terminale degli 1-Alcheni non risulta presente, ciò tuttavia contrasta con i dati sperimentali GCMS.

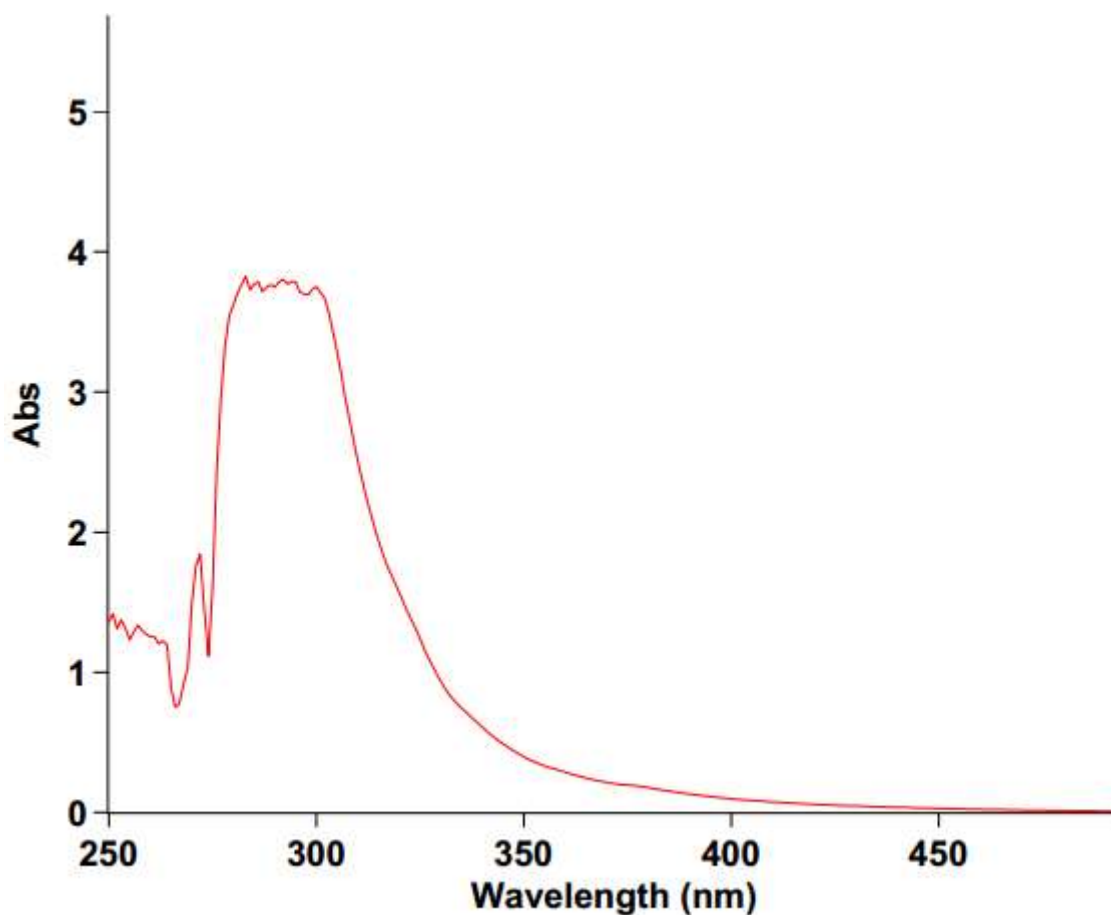
### 3.3.5-Analisi UV-VIS

Di seguito sono allegati gli spettri UV-VIS delle frazioni liquide e relative interpretazioni.



**Fig. 3.9** Spettro UV-VIS dell'olio di pirolisi di HDPE

Dallo spettro emerge un unico picco molto largo che va dai 260 ai 280 nm, dovuto all'assorbimento dei dieni coniugati, sia lineari che ciclici, presenti nella soluzione. A causa della loro grande quantità e similarità dei picchi di assorbimento di ciascuna molecola i dieni non risultano identificabili, poiché essendo molto simili e con assorbimenti vicini, finiscono per sovrapporsi creando un unico picco a bassa risoluzione. Vi è anche un picco più piccolo che compare come spalla del precedente prima dei 260 nm, l'assegnazione di tale picco è incerta. Dallo spettro non emergono ulteriori informazioni visto che gli alcheni non coniugati assorbono a lunghezze d'onda minori di 200 nm, l'assorbimento delle specie coniugate a lunghezza d'onda maggiore è infatti dovuto all'effetto batocromo.



