

Caratterizzazione fisico – chimico - meccanica degli eucalitti delle fasce frangivento ARSIAL



Caratterizzazione fisico – chimico - meccanica degli eucalitti delle fasce frangivento ARSIAL

Accordo di collaborazione ARSIAL - Dipartimento per l'Innovazione nei sistemi Biologici, Agroalimentari e Forestali dell'Università degli Studi della Tuscia (DIBAF-UNITUS) “Salvaguardia e valorizzazione del paesaggio delle bonifiche laziali: gestione delle fasce frangivento di eucalitto e creazione di filiere virtuose dei prodotti legnosi”

Supervisione editoriale e scientifica:

Luca Scarnati – Area Patrimonio

ARSIAL (Agenzia Regionale per lo Sviluppo e l'Innovazione dell'Agricoltura del Lazio)

www.arsial.it - l.scarnati@arsial.it

A cura di:

Prof.ssa Manuela Romagnoli

Ordinario di Tecnologia del Legno e Utilizzazioni Forestali - DIBAF-UNITUS

Collaboratori:

Swati Tamantini

Dottore Forestale, dottorando di ricerca in Scienze, Tecnologie e Biotecnologie per la Sostenibilità

Sara Bergamasco

Chimico industriale, dottorando di ricerca in Scienze, Tecnologie e Biotecnologie per la Sostenibilità

Alessandra Peruzzo

Studente Magistrale in Scienze Forestali e Ambientali DIBAF.

In copertina:

Foto di Luca Scarnati

Pubblicato nel mese di maggio 2024



**REGIONE
LAZIO**

ARSIAL
Agenzia Regionale
per lo Sviluppo e l'Innovazione
dell'Agricoltura del Lazio



**UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI DELLA
TUSCIA**

DIPARTIMENTO PER LA INNOVAZIONE
NEI SISTEMI BIOLOGICI, AGROALIMENTARI
E FORESTALI

PREMESSA

ARSIAL è proprietaria di decine di km di fasce frangivento ad eucalitti, situati per lo più nei comuni di Civitavecchia, Tarquinia e Montalto di Castro. Si tratta prevalentemente di fasce singole o doppie, lungo strade provinciali litoranee e strade secondarie limitrofe, al bordo di campi agricoli frutto della bonifica e assegnati alla fine degli anni 60 dall'Ente Maremma. La struttura originaria a tre filari, si mantiene solo in pochi tratti, mentre si presenta per lo più notevolmente ridotta, spesso limitandosi ad un solo filare e in molti casi a piante sporadiche con tratti completamente scoperti.

In passato l'Agenzia si è poco occupata di questo patrimonio, tanto che la caratteristica principale è la disformità delle stesse. Infatti i frontisti, e in generale la popolazione locale, in assenza di una presenza concreta dell'Agenzia, hanno spesso agito di propria iniziativa per "governare" le fasce, ognuno a modo suo e con i suoi tempi. Questo ha dato vita ad un mosaico diversificato e in alcuni casi alla scomparsa delle fasce stesse. ARSIAL ha proceduto spesso ad interventi sporadici e urgenti di messa in sicurezza in seguito a specifiche segnalazioni dei Comuni o privati cittadini, nonché in seguito ad eventi meteorici eccezionali, come il tornado dell'8 settembre 2022 al confine tra Tarquinia e Civitavecchia ("Analisi meteo-climatica della tromba d'aria dell'8 settembre 2022 (Civitavecchia)" ARSIAL – ISAC CNR). Tali interventi hanno costi unitari tanto più alti quanto meno è esteso l'intervento. Al contrario con la redazione e l'attuazione di un Piano di manutenzione, così come previsto dalla Legge forestale regionale, considerando la massa legnosa complessivamente ricavabile dagli interventi prescrivibili, è ipotizzabile un introito economico in cambio della cessione del legname ricavato, come una comune utilizzazione forestale. Allo stesso tempo si garantisce una forma di governo omogenea, finalizzata alla conservazione e al corretto sviluppo delle fasce.

Numerosi altri km di fasce sono situati lungo tutta l'area costiera della regione, a sud di Civitavecchia fino al confine con la Campania. La maggior parte di proprietà pubblica, tra cui tutte le fasce dell'area pontina, in carico al Demanio della Regione Lazio, per un'estensione lineare che interessa diverse centinaia di km, sebbene spesso le stesse siano in realtà ormai prive di alberature.

Mettendo a regime la manutenzione di tutto questo patrimonio, come previsto dalla legge forestale regionale, oltre a garantire la conservazione delle fasce, e in alcuni casi il loro ripristino, si potrebbe avviare una filiera permanente legata all'eucalipto. Al fine di favorire questa possibilità, ARSIAL ha realizzato con il Dipartimento per l'Innovazione nei sistemi Biologici, Agroalimentari e Forestali dell'Università degli Studi della Tuscia, un Accordo di collaborazione per verificare le caratteristiche fisico chimico meccaniche dei materiali ricavabili e i loro possibili impieghi. In Appendice una scheda realizzata in precedente Accordi di collaborazione con il CREA Foreste e legno "Salvaguardia e valorizzazione del paesaggio delle bonifiche laziali: ricostituzione e gestione di fasce frangivento di eucalipto". Seguono il flyer realizzato per il convegno "Agroselvicoltura e valorizzazione dell'eucalipto" e l'articolo scientifico pubblicato su Polymers nel 2023.

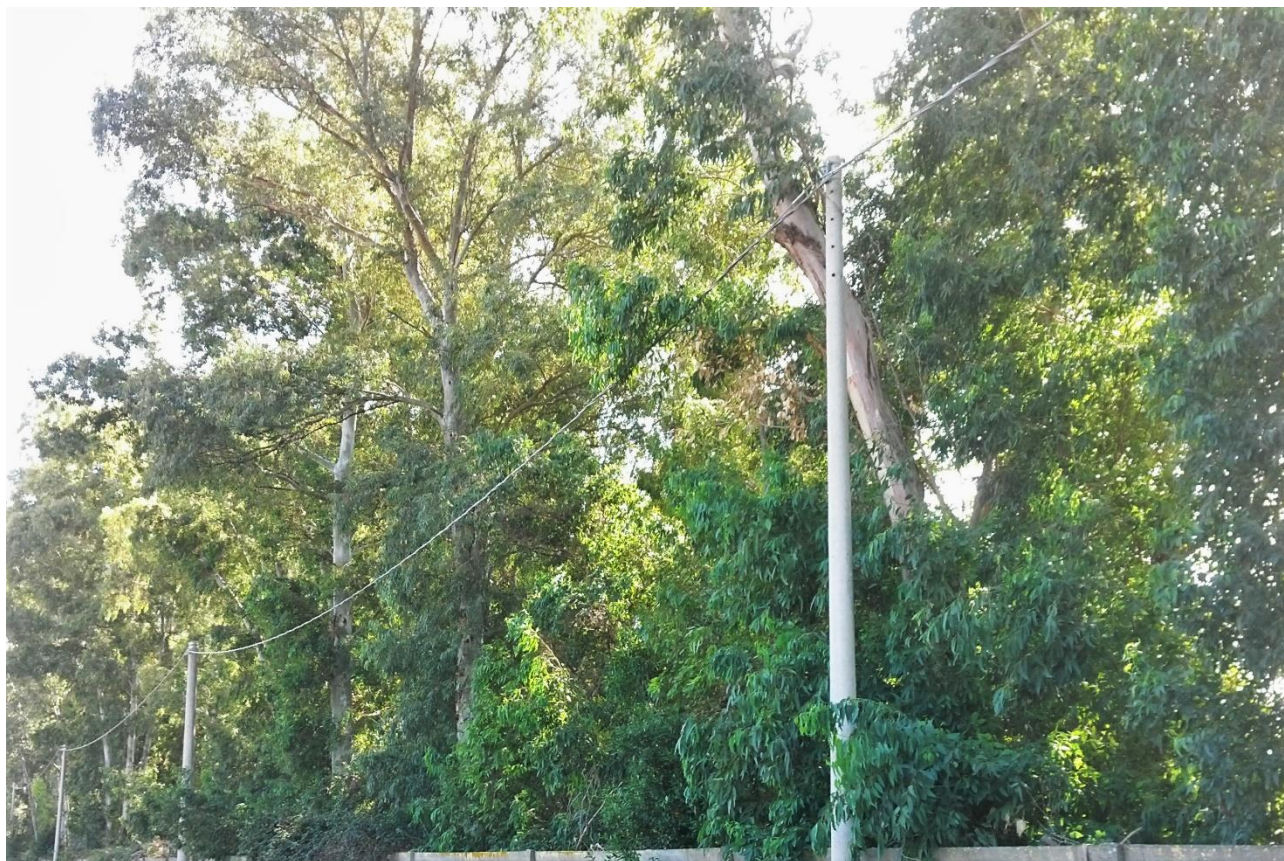
Riassunto

L'esame delle caratteristiche morfologiche, chimiche e fisiche del legno proveniente da piante frangivento di *Eucalyptus camaldulensis* ha fornito i seguenti risultati: massa volumica ad umidità normale mediamente pari a 734 kg/m^3 ; ritiri radiali pari a 5,6% e tangenziali 8,7%; resistenza a compressione assiale pari a $49,4 \pm 7,9 \text{ MPa}$, resistenza a flessione $84,5 \pm 22,8 \text{ MPa}$; durezza di Brinell 30 Mpa. Le fibre hanno lunghezza media di $886 \text{ }\mu\text{m}$ e diametro $18,8 \text{ }\mu\text{m}$. La densità basale si aggira sui 620 kg/m^3 . La variazione assiale e radiale delle proprietà fisiche e meccaniche è piuttosto variabile, in linea di massima, la densità basale sembra più elevata ad una altezza di 3 metri da terra, si osserva una diminuzione nel diametro delle fibre, con un aumento del rapporto di snellezza all'aumentare dell'altezza della pianta passando da 38,5 (a 1 m) a 48,7 (a 6 metri) e raggiungendo il valore massimo di 56,1 nel toppo prelevato ai 11 metri. Le caratteristiche sono tali da poter pianificare un uso a cascata del materiale con impiego per decking o prodotti ingegnerizzati per i topi basali, previa applicazione di metodi di stagionatura/essiccazione adeguati anche combinati o con pretrattamenti di stabilizzazione. Gli scarti di lavorazione di dimensione di qualche centimetro possono trovare utilizzo per oggettistica di diverso tipo, le fibre sono comunque idonee per materassi tipo pannelli anche abbastanza duri, la densità basale invece non sembra ottimale per impieghi cartari essendo un po' troppo elevata. Inoltre, la polvere di legno o comunque le scaglie hanno una notevole attività biochimica per la presenza di composti come l'eucalittolo e composti polifenolici di notevole interesse in erboristeria e con proprietà antifungine.

Introduzione e obiettivi

Gli eucalitti vantano una lunga storia nel nostro paese; erano già presenti, infatti, in Campania all'inizio dell'800 nel giardino botanico annesso alla regia di Caserta e fu proprio l'*Hortus Camaldulensis* a dare il nome all'*Eucalyptus camaldulensis* una delle specie più diffuse in Italia e nel Mondo. I primi impianti in Italia vanno fatti risalire al 1869 ad opera dei monaci della "Abbazia delle Tre Fontane" a Roma (La Mantia, 2013). La diffusione della specie, soprattutto legata alla bonifica delle aree paludose e al consolidamento di terreni friabili, diviene molto più intensa a partire dagli inizi del '900 e soprattutto in seguito della riforma agraria del secondo dopoguerra, varata dalla neonata Repubblica italiana con la legge stralcio n. 841 del 21 ottobre 1950 (Gabellieri, 2018). Da quel momento le piantagioni di eucalitto ebbero un notevole impulso in diverse regioni del soprassuolo nazionale soprattutto in Italia centro-meridionale (Calabria, Sicilia, Sardegna, Lazio), e particolarmente rappresentati sono *E. camaldulensis* ed *E. globulus* ai quali si sono aggiunte altre specie (come *E. occidentalis* di buona riuscita in Calabria) (Iovino, 2021) anche adibite a scopi ornamentali. *E. camaldulensis* è la specie dominante nel bacino mediterraneo (Grecia, Francia nonché Corsica) presenta accrescimenti considerevoli, anche in suoli poco fertili, e resiste a stagioni siccitose prolungate. Gli eucalitti si ritrovano nelle fasce frangivento, in formazioni boschive pure (rimboschimenti) ma anche e in formazioni miste con arbusti della macchia mediterranea (soprattutto in Sardegna). Nel Lazio, l'Ente Maremma fu incaricato delle sistemazioni idraulico-forestali con particolare riferimento alle zone della Maremma e dell'Agro Pontino. Tra gli anni 1950 e 1960 iniziarono le opere di bonifica, con un primo obiettivo quello di garantire la protezione delle terre espropriate al latifondo dai venti meridionali provenienti dal mare e dalla tramontana proveniente dai monti (Gabellieri, 2018). Da qui nasce il sistema delle fasce frangivento (Figura 1) che ha interessato anche l'area di Pantano a Tarquinia (VT) nella quale vennero impiegati cloni di eucalitto per la capacità della specie di ridurre l'erosione eolica, di consolidare gli argini dei canali e per l'elevata capacità di evapotraspirazione in grado di sottrarre molta acqua dal suolo. Nel corso degli anni, tuttavia, gli interventi di manutenzione delle fasce frangivento non sono stati costanti pertanto, l'Agenzia regionale per lo sviluppo e l'innovazione dell'agricoltura del Lazio (ARSIAL) ha predisposto un Piano di Manutenzione, ai sensi della L.R. 28 ottobre 2002 n. 39. Attualmente gli esemplari di eucalitto di questi sistemi agroforestali sono oggetto di operazioni di taglio, per problemi fitosanitari e anche per alcune problematiche legate alla sicurezza dei siti nei quali le alberature sono presenti. I più frequenti eventi di stress climatici soprattutto con tempeste di vento hanno infatti evidenziato la vulnerabilità del sistema delle fasce frangivento che evidentemente presentano già segnali di debilitazione e anche un assetto statico non più funzionale.

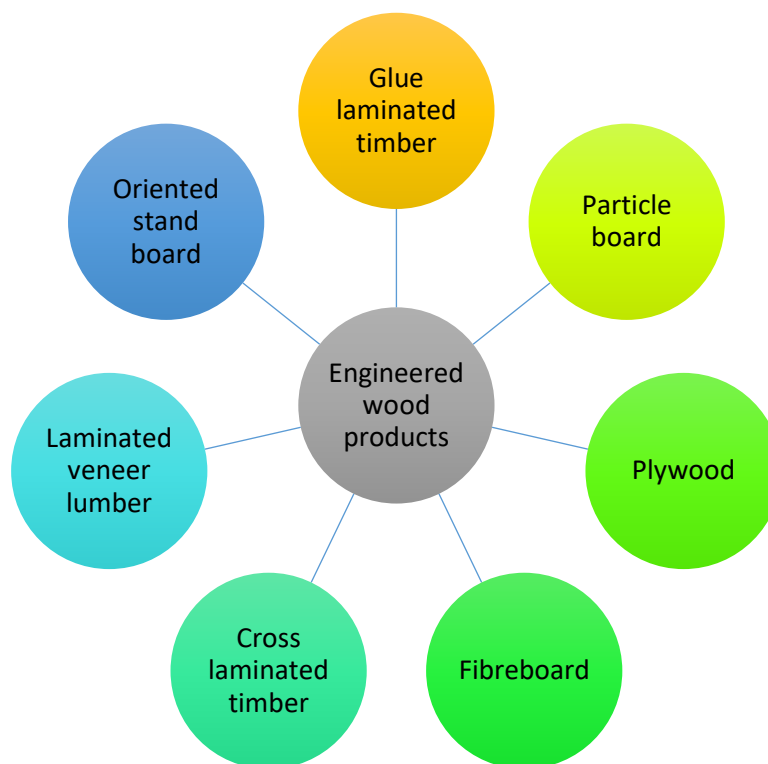
Figura 1 - Fascia frangivento a Tarquinia (VT).