**Fig. 3.10** spettro UV-VIS dell'olio di pirolisi da LDPE

Vista la somiglianza dei due spettri si possono fare esattamente le stesse considerazioni dello spettro di assorbimento precedente.

### 3.4-Caratterizzazione della frazione solida

#### 3.4.1-Analisi Elementare

In Tabella 3.10 sono elencate le % in massa dei componenti del carbone prima e dopo l'estrazione con solvente

Sostanza	C%	H%	N%	H/C
HDPE	86.67	4.9	8.42	0.05
HDPE dopo estrazione	97.72	0.17	1.03	<0.01
LDPE	81.74	7.21	0	0.09
LDPE dopo estrazione	83.69	6.62	3.12	0.08

**Tab. 3.10**

I Carboni di pirolisi di HDPE e LDPE presentano significative percentuali in massa di atomi diversi da C H ed N, ciò è dovuto al fatto che il campione analizzato conteneva quantità di carbone

proveniente da pirolisi di biomasse e usato come assorbente per la pirolisi, il quale aveva una % in massa di ossigeno attorno al 20% come emerso da precedenti lavori in merito.

Il rapporto H/C è molto basso per i carboni di pirolisi di HDPE che presentano valori simili a quelli delle antraciti naturali (H/C <0,05).

Prima dell'estrazione il carbone da HDPE si presentava di consistenza cerosa e con vistose macchie gialle attribuibili a paraffine ad alto peso molecolare sulla propria superficie, il carbone da LDPE risultava invece di consistenza friabile, ma presentava anche esso rare macchie di paraffine. Dopo l'estrazione entrambe i campioni si presentavano all'aspetto come dei solidi neri, porosi e di consistenza friabile.

Tutte le frazioni solide possono essere riutilizzate come assorbenti MW o come combustibili.

### 3.4.2-Analisi GCMS sull'estratto dal carbone di pirolisi

Estratto dal solido di Pirolisi di HDPE:

nome sostanza	Certezza	RT	peso (mg)	RRF	% in massa
1,2-Butadiene	p	18,00	0,0	1,52	14,31
1-Decene	c	44,85	0,0	9,69	1,03
Etanolo	c	13,52	47,7	0,03	N/A
1-Undecene	c	48,68	0,0	11,52	1,67
Undecano	c	49,07	0,0	12,33	0,94
1-Dodecene	c	52,11	0,0	13,40	1,99
Dodecano	c	52,45	0,0	14,25	1,30
1-Tridecene	c	55,24	0,0	15,33	2,75
Tridecano	c	55,54	0,0	16,23	1,89
1-Pentadecene	c	58,14	0,0	18,53	4,49
Tetradecano	c	58,42	0,0	18,26	2,73
1,12-Tridecadiene	c	60,67	0,0	16,02	1,19
1-Ottadecene	c	60,94	0,0	23,19	5,14
Eicosano	c	61,20	0,0	26,67	3,03
1,13-Tetradecadiene	c	63,45	0,0	18,06	1,33
1-Esadecene	c	63,70	0,0	21,62	7,06
Ottacosano	c	63,96	0,0	38,40	2,77
Ciclotetradecano	c	64,40	0,0	19,29	0,57
1,11-Dodecadiene	p	66,30	0,0	16,14	2,31
1-Eptadecene	c	66,56	0,0	23,96	6,82
Esatriacontano	c	66,83	0,0	51,11	2,23
8-Eptadecene	c	67,33	0,0	24,24	0,52
Ciclododecene	p	69,43	0,0	16,81	1,69
1-Docosene	c	69,72	0,0	32,28	4,53
Tetratetracontano	c	70,01	0,0	65,04	1,46
1-Nonadecene	c	70,60	0,0	28,32	0,89
1,7-Dimetil 4-(1-metiletil) Ciclododecano	p	72,36	0,0	23,15	0,19
1-Ciclopentildecano	p	72,68	0,0	23,25	0,45
2,6,6-Trimetil Bicyclo[3.1.1]Eptano	p	73,04	0,0	16,40	1,49
Ciclododecano	c	73,37	0,0	18,97	5,43

Pentatriacontano	c	73,70	0,0	54,85	1,11
1-Tetradecene	p	74,37	0,0	22,18	0,84
1-Ciclopentil 4-Ottildodecano	p	77,17	0,0	40,56	1,70
2-Metilottadecano	c	77,48	0,0	32,17	1,41
3-Cicloesildodecano	p	78,17	0,0	29,83	0,52
Tetradecilbenzene	p	81,16	0,0	32,18	0,11
Dotriacontano	c	81,29	0,0	55,48	0,53
Nonacosano	c	84,58	0,0	52,51	4,47
3-Tetradecene (E)	p	85,06	0,0	25,36	0,82
2,6,10-Trimetildodecano	p	85,41	0,0	28,72	0,78
1-Cicloesil 2-Decildodecano	p	89,47	0,0	52,54	0,13
Nonadecano	p	89,83	0,0	37,30	0,16
11-Ciclopentileneicosano	p	109,08	0,0	59,57	1,76
Docosano	c	110,97	0,0	52,92	3,45
Totali			47,9		100,00
Totali-EtanoLO			0,2		
Massa % Idrocarburi Leggeri					14,31
Massa % Idrocarburi Benzina					0,00
Massa% Idrocarburi Kerosene					17,86
Massa% Idrocarburi Aromatici					0,11
Massa% Idrocarburi Gasolio					37,58
Massa% Oli Combustibili					2,58
Massa% Idrocarburi Pesanti					24,13
mg Idrocarburi in 1mL di Acetonitrile			20,7		
Massa% Idrocarburi Identificati					2,02

**Tab 3.10**

Estratto dal solido di pirolisi di LDPE:

Nome sostanza	Affidabilità	rt	peso (mg)	RRF	% in massa
Etanolo	c	11,676	47,7	0,03	N/A
1,2-Butadiene	p	18,064	0,0	1,76	28,63
Metilciclobutano	p	22,768	0,0	3,15	3,64
1-Decene	c	44,861	0,1	11,23	50,08
1-Undecene	c	48,691	0,0	13,34	0,25
Undecano	c	49,077	0,0	14,29	0,49
1-Dodecene	c	52,114	0,0	15,52	0,29
Dodecano	c	52,456	0,0	16,51	0,62
3-Tetradecene (E)	c	55,245	0,0	19,08	0,40
Tridecano	c	55,551	0,0	18,80	0,82
1,13-Tetradecadiene	c	57,872	0,0	19,07	0,58
1-Pentadecene	c	58,148	0,0	21,47	0,15
Esadecano	c	58,427	0,0	23,93	1,11
1,12-Tridecadiene	c	60,681	0,0	18,55	0,89
1-Ottadecene	c	60,945	0,0	26,86	0,18



Eicosano	c	61,21	0,0	30,89	1,13
1-Tridecene	p	61,626	0,0	19,81	1,16
1,11-Dodecadiene	c	63,456	0,0	17,89	0,17
1-Esadecene	c	63,709	0,0	25,04	0,33
Tetradecano	c	63,966	0,0	23,16	1,72
Ciclotetradecano	c	64,409	0,0	22,34	1,25
2,6,6-Trimetil Biciclo[3.1.1]Eptano	p	66,311	0,0	17,24	0,17
1-Docosene	c	66,57	0,0	35,69	0,29
Esatriacontano	c	66,839	0,0	59,20	0,69
8-Eptadecene	c	67,344	0,0	28,07	0,91
Ciclododecene	p	69,436	0,0	19,70	0,17
1-Nonadecene	c	69,727	0,0	32,39	0,18
Tetratetracontano	c	70,022	0,0	75,33	0,43
1,7-Dimetil 4-(1-metiletil) Ciclododecane	p	70,607	0,0	26,16	0,76
Ciclododecene (E)	p	73,047	0,0	20,72	0,25
1-Ciclopentil 4-Ottildodecano	p	73,378	0,0	44,66	0,08
Pentatriacontano	c	73,71	0,0	63,53	0,31
Ciclododecano	p	74,38	0,0	22,14	0,52
2,4-Dicicloesilbutano	p	76,877	0,0	30,23	0,12
1-Ciclopentildecano	p	77,18	0,0	28,60	0,08
2-Metilottadecano	c	77,49	0,0	37,27	0,29
6-Tridecene (Z)	p	78,179	0,0	25,13	0,29
1-Eptadecene	p	80,983	0,0	33,76	0,08
Triaccontano	p	81,299	0,0	66,20	0,07
Eptacosano	p	85,417	0,0	57,35	0,04
Nonadecano	p		0,0	47,27	0,37
Totali			47,8		100
Totali-Etano			0,1		
Massa% Idrocarburi Leggeri					28,63
Massa% Idrocarburi Benzina					3,64
Massa% Idrocarburi Kerosene					53,01
Massa% Idrocarburi Aromatici					0,00
Massa% Idrocarburi Gasolio					10,85
Massa% Oli Combustibili					1,96
Massa% Idrocarburi pesanti					1,92
mg Idrocarburi in 1 mL Acetonitrile			10,256		
Massa % Idrocarburi identificati					2,72