La manutenzione delle alberature di eucalitto fornisce un quantitativo di legno non trascurabile e che attualmente vede una destinazione esclusivamente come biomassa per energia. Non esistono attualmente ulteriori mercati in Italia, nonostante ci siano esempi di filiere ad elevato valore aggiunto e consolidate in altre zone geografiche, con particolare riferimento ovviamente all’Australia ed alla Nuova Zelanda (dove la specie ovviamente occupa un ruolo ben diverso), ma anche in Asia. Riconsiderare ora come ora la possibilità di costruire una filiera del legno di eucalitto può sembrare molto generico poiché esiste una variabilità significativa tra le diverse specie (solo per citare qualche esempio *E. globulus*, *E. grandis*, *E. camaldulensis*, *E. ovata*, *E. viminalis* sono stati oggetto di rimboschimenti), con un impatto sulla qualità del legno che è correlata alle modalità di coltivazione e, dell’areale di provenienza nonché alle caratteristiche intrinseche genetiche dei cloni impiegati. Molto ampio è infatti l’areale di distribuzione dell’eucalitto che rappresenta sicuramente una delle specie più importanti dell’arboricoltura, essendo stato piantato in 95 paesi con una area di diffusione stimata come pari a 22.57 milioni di ha dei 294 milioni in totale. Per molte delle specie impiegate, ma con particolare attenzione *E. globulus* e *camaldulensis*, non mancano esempi di prodotti in legno “solido” quali strutture, mobili, anche ingegnerizzati di diverso tipo (Seng Hua et al., 2022) (Figura 2) lamellari, XLAM, pannelli compensati. Analogamente il legno di eucalitto si ritrova in pannelli a base di particelle, in OSB, altrimenti notevole è anche l’impiego delle fibre di eucalitto che hanno una destinazione d’uso preferenziale nell’industria della carta, ma anche in pannelli MDF, con opportunità anche nell’industria del tessile e della viscosa. Certamente l’impiego come polpa di cellulosa è stato uno dei driver nella diffusione

dell'eucalitto anche in Italia (La Mantia, 2013), e uno dei motivi che hanno incentivato la predisposizione di piani intensivi di miglioramento genetico (Ishiguri et al., 2017) con particolare riferimento ai paesi asiatici. Molte altre sono le virtù della materia prima estratta dall'eucalitto, trattandosi di un legno con una massa volumica ragguardevole, le fibre di eucalitto possono dare origine anche a pannelli pesanti che non richiedono l'aggiunta di adesivi per incrementare le proprietà meccaniche. Inoltre, sempre le fibre, non estremamente lunghe, danno origine a pannelli con superficie più regolare e liscia rispetto ai pannelli di conifere. Piccioli (1915) cita il legno di eucalitto nella realizzazione di traversine ferroviarie (riporta l'uso in tal senso nelle colonie inglesi) e costruzioni navali (La Mantia, 2013). Ciancio et al. (1981-82) trattano della rilevanza della specie in quanto protagonista dei rimboschimenti dopo gli anni '50 ad opera della Cassa del Mezzogiorno e menzionano l'impiego dei pali di eucalitto anche come puntoni da miniera.

Figura 2 - Possibilità di impiego del legno di eucalitto in prodotti ingegnerizzati da Seng Hua et al. (2022) (modificato).



Principali proprietà del legno di eucalitto

Se si volesse stabilire un paragone, l'eucalitto come risorsa presenta importanti similitudini con il Castagno, si può infatti affermare che, esattamente come per il Castagno, dell'eucalitto non si butta via nulla. Alcune proprietà sono persino superiori in quanto dagli scarti delle lavorazioni del legno, nonché dalla corteccia e dalle foglie possono essere estratti composti chimici con notevoli proprietà bioattive, tanto da poter essere considerati di estremo interesse per la silvochimica e per la biobased industry (Abdelkhalek et al., 2020; Siramon et al., 2013). I principi attivi possono trovare applicazione nell'industria farmaceutica e delle

sostanze naturali ma anche come biocidi nel settore agrario e non solo (Salem et al., 2016). Nel legno sono presenti composti polifenolici, alcuni dei quali sono riconducibili ai tannini per la presenza di acido ellagico e acido gallico, sono poi presenti aldeidi siringiche e sinapiche e la vanillina (Conde et al., 1995). Il durame di *E. camaldulensis* presenta dei gliceridi, flavonoli e monosaccaridi particolarmente interessanti per impieghi nella bioraffineria (Benouadah et al., 2018).

Le caratteristiche che appaiono non favorevoli per una piena valorizzazione della specie sono legate proprio al legno, che viene ritenuto duro, soggetto a fessurazioni, propenso al formare grosse spaccature per il rilascio delle tensioni interne, con una anisotropia delle variazioni dimensionali che induce deformazioni tali da essere poco gradite, per non dire non tollerate, nelle lavorazioni industriali. Persino i residui di lavorazione, per gli estrattivi contenuti nel durame, possono dare origine ad inconvenienti nell'interfaccia con altri materiali come il cemento ostacolando la produzione, ad esempio, di compositi legno-cemento (Ashori et al., 2011; Okino et al., 2004). La durabilità del legno potrebbe rappresentare un punto di forza; tuttavia, esiste una notevole variabilità tra le diverse specie e provenienze tanto da riportare nella normativa tecnica UNI EN 350:2016 "Durabilità del legno e dei prodotti a base di legno - Prove e classificazione della durabilità agli agenti biologici del legno e dei materiali a base di legno" dei valori pari a 1 (estremamente durabile in *E. versicolor* australiano) a valori di 5 (deperibile), peraltro quest'ultimo valore è assegnato all'*E. globulus* che è una delle specie maggiormente piantate in Europa. In tempi recenti le virtù del legno di eucalitto, con la possibilità di ridurre alcuni inconvenienti legati alle caratteristiche intrinseche del materiale, ovvero alla sua lavorazione (Elaieb et al., 2019), sono state riconsiderate rivalutando alcune ottime caratteristiche come legname da opera e il suo ruolo come risorsa (Ishiguri et al., 2017).

In questa ottica nasce il presente lavoro di ricerca voluto da ARSIAL che poggia sulla conoscenza preliminare delle proprietà chimiche, fisiche e meccaniche del legno di esemplari provenienti dalle fasce frangivento. Il lavoro è stato svolto su un numero congruo di esemplari e considerando anche le variazioni radiali e in Altezza con un campionamento su un individuo selezionato per l'obiettivo.

Materiali e metodi

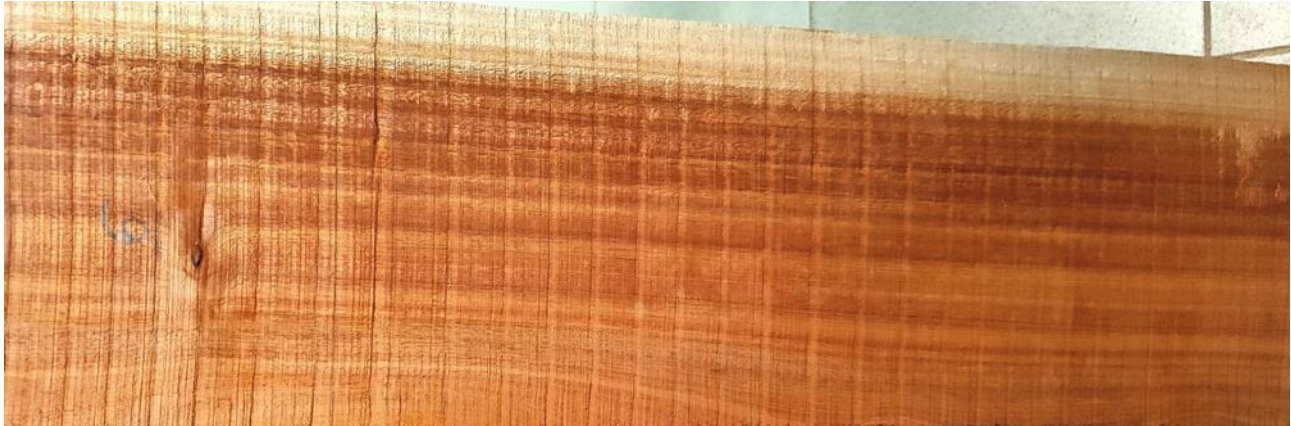
Materiali

È stato possibile campionare 13 piante di eucalitto nell'ottobre del 2020, si tratta di *Eucalyptus camaldulensis* (Dehnh.) provenienti dalle fasce frangivento di Tarquinia (VT).

Dalle piante è risultato possibile estrarre un toppo di circa 50 cm di lunghezza all'imposto. Sono state quindi preparate tavole di circa 4 cm di spessore (Figura 3), che sono state successivamente stagionate. Le tavole sono state poi piallate a spessore e sono stati ricavati dei provini per la caratterizzazione fisica (massa

volumica e ritiri), per le prove di compressione e flessione in accordo alla normativa UNI ISO 3787:1985 e secondo quanto riportato nelle pubblicazioni con classica caratterizzazione del materiale (Marini et al., 2021; Romagnoli and Spina, 2013).

Figura 3 - Tavola di legno di eucalipto prelevato a Tarquinia (VT), con durame di colore rosso intenso.



In aggiunta è stato campionato un esemplare di eucalitto estraendo dei topi per l'intera altezza della pianta al fine di individuare le variazioni fisiche (massa volumica) meccaniche (compressione e flessione) oltre a verificare la variazione nelle dimensioni delle fibre (lunghezza e diametro) in senso radiale e assiale. I topi sono stati prelevati ad una distanza di circa 1,10 metri l'uno dall'altro. La pianta campionata in pratica già a partire dal toppe numero 7 (corrispondente ad una altezza di circa 7 metri) presenta biforcazioni.

Metodi

Caratterizzazione fisica e meccanica del legno

Sui topi di eucalipto sono state effettuate delle misurazioni fisiche. In particolare, massa volumica e umidità dei provini sono state calcolate utilizzando le seguenti formule [1] e [2]:

$$\rho_{12} = \frac{P}{V} \quad [1]$$

Dove ρ_{12} è la massa volumica calcolata al 12% di umidità, P è il Peso, V il Volume.

$$U = \frac{P_f - P_0}{P_0} \cdot 100 \quad [2]$$

Dove U è l'umidità; P_f è il peso allo stato fresco e P_0 è il peso allo stato anidro.

I ritiri sono stati calcolati seguendo le formule [3], [4] e [5]:

$$\beta_R = \frac{L_f - L_0}{L_f} \cdot 100 \quad [3]$$

$$\beta_T = \frac{L_f - L_0}{L_f} \cdot 100 \quad [4]$$

$$\beta_V = \beta_R + \beta_T \quad [5]$$

Dove β_R è il ritiro radiale, L_f è la lunghezza allo stato fresco, L_0 è la lunghezza allo stato anidro, β_T è il ritiro tangenziale e β_V è il ritiro volumetrico.

Sono stati inoltre preparati i provini per la compressione assiale delle dimensioni 2x2x3 cm (LxPxH) (σ_{12}). Inoltre, seguendo la norma UNI ISO 13061-3:2014 è stata determinata la resistenza a flessione statica su provini 2x2x30 cm (LxPxH). Per entrambe le prove è stata utilizzata la macchina prova materiali Zwick Rowell (Figura 4). Per le prove sopra citate, ci si è basati anche sui protocolli descritti da Romagnoli and Spina (2013), Romagnoli et al. (2015) e Marini et al. (2021). Infine, provini di 5x2x5 cm (LxPxH) sono stati ricavati per testare la durezza del legno, seguendo la norma UNI EN 1534:2020.

Il materiale è stato inoltre oggetto di analisi macroscopica per misurare in particolare la porzione di albarno e durame nei topi, questo valore infatti condiziona le successive operazioni di trasformazione e la resa delle lavorazioni, nonché alcune possibilità di impiego come potrebbero essere le opere di ingegneria naturalistica.

Figura 4 - Macchina prova materiali del laboratorio di Tecnologie del legno del DIBAF (UNITUS).



Analisi delle fibre

Le fibre sono state analizzate nei rapporti lunghezza e diametro in seguito a macerazione. La disgregazione delle cellule legnose è stata ottenuta impiegando una variazione del metodo Franklin, descritto da Giordano (1981). I campioni sono stati lasciati per 96 ore in una miscela in parti eguali di acido acetico e acqua

ossigenata a 24 volumi e a temperatura di 60°C. Dopo la disgregazione il materiale è stato accuratamente lavato per 2-3 volte con acqua distillata. A disgregazione avvenuta, i campioni sono stati posizionati su vetrini e ispezionati al microscopio. Per ciascun campione sono state misurate le dimensioni delle fibre (lunghezza e diametro) per un numero di misurazioni non minore di 10 fibre. Anche in questo caso, le misure sono state divise seguendo due gradienti: distanza dal midollo e da terra.

Caratterizzazione chimica

Per la caratterizzazione chimica del materiale sono state utilizzate due metodologie di indagine: spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR) e pirolisi gas-massa (Py-GC/MS). Per l'indagine mediante l'FT-IR, sono stati analizzati i seguenti materiali: i) corteccia di eucalipto prima e dopo l'estrazione di lignina ii) legno prima e dopo il trattamento di estrazione iii) lignina estratta sia da legno che da corteccia. I materiali da esaminare sono stati macinati mediante mulino a pale - IKA MF 10.1 (IKA Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Germany), che ha permesso di ottenere un materiale con una granulometria di circa di 0,25 mm e, in seguito, asciugato in stufa per 3 h a 60 °C (FD 115, Binder GmbH, Tuttlingen, Germany). Successivamente sono stati realizzati dei pellet dal diametro di 7 mm di diametro con il bromuro di potassio (KBr) a concentrazione del campione pari a 2%, utilizzando una pressa Specac a 2 bar per 5 min (Specac Inc., Fort Washington, USA). Gli spettri sono stati registrati in modalità assorbanza nell'intervallo 4000-400 cm^{-1} utilizzando lo spettrometro FT-IR-4100 (Jasco Corporation, MD, USA). Vengono in seguito identificati i principali componenti della lignina, sia della corteccia che del legno e valutati i rapporti tra i residui Siringolici e Guaiacolidici cui essa è costituita. Per l'analisi di pirolisi- gas cromatografia/spettrometria di massa (Py-GC/MS) è stato preparato un pellet di 2 mg di lignina e mediante e mediante l'utilizzo in una speciale siringa, si procede all'inserimento diretto all'interno del pirolizzatore Pyrojector II (SGE Inc., USA) e direttamente pirolizzato a 450° I prodotti di pirolisi vengono separati mediante un gas cromatografo e inviati ad uno spettrometro di massa GCMS-QP5050 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan). La temperatura iniziale del forno del gas cromatografo è impostata a 45°C e mantenuta per 4 min. Segue un graduale incremento a 240°C con una velocità di 4 °C/min, fino a raggiungere la temperatura di 270°C per 39 min. I prodotti ottenuti dalla pirolisi sono stati identificati servendosi delle banche dati fornite dall'azienda produttrice dello strumento e di articoli scientifici presenti in letteratura (del Río et al., 2005; Haz et al., 2013; Lucejko et al., 2021). Infine, sono state stimate le aree percentuali dei residui siringolici (S) e guaiacolidici (G) e calcolato il rapporto S/G.