**Tab. 3.12**

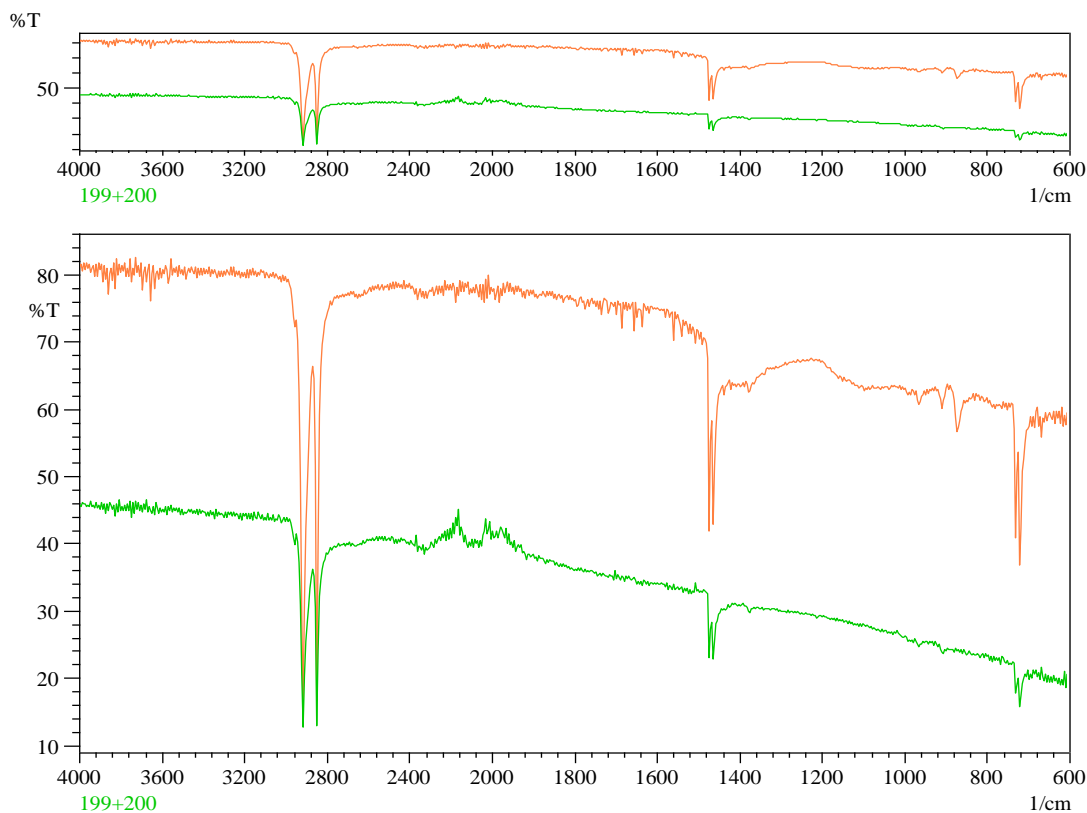
In entrambe le analisi GCMS sull'estratto evidenziano un'efficienza di identificazione molto bassa, ciò è imputabile a 2 cause:

- 1) La concentrazione bassa nell'acetonitrile degli idrocarburi estratti dal carbone, che visto il basso RRF dell'Etano rendono la quantificazione dei composti in soluzione meno precisa.

- 2) Essendo un'estrazione effettuata su carbone, è ragionevole supporre la presenza di idrocarburi pesanti non rilevabili in GCMS per motivi discussi precedentemente.

Da un punto di vista qualitativo si evidenzia tuttavia una presenza di idrocarburi a catena media e una quasi totale assenza di aromatici.

### 3.4.3-Analisi FT-IR



**Fig. 3.11** Spettro IR dei solidi di pirolisi di HDPE prima e dopo l'estrazione con Acetonitrile, il solido non trattato è quello che ha associato uno spettro di colore verde.

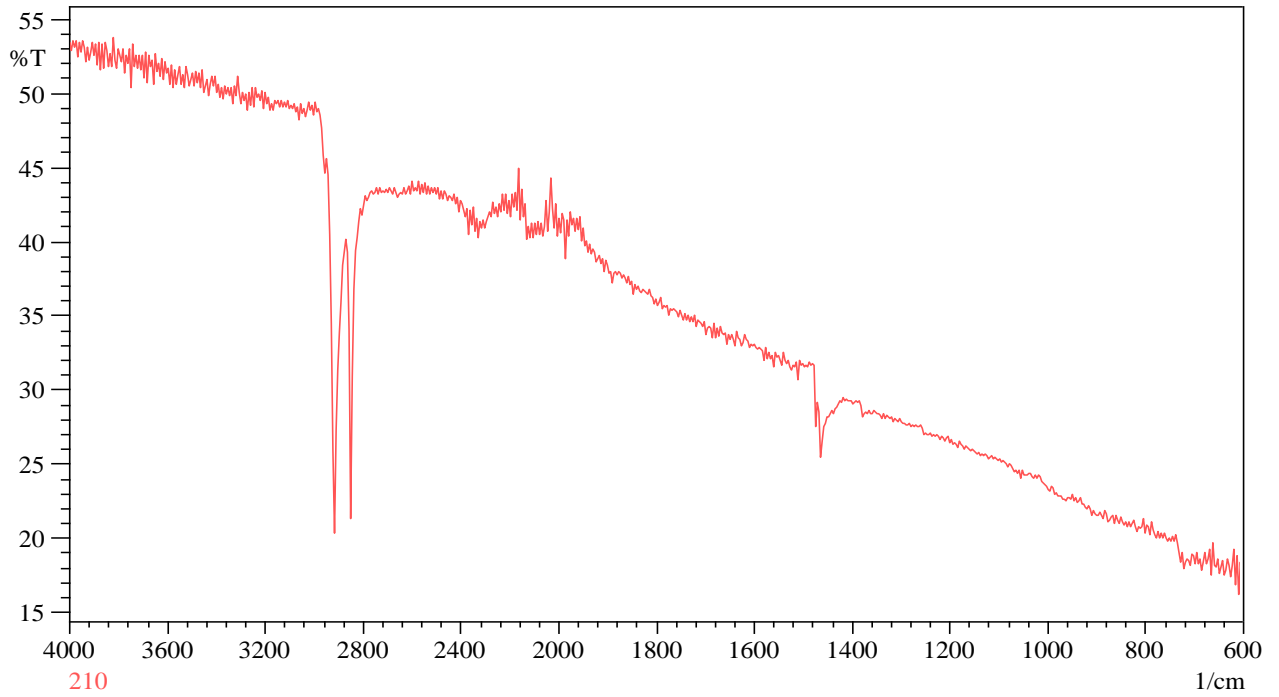
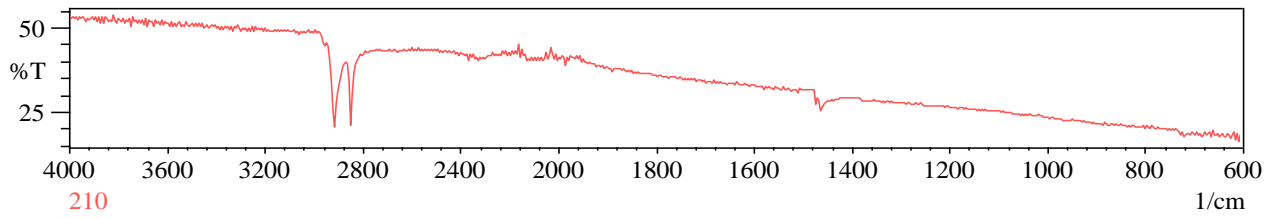


Fig. 3.12 Spettro IR del solido di pirolisi dell'LDPE non sottoposto ad estrazione con Acetonitrile