Risultati e Discussioni

Caratterizzazione fisica e meccanica del legno

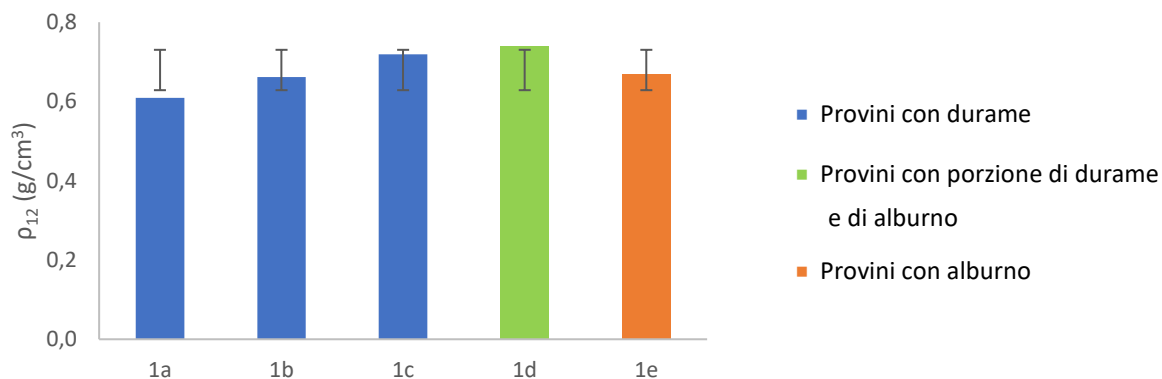
Nella Tabella 1 sono riportati i valori di massa volumica e i ritiri delle 13 piante campionate. I valori di massa volumica al 12% di umidità vanno da 0,630 g/cm^3 a 0,880 g/cm^3 con una media di 0,739 g/cm^3 , si tratta di

misure confrontabili con quelle ottenuti da altri autori, con particolare riferimento all'eucalitto provenienti dai rimboschimenti in Italia (Giordano, 1981). Nell'alburno, come era logico attendersi, la massa volumica diminuisce. Dal confronto con i riferimenti bibliografici sull'argomento, va detto che il valore di massa volumica della specie è molto variabile potendo raggiungere 1 g/cm^3 (Elaieb et al., 2019). al 12% di umidità del legno, scendendo a valori di $0,5 \text{ g/m}^3$ come quelli riportati da de Arruda Torres et al. (2016) su esemplari campionati in Brasile. Sebbene non emerga chiaramente una significatività statistica (anche per una posizione non sempre confrontabile dei provini nel senso radiale), in linea di massima sembra possibile individuare in alcuni campioni un trend crescente dal midollo fino agli strati più esterni del durame del valore di massa volumica. Il comportamento potrebbe avere una qualche correlazione per il passaggio tra legno giovanile e legno maturo, la variazione positiva dei valori di massa volumica appare confrontabile con quanto riportato da altri autori (Elaieb et al., 2019; Serenini et al., 2020). Tuttavia considerando la media di tutte le 13 piante in relazione alla distanza dal midollo per il parametro densità basale non sembra essere individuabile un trend specifico, se non in linea generale un valore massimo in corrispondenza del provino c oppure talora d che corrispondono (considerando anche la strada della sega nella preparazione dei provini) ad una distanza di circa 7-10 centimetri dal centro della pianta.

Tabella 1 - Massa volumica, ritiri e totale dei provini su cui sono state effettuate le misure.

ID Pianta	$\rho_{12} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Numero campioni (ρ_{12})	β_r (%)	β_t (%)	β_v (%)	Numero campioni (β)
1	$0,679 \pm 0,0477$	19	$5,5 \pm 0,4$	$8,3 \pm 1,0$	$13,8 \pm 1,0$	1
2	$0,630 \pm 0,0416$	20	$5,1 \pm 0,9$	$6,3 \pm 1,1$	$11,4 \pm 1,4$	4
3	$0,752 \pm 0,1177$	13	$5,5 \pm 0,9$	$7,6 \pm 2,1$	$13,0 \pm 2,2$	4
4	$0,670 \pm 0,0402$	11	$5,5 \pm 1,2$	$9,4 \pm 4,1$	$14,7 \pm 4,7$	4
5	$0,743 \pm 0,0615$	36	$5,0 \pm 1,2$	$7,6 \pm 1,3$	$12,6 \pm 1,4$	4
6	$0,786 \pm 0,0415$	46	$5,4 \pm 0,8$	$8,8 \pm 0,8$	$14,0 \pm 1,6$	5
7	$0,706 \pm 0,0111$	3	$6,6 \pm 1,2$	$8,6 \pm 0,8$	$15,2 \pm 0,6$	1
8	$0,767 \pm 0,0524$	14	$6,9 \pm 1,6$	$9,5 \pm 1,9$	$16,3 \pm 3,0$	3
9	$0,711 \pm 0,0294$	15	$6,3 \pm 1,3$	$8,2 \pm 2,8$	$13,9 \pm 1,1$	4
10	$0,880 \pm 0,0278$	4	$7,6 \pm 1,1$	$11,1 \pm 1,3$	$18,7 \pm 1,9$	2
11	$0,805 \pm 0,0508$	20	$4,9 \pm 0,6$	$8,0 \pm 1,0$	$12,6 \pm 1,8$	6
12	$0,756 \pm 0,0789$	59	$6,2 \pm 0,9$	$9,4 \pm 1,3$	$15,6 \pm 1,5$	7
13	$0,719 \pm 0,0376$	28	$5,2 \pm 0,7$	$9,4 \pm 1,2$	$14,7 \pm 1,5$	7
Media	$0,739 \pm 0,0758$		$5,6 \pm 1,1$	$8,7 \pm 1,8$	$14,3 \pm 2,4$	
Totale		288				52

Figura 5 - Aumento della massa volumica dal midollo verso l'esterno. Esempio del campione n. 1



I ritiri radiali vanno da un minimo di 4,9% ad un massimo di 7,6%, il valore medio pari a 5,6% mentre il ritiro tangenziale medio è pari a 8,7%, valori che confermano dei ritiri medi e paragonabili con quanto riportato in letteratura sulla stessa specie (Elaieb et al., 2019; Serenini et al., 2020; Wessels et al., 2016), con un coefficiente di anisotropia di 1,5 che non rappresenta un valore molto elevato.

Tabella 2 - Raggio dei topi e di alburno e corteccia ove presente.

ID Pianta	Raggio toppe (cm)	Alburno (cm)	Alburno (%)	Corteccia (cm)	Corteccia (%)
1	13,7	4,3	31,2		
2	14,8	2,3	15,0	1,4	9,5
3	13,9	3,5	25,2	1,2	8,6
4	32,6	5,0	15,3		
5	12,3	2,7	22,5	1,2	9,8
6	18,3	3,2	17,5		
7	10,6	2,1	19,2	0,5	4,7
8	12,0	2,8	23,3	1,0	8,3
9	15,0	2,0	13,3	1,3	8,7
10	11,7	4,2	35,9	1,6	13,7
11	16,8	2,6	15,5		
12	22,3	2,5	11,2	0,8	3,4
13	13,9	3,6	25,9		
Min	10,6	2,0	11,2	0,5	3,4
Max	32,6	5,0	35,9	1,6	13,7
Media	16,0	3,1	20,8	1,1	8,3

In Tabella 2 sono riportate le dimensioni dei topi campionati (raggio) e le relative percentuali di alburno e corteccia. Mediamente l'alburno occupa il 20% dell'intero raggio del toppe. La letteratura riguardo lo

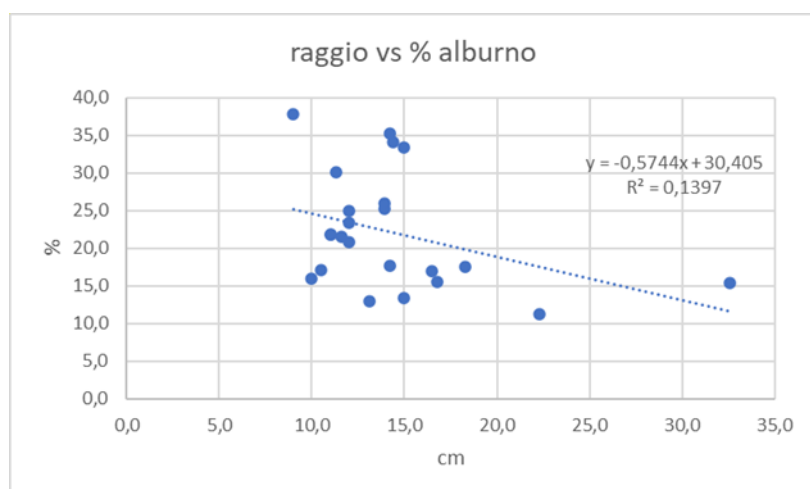
spessore di alburno e corteccia relativi alla sola specie *E. camaldulensis* non è molto frequente e pertanto i risultati contribuiscono ad ampliare il panorama delle conoscenze relative alla specie (Morais and Pereira, 2007; Quilhó and Pereira, 2001; Shang et al., 2019; Sotannde and Riki, 2019; Wilkins, 1991).

Esiste una correlazione tra diametro (raggio) e proporzione dell'alburno. Individuata nel ranking della Tabella 3 e dalla retta di regressione della (Figura 6).

Tabella 3 - Percentuali di alburno e corteccia ordinati secondo andamento decrescente del raggio in cm.

ID Pianta	Raggio toppe (cm)	Alburno (%)	Corteccia (%)
4	32,6	15,3	
12	22,3	11,2	3,4
6	18,3	17,5	
11	16,8	15,5	
9	15,0	13,3	8,7
2	14,8	15,0	9,5
13	13,9	25,9	
3	13,9	25,2	8,6
1	13,7	31,2	
5	12,3	22,5	9,8
8	12,0	23,3	8,3
10	11,7	35,9	13,7
7	10,6	19,2	4,7

Figura 6 - Regressione lineare tra raggio del toppe e percentuale di alburno. Si evidenzia una diminuzione della proporzione di alburno soprattutto dai 15 cm in poi.



I risultati delle prove a compressione assiale (Tabella 4) indicano un valore medio pari a 49,4 MPa, in linea generale in linea con quanto misurato da Amer et al. (2021), Aydın et al. (2004) e Serenini et al. (2020), riferito non solo alla specie *E. camaldulensis* ma anche alle altre specie di eucalitto, considerando un intervallo di resistenza a compressione che mediamente oscilla tra 40 e 50 MPa. In 7 casi su 13 (53,9%), la resistenza a compressione aumenta dal midollo alla corteccia per poi diminuire nell'alburno.

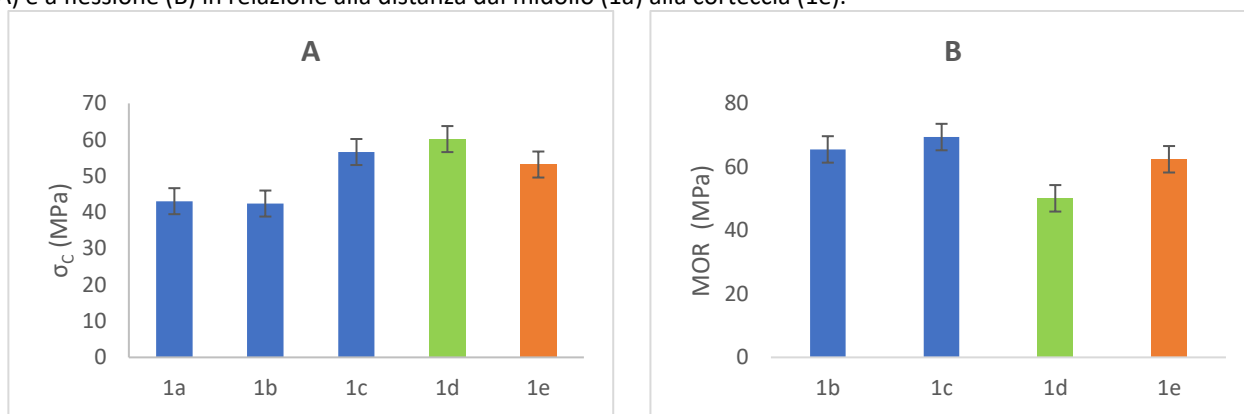
Figura 7A). Per quanto riguarda la resistenza a flessione (Tabella 4), i valori sono molto variabili e la media, pari a 84,4 MPa, è leggermente superiore a quanto registrato da Amer et al. (2021) e Serenini et al. (2020) che si attestano su risultati che oscillano dai 50 ai 70 MPa, in qualche campione prelevato a Tarquinia i valori di resistenza a flessione superano i 100 Mpa. Nei campioni esaminati non sembra possibile individuare un trend specifico di resistenza a flessione secondo un percorso radiale (dal midollo alla corteccia). L'alburno ha una, comunque, una resistenza a flessione inferiore rispetto al durame.

Tabella 4 - Resistenza a compressione (σ_c) e flessione (σ_f) dei provini analizzati

ID Pianta	σ_c (MPa)	Numero campioni σ_c	MOR (MPa)	Numero campioni
				MOR
1	50,3 ± 8,3	19	67,5 ± 2,8	2
2	41,0 ± 2,4	14	108,5 ± 21,5	5
3	45,1 ± 7,7	13	132	1
4	41,3 ± 7,8	10	72,1 ± 19,4	4
5	40,5 ± 5,3	36	80,3 ± 11,0	2
6	52,2 ± 4,8	44	98,7 ± 28,9	4
7	50,9 ± 0,5	3	47,6	1
8	54,9 ± 5,1	14	101,6 ± 16,3	3
9	52,0 ± 5,5	15	74,6 ± 7,1	5
10	62,6 ± 6,9	4	88,8	1

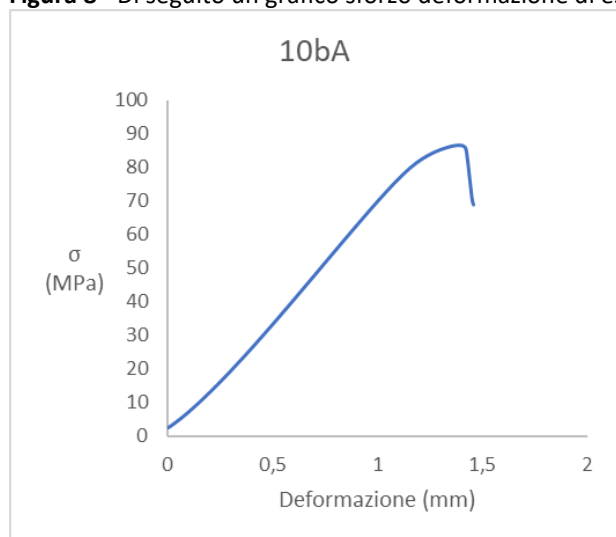
11	44,2 ± 9,1	20	89,8 ± 21,1	5
12	53,7 ± 4,5	59	74,5 ± 10,0	6
13	53,9 ± 3,9	28	63,6 ± 14,6	6
Min	40,5 ± 5,3	3	47,6	1
Max	62,6 ± 6,9	59	108,5 ± 21,5	6
Media	49,4 ± 7,9	21 ± 16	84,5 ± 22,8	3 ± 2
Totale		279		28

Figura 7 - Confronto tra resistenza a compressione (σ_c) e flessione (MOR). Variazione della resistenza a compressione (A) e a flessione (B) in relazione alla distanza dal midollo (1a) alla corteccia (1e).



■ Provini con durame ■ Provini con una porzione di durame e una di alburno ■ Provini con alburno.

Figura 8 - Di seguito un grafico sforzo deformazione di esempio relativo al provino 10.



Nella Figura 8 viene riportato il grafico sforzo-deformazione a titolo di esempio su uno dei provini testati, si evidenzia un andamento regolare ed un comportamento abbastanza rigido del materiale. Si osservi come in questo provino si sia raggiunta una resistenza a compressione assiale superiore agli 80 Mpa.