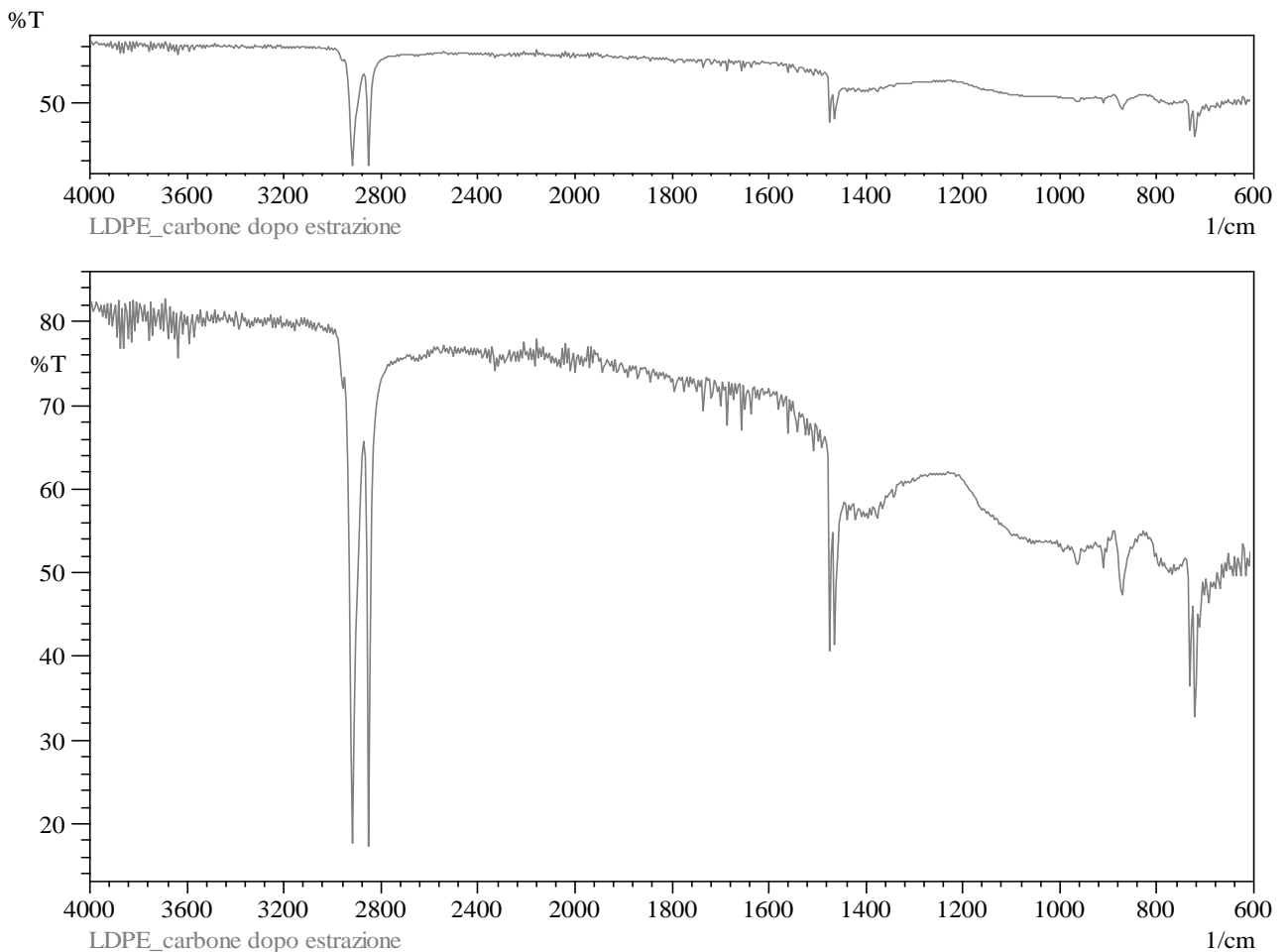


Fig. 3.13 Spettro IR del solido di pirolisi dell'LDPE dopo estrazione con Acetonitrile.

Gli spettri FT-IR dei carboni di pirolisi sono particolarmente utili da un punto di vista qualitativo perché permettono di dire con certezza che il carbone pirolitico è composto esclusivamente da idrocarburi.