Caratterizzazione chimica

FT-IR

Nella Figura 9 e Figura 10 vengono messi a confronto gli spettri FT-IR relativi alla corteccia e al legno di eucalipto prima e dopo aver subito il trattamento con 1,4 diossano, HCl e H₂O per l'estrazione della lignina. È possibile osservare, a livello qualitativo, una importante diminuzione dell'intensità dei segnali in tutte le regioni significative dello spettro dopo il trattamento di estrazione; in particolare, nello spettro da corteccia (Figura 9), è importante osservare i picchi molto intensi nella zona dei doppi legami C=C, C=O e C=N e di come questi assorbimenti si riducano notevolmente in seguito al trattamento. Il grafico FTIR dimostra quindi una abbondanza di estrattivi che sono presenti all'interno del materiale xilematico di partenza, e come i composti siano maggiormente presenti nella corteccia (Figura 9) rispetto che al legno (Figura 10).

Figura 9 - Spettro di FT-IR relativo alla corteccia di eucalipto prima e dopo l'estrazione di lignina.

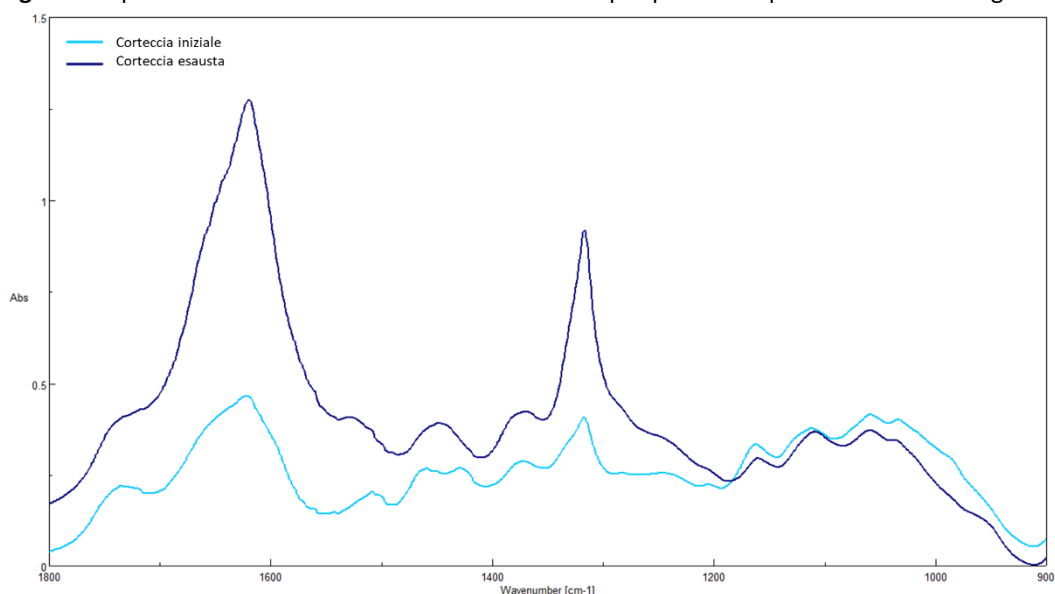
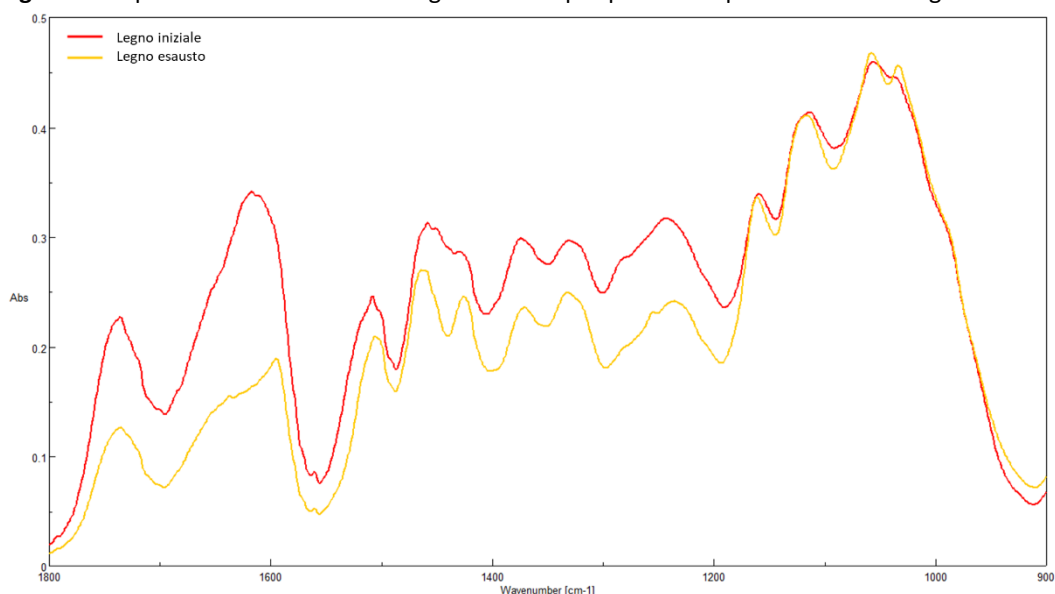


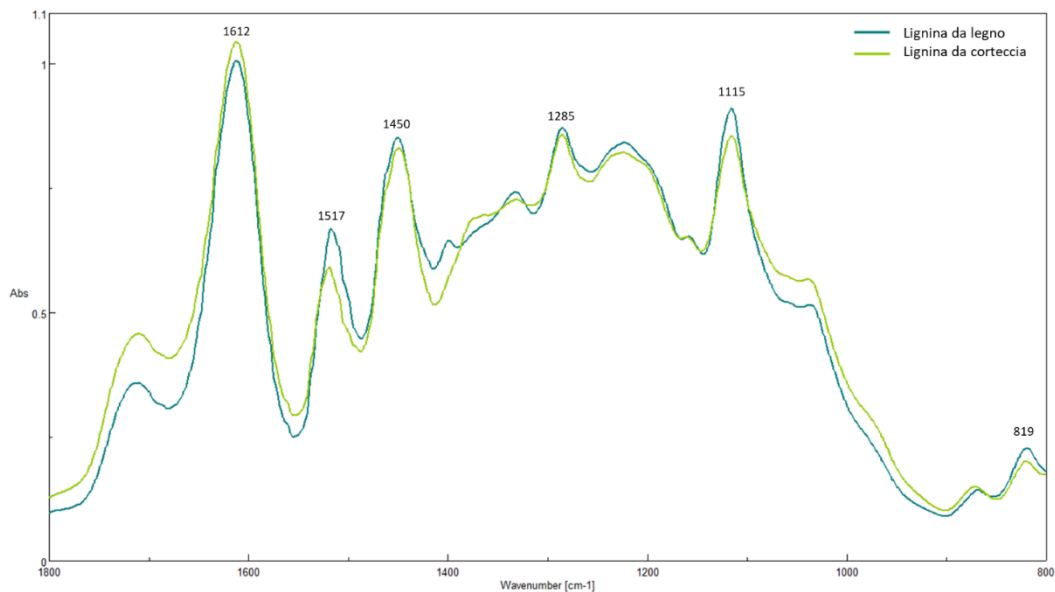
Figura 10 - Spettro di FT-IR relativo al legno di eucalipto prima e dopo l'estrazione di lignina.



Nella Figura 11 vengono invece messe a confronto le lignine rispettivamente estratte da legno e da corteccia. Si osservano una quasi totale sovrapposizione dei due andamenti, a significare l'omologia tra le due molecole.

polimeriche. Inoltre, si osservano i picchi caratteristici della lignina a 1612 cm^{-1} e 1517 cm^{-1} che sono caratteristici della deformazione di tipo bending C=C del sistema aromatico. Il picco a 1450 cm^{-1} si riferiscono ai gruppi ossidrilici presenti sul sistema aromatico. Le bande comprese nella regione tra 1300 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} sono da attribuire agli stretching relativi ai legami estere presenti nella struttura. La banda a 819 cm^{-1} si riferisce alla deformazione di bending del sistema aromatico, che ne conferma la presenza all'interno del composto.

Figura 11 - Spettro FT-IR relativo alla lignina di corteccia e di legno estratta.



Py-GC/MS

Per ogni pirogramma (Figura 12 e Figura 13) vengono riportati i dati relativi ai tempi di ritenzione e le aree dei picchi dei principali frammenti di lignina individuati (Tabella 5 e Tabella 6). Di seguito vengono riportati i rapporti tra residui siringolici (S) e guaiacolici (G) di ciascuna lignina (Tabella 7).

Figura 12 - Pirogramma ottenuto da Py-GCMS della lignina estratta da corteccia di eucalipto.

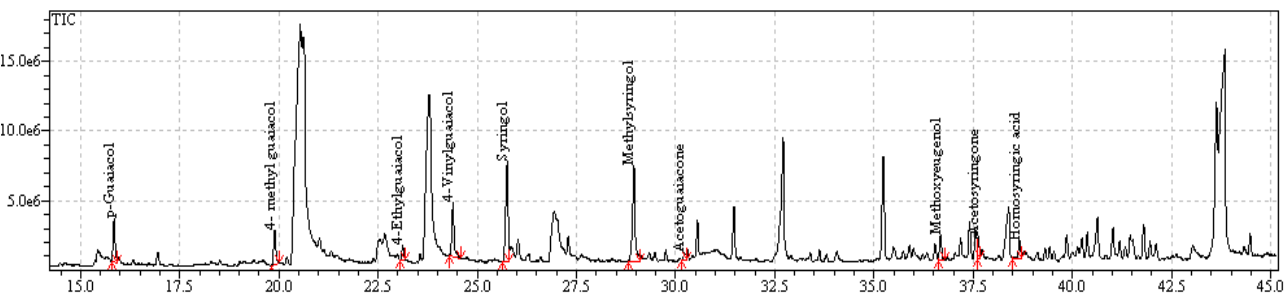


Tabella 5 - Analisi Py-GCMS della lignina estratta da corteccia.

Nome composto	Unità residui	RT (min) Lignina corteccia	Lignina corteccia (% area)
p-Guaiacolo	G	15,75	7,8
4-Metil-Guaiacolo	G	19,8	6,72

4-Etil-Guaiacolo	G	23,04	2,76
4-Vinil-Guaiacolo	G	24,28	11,38
Siringolo	S	25,8	22,61
Metilsiringolo	S	29,09	22,91
Acetoguaiacolo	G	30,15	1,54
Metossieugenolo	G	36,6	4,57
Acetosiringone	S	37,6	3,48
Acido omosiringico	S	40,07	16,23
Totale G			34,77
Totale S			65,23

Figura 13 - Pirogramma ottenuta da Py-GCMS della lignina estratta da legno di eucalipto.

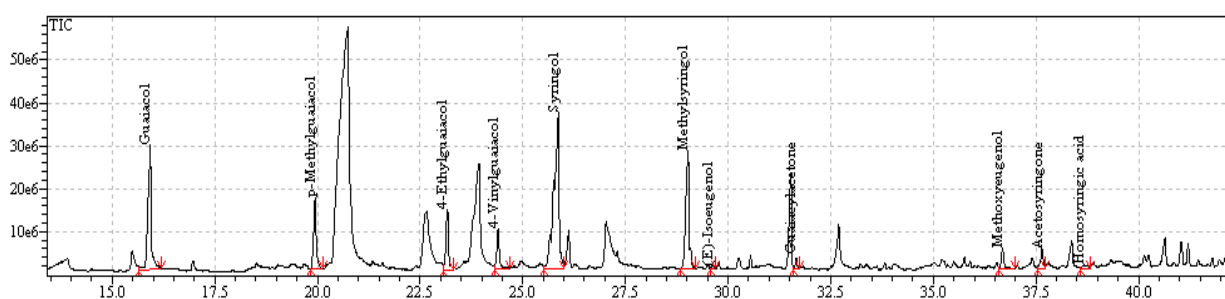


Tabella 6 - Analisi Py-GCMS della lignina estratta da legno.

Nome composto	Unità residui	RT (min) Lignina legno	Lignina legno (%area)
Guaiacolo	G	15,65	17,13
P-Metil Guaiacolo	G	19,82	8,35
4-Etil-Guaiacolo	G	23,07	8,9
4-Vinil-Guaiacolo	G	24,69	5,11
Siringolo	S	25,52	35,67
Metilsiringolo	S	28,84	17,67
(E)-Isoeugenolo	G	29,55	0,44
Guaiacilacetone	G	31,55	1,02
Metossieugenolo	G	36,6	2,46
Acetosiringone	S	37,52	2,51
Acido omosiringico	S	38,57	0,74
Totale G			43,41
Totale S			56,59

Tabella 7 - Rapporti tra le unità S e G della lignina da corteccia e legno.

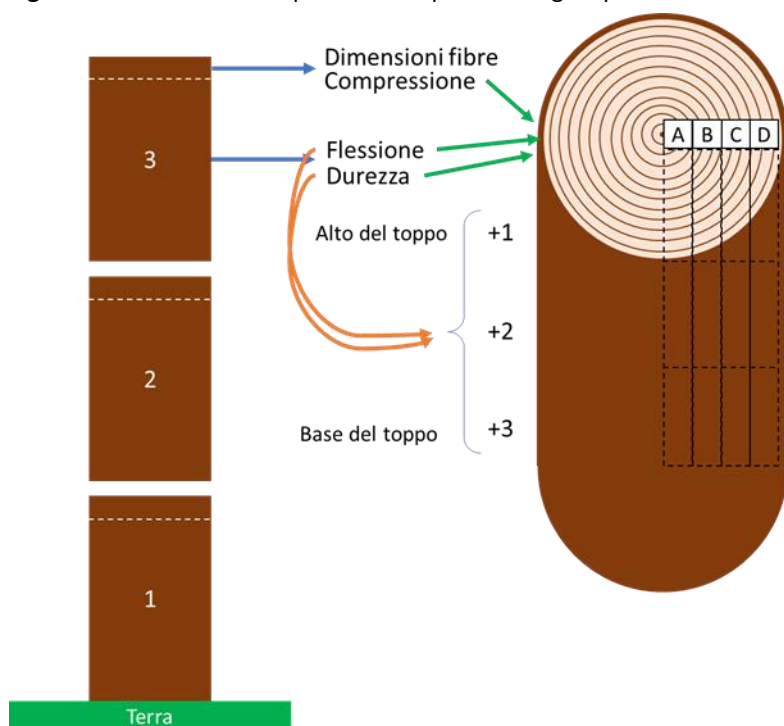
% Area	Corteccia	Legno
Unità Siringiliche (S)	65,23	56,59
Unità Guaiacoliche (G)	34,77	43,41
Rapporto S/G	1,88	1,30

Il rapporto tra le unità siringiliche e guaiaciliche indica anche la suscettibilità al pretrattamento enzimatico della lignina ed è differente nella corteccia e nel legno.

Analisi radiale ed assiale delle proprietà di una pianta di eucalitto campionata nelle fasce frangivento di Tarquinia.

Nella Figura 14 è riportato lo schema di campionamento seguendo l'altezza della pianta selezionata e secondo la direzione radiale. In totale sono stati ottenuti 13 topi della lunghezza di circa 1 metro ciascuno. La numerazione va da 1 (vicino alla base) a 13 (vicino alla chioma); il tronco principale va dal topo 1 al 6/, dopo il topo 7 si osservano biforcazioni che potrebbero impattare sull'interpretazione dei risultati.

Figura 14 - Schema di campionamento per una singola pianta.



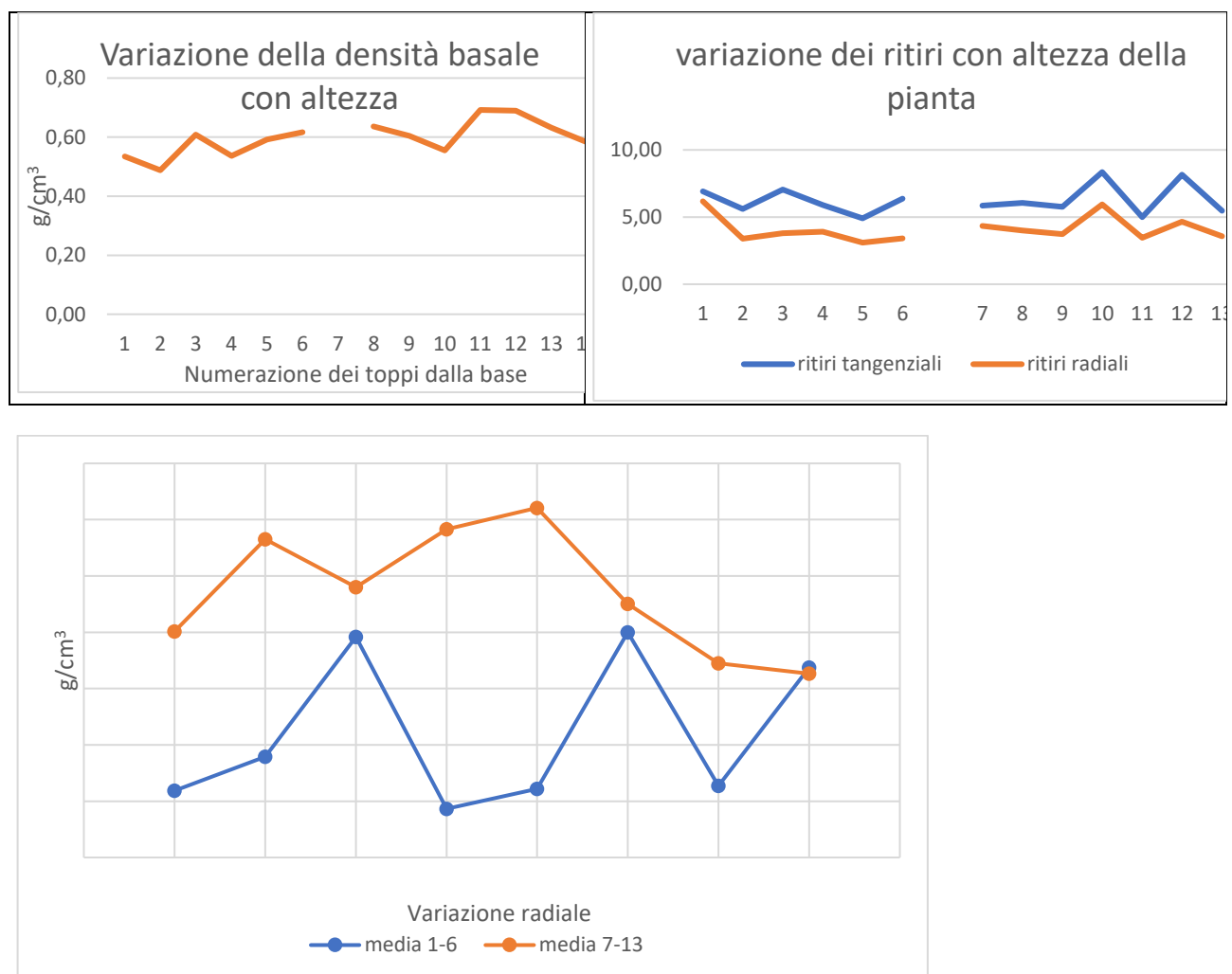
La pianta campionata presenta una massa volumica al 12% di umidità di 750 kg/m^3 , in linea con i campioni analizzati in precedenza e con quella risultata da alcuni cloni di *E. camaldulensis* da Amer et al. (2021) e de Arruda Torres et al. (2016), la densità basale di $0,59 \text{ g/cm}^3$. Anche la densità basale è confrontabile con quello riportato da diversi autori (Nouri Sadegh, 2012; Ona et al., 1997) ed in questo caso il valore rientra nei limiti considerati come i preferibili per la produzione cartaria (il range previsto va da 0,4 a 0,6). I ritiri in questo

caso sono leggermente inferiori rispetto ai campioni precedentemente analizzati, risultando pari allo 3,87% nella direzione radiale e allo 6,07% nella direzione tangenziale. Per la pianta campionata è stato anche possibile misurare la durezza che è pari a 32,5 MPa.

La variazione della densità basale con l'altezza della pianta è riportata nella Figura 15

In linea di massima la densità basale media non presenta un andamento definito al variare dell'altezza della pianta. Tuttavia, ad una altezza di circa 3 metri corrispondente al toppe 3, si osserva il valore massimo di massa volumica associato anche a valori elevati del ritiro tangenziale. Le misure di densità basale maggiori sono quelle in corrispondenza delle parti apicali della pianta toppe 11 e 12, non è però chiaro quanto su questo risultato abbia influito il fatto che le rotelle presentavano spesso biforcazioni. Confrontando i dati nella direzione radiale, considerando la medesima distanza dal midollo (porzione da a fino a g) non si evidenzia un trend specifico.

Figura 15 - Variazione della densità basale con l'altezza della pianta. (A) variazione dei ritiri con altezza della pianta (B) , variazione della densità basale suddivisa per i toppe 1-6 e 7-13 secondo una direzione radiale da a a h.



Così come nell'analisi delle diverse piante (Figura 6), anche nel caso della singola pianta è possibile notare che c'è una correlazione negativa tra l'alburno e il raggio della pianta (Figura 16).

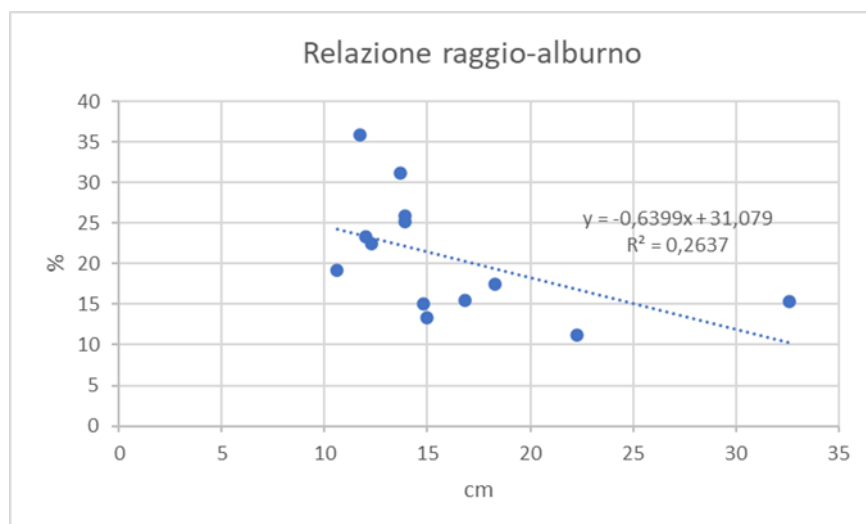


Figura 16 - Variazione della percentuale di alburno in relazione alle dimensioni del raggio (in cm).

Nella Tabella 8 sono riportati i valori di lunghezza e diametro delle fibre, i cui valori medi sono rispettivamente 886 μm e 18,8 μm . Si osserva un aumento della lunghezza delle fibre rispetto al toppo basale all'aumentare dell'altezza della pianta, con un massimo nel toppo numero 5 (relativo ad una distanza da terra di 5 metri e con il massimo assoluto ad una distanza dal midollo di circa 16 cm (le fibre raggiungono in questo caso una lunghezza superiore al mm). All'aumentare dell'altezza della pianta diminuisce sistematicamente il diametro delle fibre, particolare rilevanza assume il coefficiente di snellezza l/d che manifesta un incremento all'aumentare dell'altezza da terra, passando da 38,5 (1 metro) a 48,7 (2,5 metri) e raggiungendo il valore massimo di 56,1 nel toppo di 10 metri. Il diametro delle fibre diminuisce in maniera evidente all'aumentare dell'altezza di prelievo passando da 21,9 a 16 μm nella rotella prelevata ad una altezza di 10 metri.

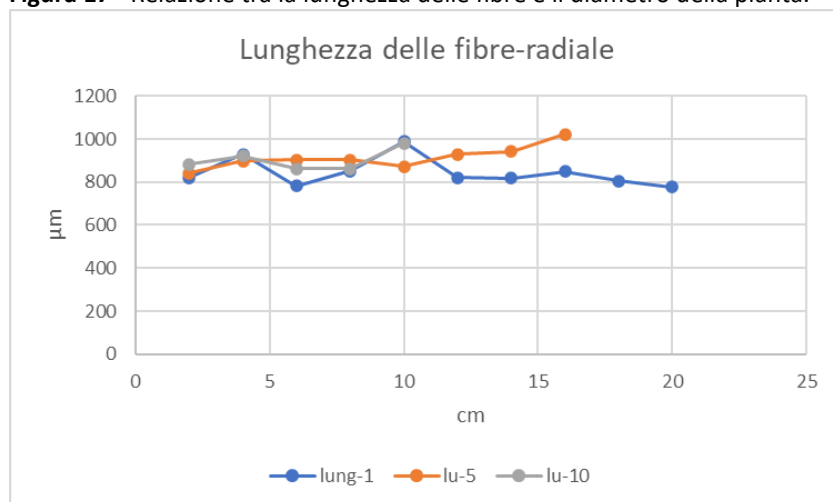
Per quanto riguarda invece la variazione radiale nel toppo basale (Lunghezza toppo 1) corrispondente ad analisi effettuate su disco prelevato ad un metro di altezza, si evidenzia nella parte più distante dal midollo una diminuzione nella lunghezza delle fibre (che passa da 821,6 a 775,9 μm accompagnata da una diminuzione del diametro che passa da 21,6 a 17,9 μm Figura 17.



Tabella 8 - Dimensioni delle fibre legnose in base alla distanza dal midollo.

Distanza dal midollo (cm)	1		5		10	
	Lunghezza	Diametro	Lunghezza	Diametro	Lunghezza	Diametro
2	821,6	21,6	841,3	16,7	882,1	14,9
4	929,3	18,2	897,3	17,2	919,9	15,7
6	781,9	21,0	902,2	19,6	860,5	16,9
8	852,6	31,0	901,8	20,6	860,5	17,1
10	987,4	33,7	872,2	19,1	980,5	15,6
12	821,7	19,0	928,0	17,7		
14	818,8	19,7	942,4	20,3		
16	849,8	18,8	1020,6	18,7		
18	805,5	18,4				
20	775,9	17,9				
Media	844,5	21,9	913,2	18,7	900,7	16,0

Figura 17 - Relazione tra la lunghezza delle fibre e il diametro della pianta.



I valori di lunghezza delle fibre sono in linea con quanto indicato da Pirralho et al. (2014) relativamente alla specie *viminalis*, e perfettamente confrontabili con la media di 880 µm ritrovata da Anoop et al. (2012) sui cloni di *E. camaldulensis*. Nouri Sadegh and Kiaei (2011) osserva un aumento della lunghezza delle fibre nella direzione radiale, risultato che nel nostro caso trova riscontro nei topi 5 e 10 (rispettivamente 2,5 e 5 metri di altezza da terra).

Conclusioni e prospettive

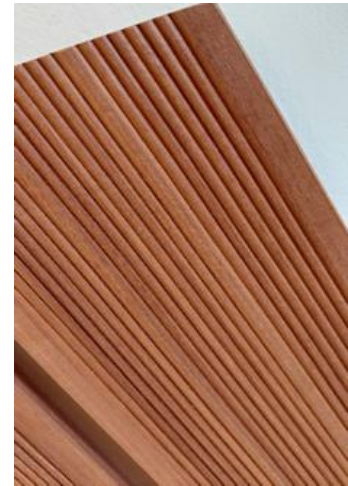
Il materiale di legno campionato presenta delle buone caratteristiche fisiche e meccaniche e in linea con la letteratura relativa all'*E. camaldulensis* e ad altre specie di eucalitto. La massa volumica rende gli esemplari selezionati idonei alla realizzazione di prodotti ingegnerizzati con una funzione meccanica rilevante. I valori dei ritiri sono in linea con quelli degli eucalitti, nel caso degli esemplari esaminati, sembrano essere anche leggermente inferiori, aspetto questo che può essere ritenuto promettente per l'impiego del legno. I risultati portano a credere che sia possibile, ottenere un buon grado di qualità negli assortimenti il problema delle deformazioni e spaccature potrebbe essere limitato con una adeguata essiccazione se possibile previa stagionatura per un certo periodo, difetto questo che effettivamente è stato riscontrato con una certa gravità nel materiale campionato. Il prodotto diventerebbe quindi apprezzabile per aziende che si occupano di mobili (anche di design), decking e comunque può essere considerato per produrre supporti per altri prodotti di tipo ingegnerizzato (pavimentazioni, ma anche prodotti strutturali). Inoltre, è presumibile che trattamenti preventivi di trattamento termico oppure un trattamento a vapore aumentino la stabilità del materiale, diminuendo ulteriormente i rischi di collassi e deformazioni. Il legno è di un color rosso molto gradevole e di effetto, si presterebbe bene alla realizzazione anche di mobili di un certo valore. Si riportano due foto, la prima tratta da un contributo di de Arruda Torres et al. (2016), con la realizzazione di un piccolo mobile con eucalitto. La seconda foto invece rappresenta un prototipo di decking realizzato dall'azienda di Mattioli srl

(Viterbo) con le tavole estratte dal legno di eucalitto delle fasce frangivento di Tarquinia. Aumentando l'altezza della pianta, quando oltretutto diviene più difficile trovare impieghi come legno da opera, aumenta l'interesse nelle fibre. La densità basale in qualche esemplari tra quelli campionati risulta leggermente superiore rispetto a quella indicata come ottimale per la produzione cartaria (0,4-0,6) raggiungendo dei valori di circa 0,65 g/cm³ e che pertanto non rappresenta la produzione nella prospettiva di impiego razionale del legno.

Tavolino da salotto realizzato con legno trattato di *E. camaldulensis*.



Prototipo di decking realizzato dall'azienda Mattioli srl (Viterbo).



Waste

Small wooden object	# of types	Small wooden object	# of types
Bottle opener	6	Mini chest of drawers	2
Coffee tray w/legs	1	Table lamp	2
Chest	2	Wooden Shrine	1
Ornamental bicycle	1	Ice Cream stick	1
Coat hanger	2	Toothpick	1
Coat/Hat racks	1	Manicure stick	1
Car	2	Duck with wheels	1
Ox cart	2	Top	2
F1 car	1	Picture frame	4
Ashtray	6	Key holder	3
Wooden spoon	2	Paper towel holder	1
Small wooden spoon	3	Matchbox holder	1
Trivet	2	Pencil holder	4
Chinese dominoes	1	Napkin holder	4
Heart ornament	1	Toilet paper holder	1
Woodturning piece guide	1	Object caddy	6
Dry farina bowl	3	Dish	3
Pedagogical Kit	1	Clothes pins	6
Pedagogical Kit slide	1	Pestel	4
Pedagogical Kit of assembly	1	Wine bottle support	2
Rolling massager	1	Cup holder/rack	4
Mini-bench	1	Cutting board	2
Mini-bed	1	Train	2
Total objects produced			104

Seguendo un approccio di uso a cascata del legno per quanto riguarda la possibilità di utilizzo degli scarti di segheria che danno origine ad assortimenti di piccole dimensioni, si riportano alcuni esempi di utilizzo

descritti da Vieira et al., 2010, che potrebbero essere di interesse per la valorizzazione delle attività artigianali dei territori in cui sono le piante di eucalitto e rappresentano con una forma di marketing. Nel caso delle fasce frangivento siamo di fronte a piante cresciute senza cure colturali, con traumi cambiali che incidono profondamente sulla qualità dei tessuti. Questo materiale difficilmente può trovare una collocazione in circuiti organizzati secondo una logica industriale, in questo caso infatti la regolarità degli approvvigionamenti e soprattutto l'uniformità nella qualità del materiale rappresentano una dei requisiti più ricercati per questa tipologia aziendale.