Ciò si nota dalla assenza di bande oltre  $3200\text{ cm}^{-1}$ , tipiche di assorbimenti di legami H-X dove X è un atomo diverso dal carbonio e dalla sola presenza di bande tipiche di idrocarburi, come quelle poco sotto i  $3000\text{ cm}^{-1}$  che indicano C-H stretching negli alcani. Altre bande diagnostiche si trovano intorno ai  $1450\text{ cm}^{-1}$  ed indicano il C-H bending degli alcani.

L'assenza di ulteriori bande diagnostiche nella zona  $4000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , prima quindi della zona delle impronte digitali, rende chiaro il fatto che le sostanze in questione siano solo idrocarburi.

## 4-Conclusione

In questo lavoro di tesi sono state effettuate pirolisi di plastiche, HDPE e LDPE, mediante l'utilizzo di un forno a microonde (MW).

Gli oli di pirolisi ottenuti sono stati caratterizzati mediante analisi  $^1\text{H}$  NMR, FT-IR, GC-MS, analisi elementari, misure di densità e viscosità. Per rendere possibile un'analisi quantitativa dei bio-oli è stato utilizzato un metodo di calcolo, basato su dati GCMS, utilizzando fattori di risposta (RRF) sperimentali o calcolati. A tale scopo è stato usato il metodo di calcolo proposto da A. Undri in un precedente lavoro, con lo scopo di dimostrare che sia possibile applicarlo anche ad analisi su pirolizzati di materiale plastico, visto che il modello era stato sviluppato per l'analisi delle pirolisi di biomasse.

I dati sperimentali hanno dimostrato che nell'analisi di pirolizzati di plastiche è necessario apportare alcune modifiche al modello in questione, cambiando lo standard interno e utilizzando una soluzione di olio di pirolisi a concentrazione maggiore.

Gli oli di pirolisi erano, come atteso, costituiti in larga parte da alcani (lineari e ciclici) ed alcheni a catena corta (meno di 9 atomi di carbonio). In considerazione dell'assenza di zolfo nelle frazioni liquide, e della loro densità e viscosità ne è possibile un impiego proficuo come carburanti, principalmente benzina, poiché a maggior valore di mercato, tuttavia, data la presenza di quantità non trascurabili di cere nell'olio di pirolisi di HDPE è necessario eliminarle da quest'ultimo prima di un collocamento sul mercato.

Le frazioni solide ottenute sono riutilizzabili come assorbenti per altre pirolisi a MW, o come combustibili. Nelle frazioni solide è stata rilevata la presenza di idrocarburi a catena medio-lunga presenti dentro il solido, e viste le maggiori possibilità di impiego commerciale di tali sostanze (come carburante diesel, oli lubrificanti o oli combustibili) rispetto al carbone è auspicabile effettuare la pirolisi in condizioni più drastiche, al fine di un completo cracking di questi idrocarburi con incremento della frazione liquida ottenuta.

## Bibliografia

- (1) Undri, A.; Abou-Zahid, M.; Briens, C.; Berruti, F.; Rosia, L.; Frediani, M.; Frediani, P. A simple procedure for chromatographic analysis of pyrolysis biooils. *Journal of analytical and applied pyrolysis*. **2015**, 114, 208-211.
- (2) Kaminsky, W.; Predel, M.; Sadiki, A., Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed. *Polymer Degradation and Stability* **2004**, 85, 1045-1050.
- (3) PlasticsEurope Plastics – the Facts 2015 An analysis of European plastics production, demand and waste data for 2014. <http://issuu.com/plasticseuropeebook/docs/finalplasticsthefacts2015ebookwebve?e=14847134/31230241> (visualizzato in data 1/12/2015)
- (4) Bartoli, M.; Rosi, L.; Frediani, M.; Frediani, P.; Protocol: A simple protocol for quantitative analysis of bio-oils through gas-chromatography/mass spectrometry. *European Journal of Mass Spectrometry* **2016**, 22(4), 199-212
- (5) Whiteley, K. S.; Polyethylene in *Ullmann's encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000
- (6) [Mallory](#), C.S.; [Britten](#), N.J.; [Hahn](#), D.A.; [Re](#), R.G.; [Pyret](#), T.W.; [Schapaugh](#), R.L.; *Gamma-irradiation sterilized polyethylene packaging* WO2000043049 A1
- (7) Shafiee, S.; Topal, E. When will fossil fuel reserves be diminished? *Energy Policy* 2009, 37, 181-189
- (8) Utama, N. A.; Fathoni, A. M.; Kristianto, M. A.; McLellan, B. C. The End of Fossil Fuel Era: Supply-demand Measures through Energy Efficiency. *Procedia Environmental Sciences* **2014**, 20, 40-45
- (9) [Huang](#), C.; [Gujar](#), A.; [Rodgers](#) M.; *Methods of Producing Liquid Hydrocarbon Fuels from Solid Plastic Wastes* US 20120310023 A1
- (10) Al Salem, S.M; Lettieri, P.; Baeyens, J.; Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review, *Waste Management*, **2009**, 29, 10, 2625-2643
- (11) Khait, K. Recycling Plastics, *Encyclopedia of polymer science and technology*. John Wiley & Sons inc. **2002**
- (12) Lazarevic, D.; Aoustin, E.; Buclet, N.; Brandt, N.; Plastic waste management in the context of a European recycling society: Comparing results and uncertainties in a life cycle perspective. *Resources, Conservation and recycling* **2010** 55, 2, 246-259
- (13) Undri, A.; Rosi, L.; Frediani, M.; Frediani, P.; Efficient disposal of waste polyolefins through microwave assisted pyrolysis. *Fuel* **2014** 116, 662-671
- (14) Mastral, F.J.; Esperanza, E.; García, P.; Juste, M.; Pyrolysis of high-density polyethylene in a