I residui non utilizzabili in altra maniera relativi al legno, corteccia e anche le foglie rappresentano una ulteriore risorsa che merita una ampia valorizzazione. Aldilà della cellulosa e delle fibre che comunque hanno una possibilità di impiego nel tessile, notevoli sono le proprietà biochimiche degli estratti di eucalitto considerando le diverse parti della pianta. L'eucalitto contiene eucalittolo, lo spatulenolo e il sabinene tra gli altri composti, ed in particolare l'eucalittolo è conosciuto per le sue proprietà benefiche. Gli oli essenziali estratti dalle foglie di eucalitto possono essere impiegati come fungicida ecosostenibile contro diverse muffe. La lignina, di un bellissimo colore rosso porpora ha una massa molare non elevata aspetto questo che indica un elevato potere antiossidante, è noto come la lignina sia sempre più valorizzata. L'eucalitto diviene quindi una delle specie da preferire nel caso di impieghi nell'ambito della bioraffineria.



Bibliografia

- Abdelkhalek, Ahmed, Salem, Mohamed Z. M., Kordy, Ahmed M., Salem, Abdelfattah Z. M., Behiry, Said I., 2020. Antiviral, antifungal, and insecticidal activities of Eucalyptus bark extract: HPLC analysis of polyphenolic compounds. *Microbial Pathogenesis* 147, 104383. <https://doi.org/10.1016/j.micpath.2020.104383>
- Amer, Mahyoub, Kabouchi, Bousselham, Rahouti, Mohamed, Famiri, Abderrahim, Fidah, Abdelwahed, El Alami, Salah, 2021. Mechanical Properties of Clonal Eucalyptus Wood. *International Journal of Thermophysics* 42, 20. <https://doi.org/10.1007/s10765-020-02773-x>
- Anoop, E. V., Rajasugunasekar, D., Neetha, P., Ajayghosh, V., Aruna, P., 2012. Inter-clonal variation in wood properties of selected clones of Eucalyptus camaldulensis Dehn. *Journal of the Indian Academy of Wood Science* 9, 46-52. <https://doi.org/10.1007/s13196-012-0060-9>
- Ashori, Alireza, Tabarsa, Taghi, Azizi, Khadijeh, Mirzabeygi, Reza, 2011. Wood-wool cement board using mixture of eucalypt and poplar. *Industrial Crops and Products* 34, 1146-1149. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.03.033>
- Aydın, İ, Çolak, S., Çolakoğlu, G., Salih, E., 2004. A comparative study on some physical and mechanical properties of Laminated Veneer Lumber (LVL) produced from Beech (*Fagus orientalis* Lipsky) and Eucalyptus (*Eucalyptus camaldulensis* Dehn.) veneers. *Holz als Roh- und Werkstoff* 62, 218-220. <https://doi.org/10.1007/s00107-004-0464-3>
- Benouadah, Nacera, Pranovich, Andrey, Aliouche, Djamel, Hemming, Jarl, Smeds, Annika, Willför, Stefan, 2018. Analysis of extractives from Pinus halepensis and Eucalyptus camaldulensis as predominant trees in Algeria. *Holzforschung* 72, 97-104. doi:10.1515/hf-2017-0098
- Ciancio, Orazio, Mercurio, Roberto, Nocentini, Susanna, 1981-82. Le specie forestali esotiche nella selvicoltura italiana. *Annali dell'Istituto sperimentale per la Selvicoltura XII-XIII*, 731.
- Conde, E., Cadahía, E., García-Vallejo, M.C., Fernández de Simón, M.B., 1995. Polyphenolic Composition of Wood Extracts from Eucalyptus camaldulensis, E. globulus and E. rudis. *Holzforschung* 49, 411-417. doi:10.1515/hfsg.1995.49.5.411
- de Arruda Torres, Pablo Marcel, Benigno Paes, Juarez, Barbosa do Nascimento, José Wallace, Silvia Brito, Flávia Maria, 2016. Caracterização Físico-Mecânica da Madeira Jovem de Eucalyptus camaldulensis para Aplicação na Arquitetura Rural. *Floresta e Ambiente* 23, 109-117. <https://doi.org/10.1590/2179-8087.016012>
- del Río, José C., Gutiérrez, Ana, Hernando, Marina, Landín, Pedro, Romero, Javier, Martínez, Ángel T., 2005. Determining the influence of eucalypt lignin composition in paper pulp yield using Py-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 74, 110-115. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.10.010>
- Elaieb, M. T., Ayed, S. B., Ouellani, S., Khouja, M. L., Touhami, I., Candelier, K., 2019. Collapse and physical properties of native and pre-steamed *Eucalyptus camaldulensis* and *Eucalyptus saligna* wood from Tunisia. *Journal of Tropical Forest Science* 31, 162-174. <https://doi.org/10.26525/jtfs2019.31.2.162174>
- EN 350:2016. Durabilità del legno e dei prodotti a base di legno - Prove e classificazione della durabilità agli agenti biologici del legno e dei materiali a base di legno. Ente Italiano di Normazione, Milano (Italia)
- UNI EN 1534:2020. Wood flooring and parquet - Determination of resistance to indentation - Test method. Ente Italiano di Normazione (UNI), Milano (Italia)

Gabellieri, Nicola, 2018. Terre divise - La riforma agraria nelle Maremme Toscane. Aracne editrice, Canterano (RM), Italy. <http://www.aracneeditrice.it/index.php/pubblicazione.html?item=9788825510218>

Giordano, Guglielmo, 1981. Tecnologia del legno. Unione Tipografico - Editrice Torinese, Torino, Italy.

Haz, Ales, Jablonsky, Michal, Orsagova, Surina, Igor, 2013. Characterization of lignins by Py/GC/MS in: 4th International Conference on Renewable Energy Sources, Oze, France

Iovino, Francesco, 2021. La ricostituzione boschiva in Calabria. Modello di riferimento del passato con approcci attuali in tema di tutela del territorio e dell'ambiente. Rubbettino. <https://www.store.rubbettinoeditore.it/catalogo/la-ricostruzione-boschiva-in-calabria/>

Ishiguri, F., Diloksumpun, S., Tanabe, J., Ohshima, J., Iizuka, K., Yokota, S., 2017. Among-family variations of solid wood properties in 4-year-old *Eucalyptus camaldulensis* trees selected for pulpwood production in Thailand. International Wood Products Journal 8, 36-40. 10.1080/20426445.2016.1261528

UNI ISO 13061-3:2014. Physical and mechanical properties of wood - Test methods for small clear wood specimens - Part 3: Determination of ultimate strength in static bending. Ente Italiano di Normazione (UNI), Milano (Italia)

La Mantia, Tommaso, 2013. Storia dell'eucalitticoltura in Sicilia. Naturalista Siciliano XXXVII, 587-628. <https://iris.unipa.it/handle/10447/99501?#mode=complete>

Lucejko, Jeannette Jacqueline, Tamburini, Diego, Modugno, Francesca, Ribechini, Erika, Colombini, Maria Perla, 2021. Analytical Pyrolysis and Mass Spectrometry to Characterise Lignin in Archaeological Wood. Applied Sciences 11, 240. <https://doi.org/10.3390/app11010240>

Marini, Francesco, Manetti, Maria Chiara, Corona, Piermaria, Portoghesi, Luigi, Vinciguerra, Vittorio, Tamantini, Swati, Kuzminsky, Elena, Zikeli, Florian, Romagnoli, Manuela, 2021. Influence of forest stand characteristics on physical, mechanical properties and chemistry of chestnut wood. Scientific Reports 11, 1549. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-80558-w>

Morais, Maria C., Pereira, Helena, 2007. Heartwood and sapwood variation in *Eucalyptus globulus* Labill. trees at the end of rotation for pulpwood production. Annals of Forest Science 64, 665-671. <https://doi.org/10.1051/forest:2007045>

Nouri Sadegh, Abbasali, 2012. Variation of Basic Density in *Eucalyptus camaldulensis* dehn Wood Grown in Iran. Middle-East Journal of Scientific Research 11, 1472-1474. 10.5829/idosi.mejsr.2012.11.10.1621

Nouri Sadegh, Abbasali, Kiaei, Majid, 2011. The Within-tree variation in basic density and fibre length of the *eucalyptus camaldulensis* dehn wood. World Applied Sciences Journal 13, 1042-1046.

Okino, Esmeralda Y. A., Souza, Mário R. de, Santana, Marcos A. E., Alves, Marcus V. da S., Sousa, Maria Eliete de, Teixeira, Divino E., 2004. Cement-bonded wood particleboard with a mixture of eucalypt and rubberwood. Cement and Concrete Composites 26, 729-734. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(03\)00061-1](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(03)00061-1)

Ona, T., Sonoda, T., Ito, K., Shibata, M., 1997. Relationship between various extracted basic densities and wood chemical components in *Eucalyptus camaldulensis*. Wood Science and Technology 31, 205-216. 10.1007/BF00705886

Piccioli, 1915. Selvicoltura. Nuova Enciclopedia Agraria Italiana. Enione tipografica Editrice torinese, Torino, p. 672.

Pirralho, Marília, Flores, Doahn, Sousa, Vicelina B., Quilhó, Teresa, Knapic, Sofia, Pereira, Helena, 2014. Evaluation on paper making potential of nine *Eucalyptus* species based on wood anatomical features. *Industrial Crops and Products* 54, 327-334. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.01.040>

Quilhó, Teresa, Pereira, Helena, 2001. Within and between-tree variation of bark content and wood density of *eucalyptus globulus* in commercial plantations. *IAWA Journal* 22, 255-265. <https://doi.org/10.1163/22941932-90000283>

Romagnoli, Manuela, Cavalli, Daniela, Pernarella, Rinaldo, Zanuttini, Roberto, Togni, Marco, 2015. Physical and mechanical characteristics of poor-quality wood after heat treatment. *iForest - Biogeosciences and Forestry* 8, 884-891. <https://doi.org/10.3832/ifor1229-007>

Romagnoli, Manuela, Spina, Stefano, 2013. Physical and mechanical wood properties of ring-shaken chestnut (*Castanea sativa*) trees. *Canadian Journal of Forest Research* 43, 200-207. <https://doi.org/10.1139/cjfr-2012-0357>

Seng Hua, Lee, Wei Chen, Lum, Antov, Petar, Kristak, Lubos, Md Tahir, Paridah, 2022. Engineering Wood Products from *Eucalyptus* spp. *Advances in Materials Science and Engineering* 2022, 8000780. <https://doi.org/10.1155/2022/8000780>

Serenini, Laércio Jr., Melo, Rafael, Stangerlin, Diego, Pimenta, Alexandre, 2020. Wood quality of six *Eucalyptus* clones planted in northern Mato Grosso State, Brazil. *Wood Research* 65, 543-554. <http://dx.doi.org/10.37763/wr.1336-4561/65.4.543554>

Shang, X., Arnold, R. J., Wu, Z., Zhang, P., Liu, G., Luo, J., Zhan, N., 2019. Combining quantitative data on growth, wood density and other traits with SSR markers to evaluate genetic diversity and structure in a planted population of *Eucalyptus camaldulensis* Dehn. 10. <http://dx.doi.org/10.3390/F10121090>

Siramon, Pornpun, Ohtani, Yoshito, Ichiura, Hideaki, 2013. SHORT REPORT Chemical Composition and Antifungal Property of *Eucalyptus camaldulensis* Leaf Oils from Thailand. *Records of Natural Products* 7, 49-53.

Sotannde, A. O., Riki, J. T. B., 2019. Wood quality studies of some wood species in Sudano-Sahelian environment of Borno state, Nigeria. *Journal of Research in Forestry, Wildlife & Environment* 11. <http://www.ajol.info/index.php/jrfwe>

Wessels, C. B., Crafford, P. L., Du Toit, B., Grahn, T., Johansson, M., Lundqvist, S. O., Säll, H., Seifert, T., 2016. Variation in physical and mechanical properties from three drought tolerant *Eucalyptus* species grown on the dry west coast of Southern Africa. *European Journal of Wood and Wood Products* 74, 563-575. <https://doi.org/10.1007/s00107-016-1016-3>

Wilkins, A. P., 1991. Sapwood, heartwood and bark thickness of silviculturally treated *Eucalyptus grandis*. *Wood Science and Technology* 25, 415-423. <https://doi.org/10.1007/BF00225234>

Il ruolo e le caratteristiche delle fasce frangivento

Sebbene l'azione positiva delle fasce frangivento sulle colture sia riconosciuta da tempo non sempre le stesse sono ben accolte dagli agricoltori, quello che segue è quindi una breve esposizione dei loro effetti positivi sulle coltivazioni agrarie e su tutto il contesto rurale.

L'eucalipto ben si presta come fascia frangivento nelle aree costiere laziali, e di fatto è uno degli elementi caratterizzanti il paesaggio delle bonifiche idrauliche del territorio regionale. Presenta rapido e vigoroso accrescimento, resistenza e resilienza ai venti carichi di salsedine e forte capacità pollinifera, nonché rusticità in merito alle esigenze edafiche.

Utilizzabile per produrre cippato, biomassa per impianti piccoli e medi, può essere utilizzato anche come legna da ardere, con potere calorifero del tutto simile al legname di *Quercus spp.*, e come legname da opera.

È una pianta mellifera, utilizzabile quindi per la produzione di miele.

La loro funzione frangivento incide positivamente sulle culture agricole come segue.

1. Limitando l'azione del vento sul suolo con:
 - diminuzione dell'erosione
 - diminuzione della evapotraspirazione potenziale, fino al 50% fino ad una distanza di 20 volte l'altezza della barriera, per poi diminuire progressivamente
 - intercettazione della salsedine marina, con mancata deposizione sul suolo, che ne compromette oltre che la composizione chimica la struttura stessa
2. Limitando l'azione del vento sulla vegetazione:
 - protezione dall'azione meccanica sulle piante, in particolare per fiori e frutti
 - diminuzione della traspirazione vegetale
 - aumento della temperatura degli strati superficiali, circa 20 cm, del suolo, con effetti positivi sugli apparati radicali
 - intercettazione della salsedine marina, con mancata deposizione sulle piante, protezione dagli effetti necrotici sui tessuti vegetali
 - intercettazione dei granelli di sabbia trasportati dal vento, protezione dall'azione di smerigliamento sui tessuti vegetali

Inoltre le fasce frangivento assolvono ad un importante ruolo di fitodepurazione delle acque dei canali di drenaggio che scorrono al lato dei campi coltivati dove sono normalmente disposte. Le acque superficiali provenienti dai campi coltivati cariche di fitofarmaci, fertilizzanti e altre sostanze inquinanti, scorrendo verso i canali di scolo, vengono intercettate dagli apparati radicali degli eucalitti e, attraverso processi di fitovolatilizzazione, fitodegradazione, fitostimolazione, fitostabilizzazione, fitoestrazione, vengono depurate.

In territori fortemente antropizzati come quelli in questione, dove l'uso del suolo è prevalentemente agricolo e residenziale, i filari frangivento creano un ecosistema in grado di ospitare comunità ornitiche insettivore utili alle colture, in quanto eliminano gli insetti nocivi. In generale costituiscono luogo rifugio per specie animali e vegetali a tutela della biodiversità. Essi inoltre formano corridoi indispensabili per la conservazione della rete ecologica e quindi per la movimentazione e la diffusione degli organismi viventi.

La loro azione frangivento si esplica anche su fenomeni meteorici intensi, ormai sempre più spesso segnalati in questa area, ponendosi come ostacolo e dissipandone l'energia, così da diminuire il loro effetto sui manufatti e sulle colture.

Il calo di produzione agricola in prossimità della fascia, dovuto alla concorrenza per l'acqua e all'ombreggiamento è limitato e compensato da tutte le funzioni descritte, che determinano un aumento complessivo della produzione e una maggiore stabilità dell'ecosistema agricolo, garantendo la conservazione del suolo e una maggiore protezione da eventi meteorici eccezionali. Eventualmente per limitare la concorrenza è possibile scavare un solco tra il filare e il campo.

In questo contesto ARSIAL è disponibile a sottoscrivere accordi con i frontisti interessati, al fine di poter utilizzare un certo numero di piante ad anno per alimentare i propri impianti di riscaldamento, contribuendo contemporaneamente alla loro manutenzione.

Le fasce sono in alcuni casi osteggiate anche da residenti o proprietari di seconde case di nuovo insediamento. Tali frontisti, non dediti ad attività agricole, tendono a riproporre un modello di gestione del verde di tipo strettamente ornamentale, considerando le fasce di eucalipti evidentemente non corrispondenti alle loro esigenze.

Ciò ha comportato che in più occasioni i nuovi impianti siano stati danneggiati o completamente rimossi.

Caratteristiche e funzionalità

Altezza

L'azione di protezione dal vento è proporzionale all'altezza della fascia, si può prendere in considerazione una riduzione dell'azione complessiva del vento del 50% per una distanza dalla barriera pari a 10 – 15 volte la sua altezza.

Lunghezza

Dipende dall'estensione dell'area da proteggere, tenendo conto che una fascia "su misura" può essere aggirata ai lati.

Spessore

Non c'è un aumento dell'efficacia all'aumentare dello spessore, sono sufficienti fasce con uno o due filari.

Disposizione

Una disposizione delle fasce secondo maglie a dimensioni variabili e a disposizione irregolare crea una rete in cui il vento tende a perdere turbolenza, risultando più pratica ed efficace di una disposizione per filari paralleli.

Azione sul microclima

Riducono le escursioni termiche giornaliere e stagionali, in particolare attenuando le minime nella stagione fredda e le massime nella stagione estiva.

Sesto di impianto

Idealmente si dovrebbero realizzare fasce con doppio filare parallelo con distanza tra le piante di 3 metri e tra le file 2,60 metri con sesto a settonce. Distanza tra le piante di 3 metri se filare singolo.

Altezza

Oltre i 20 metri di altezza l'azione frangivento tende progressivamente a diminuire fino a scomparire.

Struttura

La struttura dovrebbe essere sempre chiusa, evitando buche, ideale sarebbe un piano dominante e un piano dominato, ossia polloni in età scalare, così da garantire protezione lungo tutta l'altezza della fascia.

Article

Extraction and Characterization of Acidolysis Lignin from Turkey Oak (*Quercus cerris* L.) and Eucalypt (*Eucalyptus camaldulensis* Dehnh.) Wood from Population Stands in Italy

Sara Bergamasco ^{1,*} , Florian Zikeli ¹ , Vittorio Vinciguerra ¹, Anatoly Petrovich Sobolev ² , Luca Scarnati ³, Giorgio Tofani ⁴ , Giuseppe Scarascia Mugnozza ¹  and Manuela Romagnoli ^{1,*} 

- ¹ Department for Innovation in Biological, Agro-Food and Forest Systems (DIBAF), University of Tuscia, Via San Camillo de Lellis snc, 01100 Viterbo, Italy; zikeli@unitus.it (F.Z.); vinciguerra@unitus.it (V.V.); gscaras@unitus.it (G.S.M.)
 - ² “Annalaura Segre” Magnetic Resonance Laboratory, Institute for Biological Systems, CNR, Via Salaria, Km 29,300, 00015 Monterotondo, Italy; anatoly.sobolev@cnr.it
 - ³ Agenzia Regionale per lo Sviluppo e l’Innovazione dell’Agricoltura nel Lazio—ARSIAL, Via Rodolfo Lanciani, 38, 00162 Roma, Italy; l.scarnati@arsial.it
 - ⁴ Department of Catalysis and Chemical Reaction Engineering, National Institute of Chemistry, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenia; giorgio.tofani@ki.si
- * Correspondence: sara.bergamasco@unitus.it (S.B.); mroma@unitus.it (M.R.)

Abstract: Acidolysis lignins from the species *Quercus cerris* L. and *Eucalyptus camaldulensis* Dehnh. were isolated and characterized using high pressure size exclusion chromatography (HP-SEC), Fourier-transform (FTIR) infrared spectroscopy, analytical pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry (Py-GCMS), and two-dimensional heteronuclear single quantum coherence (2D HSQC) NMR spectroscopy. The acidolysis lignins from the two different species varied in chemical composition and structural characteristics, with *Q. cerris* L. lignin having a higher S/G ratio and higher molar mass averages with a bimodal molar mass distribution. The different analytical techniques FTIR spectroscopy, Py-GCMS, and 2D NMR spectroscopy provided consistent results regarding the S/G ratio of the lignins from the two wood species. Based on the determined high S/G ratio of both oak and eucalypt lignin, the two wood sources could be promoted as substrates for efficient lignin isolation in modern forest biorefineries in order to develop innovative lignin-based value-added biorefinery products.

Keywords: acidolysis lignin; oak; eucalyptus; wood; HP-SEC; FTIR; Py-GCMS; 2D HSQC NMR spectroscopy; bioresources; short supply chain; bioeconomy



Citation: Bergamasco, S.; Zikeli, F.; Vinciguerra, V.; Sobolev, A.P.; Scarnati, L.; Tofani, G.; Scarascia Mugnozza, G.; Romagnoli, M. Extraction and Characterization of Acidolysis Lignin from Turkey Oak (*Quercus cerris* L.) and Eucalypt (*Eucalyptus camaldulensis* Dehnh.) Wood from Population Stands in Italy. *Polymers* **2023**, *15*, 3591. <https://doi.org/10.3390/polym15173591>

Academic Editor: Antonio Pizzi

Received: 4 August 2023

Revised: 23 August 2023

Accepted: 24 August 2023

Published: 29 August 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The principle of a circular economy as a tool to establish a future green economy is of particular relevance when applied to the wood industry. Considering the forest-wood sector, the concept of cascading needs to be implemented as good practice, meaning that a processed wood product or wood processing residues are used at least once more as material or for energy generation [1]. Recently, Stafford et al. [2] highlighted the potential of forest biorefineries with their existing well developed infrastructure for the processing of huge amounts of biomass to develop new bioproduct value chains for product diversification, which could generate new revenues and improve their overall resilience. Furthermore, through the cascade use of wood in forest biorefineries, the global warming potential of these systems can be significantly reduced [3]. Forest biorefineries are characterized by a large portfolio of lignin- and cellulose-based products, such as biocomposites, resins, platform chemicals, building blocks for fine chemicals or bioactive compounds utilizing

wood residues and wastes from the forest, timber, and pulp, and paper industry [2,4]. Additionally, there is a large potential in the feedstock supply considering the huge abundance of sawdust from sawing processes [4,5] and great volumes of different waste streams containing lignin, hemicelluloses, and extractives generated in the pulp and paper industry [2,6]. Among the most important components, lignin attracted high interest in recent times as it can be used for the production of several biomaterials [7–9]. The main reason for this interest is the fact that this biopolymer contains a broad range and high contents of chemical functionalities such as hydroxyl, carbonyl, and carboxyl groups [8,10–13]. The presence of these reactive functional groups allows for its utilization in biobased polymers development, such as a substitute for fossil-based compounds in polyurethane systems, polyesters, and epoxy resins [14–16].

One of the biggest challenges regarding the utilization of lignin is the fact that its molecular structure, properties, and reactivity are influenced by the original feedstock (softwood, hardwood and grass biomass) as well as the extraction process used for its isolation [17,18]. For this reason, the study of the chemical structure and presence of functional groups of lignins isolated from different plant sources is crucial to determine species-specific lignin properties and reactivity for possible eventual applications.

The intention of this article is to valorize certain Italian local wood resources. The first one is Turkey oak (*Quercus cerris* L.), which is one of the most widespread deciduous oak species in Italy together with pubescent oak (*Q. pubescens* Willd) [19]. Turkey oak was used for railway sleepers and barrels in the past, but today it is mainly used as firewood. Wood chemistry studies regarding oak are not so frequent; some contributions are related to the interest for oak wood properties, for example in wine and spirit ageing [20]. The second short supply chain species investigated in this study is *Eucalyptus camaldulensis* Dehnh., which is present in many windbreaks in Italy. Eucalypt trees used for wind-breaking stripes in coastal agricultural areas protect crop cultivations from continuous stress due to constant winds and eventual water loss in the soil. *Eucalyptus* spp. Is frequently planted because of its high adaptability to different climatic conditions, fast growth, and high-level wood properties, i.e., in Brazil, 77% of all newly planted trees were from eucalypt species [5]. In Italy, there are more than 70,000 ha of eucalypt plantations and the most common species is *E. camaldulensis*, which was first described in 1832 from the botanical garden *Hortus Camaldulensis* near Naples, Italy. Besides the protection from soil erosion, eucalypt trees were massively introduced for the production of pulpwood for the Italian pulp and paper industry in the first half of the 20th century [21,22]. Because of the reduced importance of paper mills in Italy nowadays and limitations for high-value applications of eucalypt wood due to excessive shrinking and eventual splitting during drying causing low yields [23], eucalypt wood is often used for energy purposes as its caloric value is in the range of other common firewoods used in Italy like oak and beech [24]. A detailed knowledge of lignin structure of both species represents the first step for a rational exploitation of respective wood chips and wood processing residues for value-added future lignin applications. A wide range of analytical techniques has been used for the elucidation of lignin structural characteristics and the methods applied in the presented work are among the most important and most frequently used ones, namely FTIR and NMR spectroscopy, analytical Py-GCMS, as well as SEC analysis [17,19,25–28].

2. Materials and Methods

2.1. Materials

The studied oak wood was derived from a disk of an adult tree of *Q. cerris* from the Roccarespanpani Estate close to Tuscania (Viterbo province, Italy). The eucalypt wood was derived from windbreak trees of *E. camaldulensis* close to Tarquinia (Viterbo province, Italy). The wood was obtained during tree management activities in 2022. For lignin extraction, the following solvents were used: acetone Re pure, 1,4-dioxane, hydrochloric acid 37%, dimethyl sulfoxide-d₆ 99.5% (Isotopic), and potassium bromide (KBr) were purchased from Carlo Erba Reagents (Cornaredo, Italy). Polystyrene sulfonate standards

were purchased from PSS Polymer Standard Services (Mainz, Germany), Millex®-GV syringe filters (0.22 µm) in PVDF were purchased from Millipore Corporation (Belford, MA, USA). Sodium hydroxide was purchased from Merck Life Science S.r.l. (Milan, Italy).

2.2. Lignin Isolation

Acidolysis lignins (AL) from oak and eucalypt were isolated using a mild acidolysis method, which was described in detail in earlier works of the group [27,28] and is based on the protocol of Gellerstedt et al. [29]. Prior to extraction, oak and eucalypt wood was physically pretreated, reducing it to a particle size of 0.25 mm using a cutting mill (MF 10 basic, IKA Werke, Staufen im Breisgau, Germany) and subsequently extracted with acetone-water (90:10, *v/v*) using a Soxhlet apparatus (24 g wood meal in 400 mL acetone-water).

The extracted wood meal was collected, oven-dried at 40 °C (FD 115, Binder GmbH, Tuttlingen, Germany), and weighed. The extractives dissolved in acetone-water were brought to dryness and weighed as well to determine the extractives content of the used oak and eucalypt wood. The extracted biomass (13.5 g) was cooked under reflux using dioxane-water (400 mL) in a volumetric ratio of 82:18 in a 0.1 M HCl solution for two hours. At the end, the solution was filtered for removal of the acidolysis residue. The filtration residue was washed with a portion of 200 mL dioxane-water (82:18 vol%). In order to precipitate the dissolved lignin in the filtrate, dioxane was removed by rotary evaporation and replaced with water of equal volume fractions. Finally, the solution was filtered, and the collected lignin was further washed with acidified (pH 2) distilled water to remove sugar residues. Finally, the lignin was dried in a ventilated oven (J.P. Selecta, Barcelona, Spain) at 40 °C for 2 h and weighed to calculate the yield.

2.3. High Performance Size Exclusion Chromatography (HP-SEC)

The molecular weights of the extracted lignins were determined by HP-SEC. The analysis was performed using an Agilent 1100 HPLC system equipped with a tempered column compartment and a diode array detector using Agilent Chemstation (version B.03.02) for operation (Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA). Molar mass analysis was performed using a PSS MCX column with 5 µm particle size and 1000 Å pore size (PSS Polymer Standard Services, Mainz, Germany) which was kept at 40 °C. The mobile phase was a 10 mM NaOH solution with addition of 20 mM NaNO₃ as neutral salt. The flow rate was set to 0.5 mL/min and the UV signal at 280 nm was used for molar mass determination. For calibration, polystyrene sulfonate standards were used with the following molar masses at peak maximum: 65,400, 33,500, 15,800, 6430, 1670, 891, and 208 Da. Weight- and number-average molar masses were calculated using the GPC Add-on (version B.01.02) of Agilent Chemstation software.

2.4. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy

For FTIR analysis, potassium bromide (KBr) pellets containing 2 wt% of the respective lignin samples were prepared and measured against a background of pure KBr. Samples were prepared using a mini pellet press at 2 bar for 5 min (Specac Inc., Fort Washington, MD, USA). The FTIR spectra were acquired in absorbance mode with a resolution of 4 cm⁻¹ and an average of 16 scans in a wavenumber range of 4000–800 cm⁻¹ using a FTIR-4100 Fourier Transform Infrared spectrometer (Jasco Corp., Easton, MD, USA). The fingerprint region (1800–900 cm⁻¹) was studied for each sample and the absorption bands were interpreted and assigned using reference literature reported in Table 3.

2.5. Pyrolysis–Gas Chromatography–Mass Spectrometry (Py–GCMS)

Samples of about 1.5 mg of the isolated AL from oak and eucalyptus wood were heated to 450 °C using a Pyrojector II (SCE Analytical Science, Trajan Scientific and Medical, Melbourne, Australia), connected to a GCMS-QP5050 instrument (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan). Helium was the carrier gas at a pressure of 100 kPa in the pyrolyzer and

70 kPa in the GC injector (280 °C, 1:20 split ratio). Furnace temperature was initially set at 45 °C for 4 min, then increased to 240 °C at a rate of 4 °C min^{−1}, and finally to 280 °C at a rate of 39 °C min^{−1}. The mass spectrometer was used in electron ionization (EI) mode at 70 eV and scans from m/z 35 to 500 were run in 0.7 s cycles. The pyrolysis products were identified by comparing their mass spectra with those of the NIST and Wiley libraries and those reported in literature as published in earlier works [26–28,30]. The peaks of interest were identified, the spectra were normalized to the most intense peak, and the respective peak areas were expressed as percentages.