- fluidised bed reactor. Influence of the temperature and residence time. *Journal of Analytical applied pyrolysis* **2002**, 63, 1-15
- (15) Conesa, J.A.; Marcilla, A.; Moral, R.; Moreno-Caselles, J.; Perez-Espinosa, A.; Evolution of gases in the primary pyrolysis of different sewage sludges. *Thermochimica acta* **1998**, 313, 63-73
- (16) Pathwardan, P.R.; Dalluge, D.L.; Shanks, B.H.; Brown, R.C. Distinguishing primary and secondary reactions of cellulose pyrolysis. *Bioresource Technology* **2011**, 102, 5265-5269
- (17) Castells, X.E.; *Treatment and energy recovery from waste*. Dias de Santos&Fundacion Universitaria Iberoamericana **2005**
- (18) Antal, M.J.; Grønli, M.; The art, science and technology of charcoal production. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2003**, 42, 1619-1640
- (19) Bridgwater, A.V.; Peacocke G.V.C.; Fast pyrolysis process for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2000**, 4, 1-73
- (20) Motasemi, F.; Afzal, M.T.; A review on the microwave assisted pyrolysis technique. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, 28, 317-330
- (21) Imam, T.; Capareda, S.; Characterization of bio-oil, syn-gas and bio-char from switchgrass pyrolysis at various temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2012**, 93, 170-177
- (22) Shafferina, Dayana Anuar Sharuddin; Faisal, Abnisa; Wan Mohd, Ashri Wan Daud; Mohamed Keireddine Aroua A review on Pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management* **2016**, 115, 308-326
- (23) Gust, S. Combustion experience of flash pyrolysis fuel in intermediate size boilers. In: Bridgwater, A.V.; Boocock, D.G.B. editors. *Developments in thermochemical biomass conversion*, London. Blackie Academic & Professional; **1997**, 481-488
- (24) Stradal, J.A.; Underwood, G.L.; Process for producing hydroxyacetaldehyde. US P(1995) 5,393,5421995
- (25) Yin, C. Microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production. *Bioresource Technology* 2012, 120, 273-284
- (26) Undri, A.; Frediani, M.; Rosi, L.; Frediani, P. Reverse polymerization of waste polystyrene through microwave assisted pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2014, 105, 35-42.
- (27) Undri, A.; Meini, S.; Rosi, L.; Frediani, M.; Frediani, P. Microwave pyrolysis of polymeric materials: Waste tires treatment and characterization of the value-added products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2013, 103, 149- 158.
- (28) Cherubini, F.; Bargigli, S.; Ulgiati, S. Life cycle assessment (LCA) of waste management

strategies: Landfilling, sorting plant and incineration. *Energy* 2009, 34, 2116-2123.

- (29) Gebreslassie, B. H.; Slivinsky, M.; Wang, B.; You, F. Life cycle optimization for sustainable design and operations of hydrocarbon biorefinery via fast pyrolysis, hydrotreating and hydrocracking. *Computers & Chemical Engineering* 2013, 50, 71-91