2.6. Two-Dimensional (2D) HSQC NMR Spectroscopy

Two-dimensional ¹H-¹³C heteronuclear single quantum coherence (2D HSQC) NMR spectra were recorded on a Bruker AVANCE 600 spectrometer operating at the proton frequency of 600.13 MHz with a z-gradient probe using 50 mg of the lignin samples in 700 µL DMSO-d₆. The HSQC experiments were acquired using a time domain of 1024 data points in the F2 dimension (¹H) and 512 data points in the F1 dimension (¹³C). A ¹J_{C-H} coupling constant of 145 Hz and spectral widths of 12 ppm and 220 ppm in the ¹H- and ¹³C-dimensions, respectively, were used applying 128 scans with a recycle delay of 3 s. For a semi-quantitative analysis, the integrals of the C-H cross-peaks were determined and compared using MestReNova v6.0.2 software (Mestrelab Research S.L., Santiago de Compostela, Spain). Signal assignment was conducted according to the literature [31–37]. The monomeric ratio of the AL fractions was estimated from the C₂-H₂ correlations from syringyl (S), guaiacyl (G), and *p*-hydroxyphenyl (H) lignin subunits as well as ferulic acid (FA) groups in the aromatic region of the HSQC spectra. The C_α-H_α correlations were used for the determination of the relative abundances of the different lignin inter-unit linkages as well as the ratio of stilbene structures.

3. Results and Discussion

Table 1 shows the respective extractives and AL yields for Turkey oak and eucalypt wood in relation to the mass of the starting material. The determined extractives content was three times higher in eucalypt wood compared to oak, while the AL isolation yields were comparable in the two different wood species. Comparing these yields with the Klason lignin contents of the two species reported in literature, which can vary a lot depending on the source [38–42], it could be concluded that the acidolysis method, independent of the used wood species and its respective lignin content, has a maximum extraction efficiency of about 7% relative to the dry wood mass and about 30% of the respective Klason lignin content.

Table 1. Extractives content and acidolysis lignin (AL) isolation yield as well as Klason lignin contents for oak (*Q. cerris*) and eucalypt (*E. camaldulensis*) wood reported in reference literature [38–42].

Wood Species	Extractives (%)	AL (%)	Klason Lignin (%)
<i>Q. cerris</i>	2.0	7.3	23.2–25.5
<i>E. camaldulensis</i>	6.1	7.2	21.4–27.7

3.1. Molar Mass Distribution (MMD)

Analysis through HP-SEC offers a clear insight concerning the molecular weight distribution of extracted lignins, which enriches knowledge in terms of reactivity and chemical-physical properties of lignin since they are partly determined by their MMD. As a result of the extraction process, lignins are depolymerized into smaller fractions, and so HPSEC analysis can provide an estimate of the delignification and of pulping rate of a certain extraction process [43].

Figure 1 shows the HP-SEC chromatograms (left) of the two isolated acidolysis lignins AL-OA and AL-EU and their respective molar mass distributions (MMDs) (Figure 1b). While AL-OA shows a bimodal MMD, the elugram of AL-EU exhibits a broad single peak. The maximum of the elution curve of AL-EU is found in between the two maxima of

AL-OA and the overall MMD appears slimmer, which reflects in the calculated dispersity ($\mathcal{D}$, Table 2). Thus, the calculated weight-average molar mass (M_w) of AL-OA is higher than the one of AL-EU while the number-average molar mass (M_n) is lower.

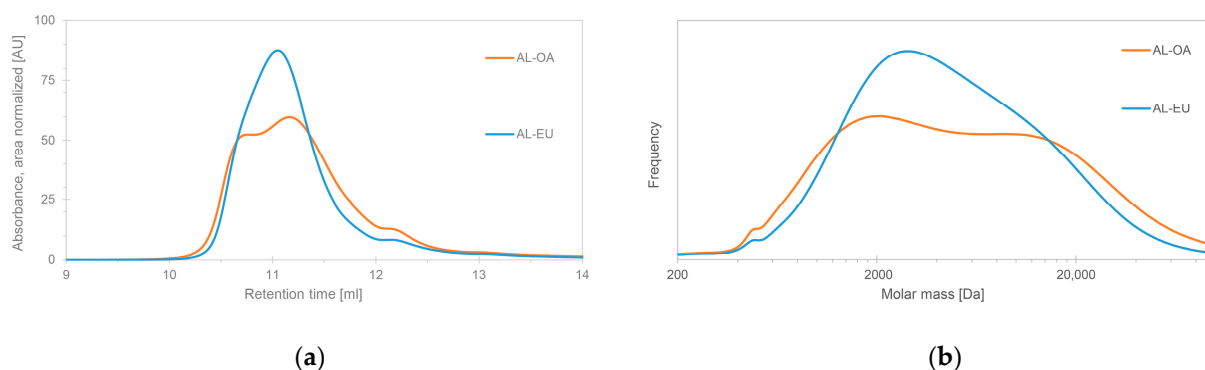


Figure 1. HP-SEC chromatograms (a) and molar mass distributions (b) of the isolated acidolysis lignins from oak (AL-OA) and eucalypt (AL-EU).

Table 2. Weight-average (M_w) and number-average (M_n) molar mass, and dispersity ($\mathcal{D}$) of the isolated acidolysis lignins from oak and eucalypt wood (AL-OA and AL-EU). Acidolysis lignins from beech wood (AL-B), chestnut sawdust (AL-Ch), iroko (AL-IR), and mixed iroko and Norway spruce sawdust (AL-IRNS) from earlier works are also reported.

LIGNIN SAMPLE	M_w (Da)	M_n (Da)	$\mathcal{D}$
AL-OA	5170	1227	4.21
AL-EU	4841	1472	3.29
AL-B	4510	1032	4.37
AL-Ch	3583	1099	3.26
AL-IR	3270	1084	3.02
AL-IRNS	3895	1126	3.46

Interestingly, the determined molar mass averages of AL-OA and AL-EU were a little higher than the results obtained for ALs isolated from beech and chestnut as well as iroko and mixed iroko and Norway spruce sawdust using the same protocol, which were re-analyzed under the same HP-SEC conditions and using the same software for molar mass determination [27,28]. Comparing those ALs from six different wood species, AL from oak wood had the highest value for M_w but also a high dispersity ($\mathcal{D}$), which was in the range of AL from beech wood. High molar mass averages indicate little cleavage of lignin inter-unit linkages during isolation, which was an objective of the used mild acidolysis protocol in order to obtain rather native lignin samples. Further, the very intense cross-peak of the C_α atom assigned to β -O-4' linkages (Figure 4) and the corresponding high relative abundance of β -O-4' bonds (Table 5) support the conclusion that little lignin depolymerization occurred during acidolysis. Considering the high M_w as well as M_n of AL-EU, resulting in a rather low dispersity, AL from eucalypt wood could be considered as the one with the highest molar mass out of the selection of the six ALs from different wood species.

Molar mass value has an impact on lignin properties and its possible applications. For example, it was shown that lignin fractions with lower molecular weights, and as a consequence, exhibits stronger scavenging and antioxidant abilities with higher amounts of phenolic hydroxyl groups, making it a promising active ingredient in biomedical engineering applications [44].

3.2. FTIR Spectroscopy

The FTIR spectra of AL-OA and AL-EU were of similar shape; specific differences of the IR bands intensities were observed. The chemical structures assigned to the respective

characteristic IR absorbance bands in Figure 2 are listed in Table 3. The IR band 1 located at 1725–1719 cm^{-1} corresponds to the stretching vibration of carbonyl groups in unconjugated ketones, aldehydes, and esters in hemicelluloses. The low intensity of this IR band indicates a low contribution of hemicelluloses and thus a high purity of the prepared AL samples. Band 2 around 1611–1593 cm^{-1} was assigned to the aromatic skeletal vibration with contributions of carbonyl C=O stretching modes. There was a significant difference in IR band 2 between the AL samples of the two species with AL-EU showing a wider absorbance band with a maximum shifted to a higher wavenumber, most probably deriving from additional C=O stretching modes indicating a higher content of C_α -oxidized structures in AL-EU. Therefore, a contribution to this signal could be the C_α -oxidized structures which are present in both lignin samples, as observed by 2D NMR analysis (Table 5). However, the relative contents of C_α -oxidized structures determined by 2D NMR spectroscopy were higher in AL-OA than in AL-EU, indicating further structures present in AL-EU, which cause the high absorbance in the region of IR band 2. Comparing the FTIR spectrum of AL-EU with the one of an AL isolated from iroko sawdust, which was apparently rich of contributions from extractives moieties [28], it could be speculated that there is also a considerable presence of extractives in the AL-EU isolated in this study. An additional explanation of the high IR absorbance at 1640–1610 cm^{-1} is given by Xiao et al. [34], who attribute this phenomenon to the presence of small molecular compounds like polyphenols, condensed tannins, or calcium oxalate crystals, which is the most common formed minerals in plants, inside the wood structure of eucalypt.

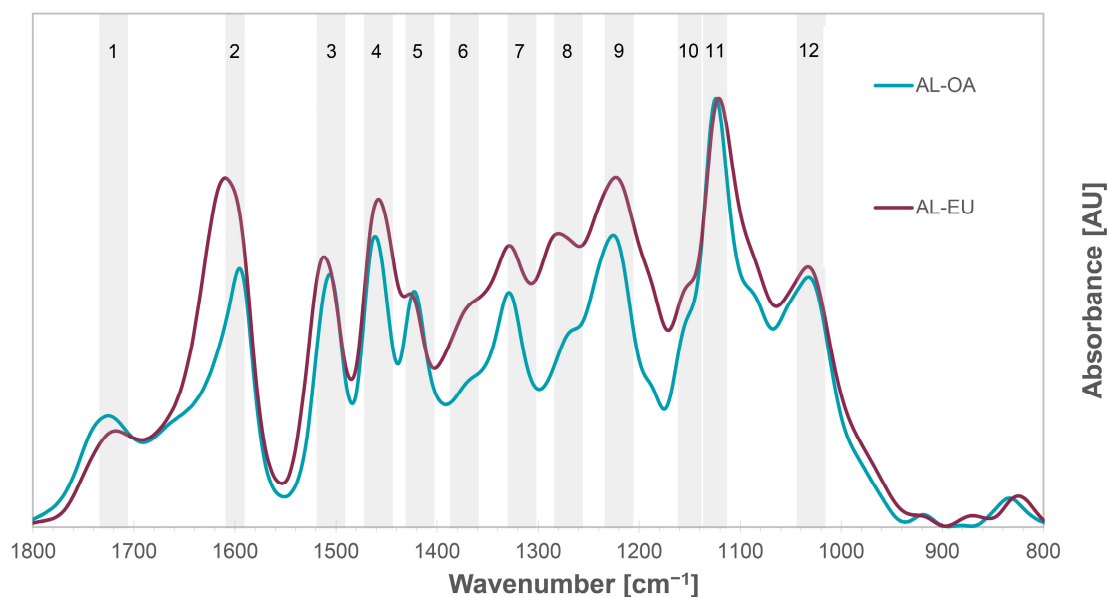


Figure 2. FTIR spectra of the isolated acidolysis lignins from oak (AL-OA) and eucalypt wood (AL-EU). The respective signal assignments of the IR band numbers are given in Table 3.

The absorption bands at 1512–1505 cm^{-1} (IR band 3) and at 1425–1422 cm^{-1} (IR band 4) correspond to aromatic ring breathing modes. The IR band between 1372–1367 cm^{-1} (IR band 6) represents aliphatic C–H stretching in methyl but not in methoxyl groups and phenolic O–H stretching vibration, as well as C–H bending deformation for cellulose and hemicelluloses. The low intensity of this band indicates a low content of free phenolic OH groups, which coincides with rather high molar masses determined by HP-SEC (Table 2) as well as low carbohydrate impurities. The band at 1328–1327 cm^{-1} is characteristic for aromatic ring breathing of syringyl moieties, while the IR band around 1282–1265 cm^{-1} corresponds to guaiacyl ring breathing, with additional contributions of C=O structures. The absorbance band at 1224–1223 cm^{-1} (IR band 9), instead, reflects both syringyl and guaiacyl ring breathing. A strong absorption band at 1125–1122 cm^{-1} stands for aromatic skeletal C–H in-plane deformations and C–O stretching modes and represents the most prominent

IR band in the spectra of both AL samples. In addition, the IR band 12 at 1031 cm^{-1} corresponds to aromatic C–H stretching in-plane deformation and C=O stretching modes in lignin and cellulose.

Table 3. IR bands and assigned chemical structures found in the lignin samples.

IR Band	Wavenumber (cm^{-1})		Assignment	Reference
	Oak	Eucalypt		
1	1725	1719	C=O stretch in unconjugated ketones, in carbonyl and ester group	[45,46]
2	1593	1611	Aromatic skeletal vibrations plus C=O stretching, C=C aromatic ring vibration ($S > G$), G condensed > G etherified	[45,47,48]
3	1505	1512	C=C aromatic ring vibration ($G > S$)	[49]
4	1461	1459	C-H deformation in methyl and methylene groups	[48]
5	1422	1425	C=C aromatic ring vibration and C-H in plane deformation	[45]
6	1367	1372	Aliphatic C-H stretching in CH_3 (not in OCH_3) and phenolic O-H stretching vibration, C-H bending vibration in cellulose and hemicelluloses	[47,50]
7	1328	1327	Syringyl ring breathing with C-O stretching	[49]
8	1265	1282	Guaiacyl ring breathing, C=O stretching in lignin and C-O linkage in guaiacyl aromatic methoxyl groups	[49]
9	1224	1223	C-C plus C-O stretching and C=O stretching; G condensed > G etherified, syringyl and guaiacyl ring breathing	[51,52]
10	1148	1150	C-H stretching in aromatic ring (guaiacyl)	[49]
11	1125	1122	Aromatic skeletal and C-O stretching (typical for S units)	[48,50]
12	1031	1031	Aromatic C-H in-plane deformation in guaiacyl and C–O deformation in primary alcohol	[48,50]

According to Faix et al. [48], these specific IR band intensities can be used for the classification of lignins into G and different types of GS lignins depending on the ratio of G and S units, respectively. The higher the ratio of S units, the more dominant the maximum at 1125 cm^{-1} (IR band 11). Considering that IR band 11 is the most prominent IR band in the spectra of both AL-OA and AL-EU lignins, it can be concluded that their respective S/G ratio is in favor of S units and both lignins could be characterized as lignins of type GS 4 according to Faix et al. [48]. The second requisite of this lignin type is that the intensity of IR band 4 is higher than the one of IR band 3, which is the case for both AL-OA and AL-EU. The bigger difference between A1462 (IR band 4) and A1505 (IR band 3) in the FTIR spectrum of AL-EU compared to the one of AL-OA indicates that the respective S/G ratio of AL-EU is higher than in AL-OA. The third characteristic is a higher intensity of IR band 7 than IR band 8 and that the intensity at 1268 cm^{-1} (IR band 8) is very low. This is the case for AL-OA but not for AL-EU, indicating that AL-OA is more dominated by S units than AL-EU and thus the S/G ratio of AL-OA should be higher than the one of AL-EU. Similar observations were reported also by Xiao et al. [34], who identified their isolated eucalypt lignins as typical GS lignins with rather high S units content based on the acquired FTIR spectra.

3.3. Analytical Py-GCMS

Analytical Py-GCMS is a method that allows to study the complex structure of lignin after thermal degradation of the polymer by destruction of certain chemical bonds, leading to the formation of a mixture of volatile aromatic compounds that are separated by GC and finally analyzed by MS. The pyrograms of AL-OA and AL-EU showed similar profiles, and pyrolysis products were identified (Figure 3, Table 4). Among the phenolic compounds, mainly compounds derived from guaiacol (G) and syringol (S) units were found. Usually the S/G ratio of hardwood lignins is expected to be over 1, due to the higher abundance of syringyl moieties in hardwoods in general. However, different studies observed a great variability in hardwoods S/G ratios with values < 1 , such as in *Eucalyptus tereticornis* (0.7), *Acer macrophyllum* (0.51), or in *A. negundo* (0.4), as pointed out by Vinciguerra et al. [26]. Variations of the S/G ratio are also possible within the same species like for chestnut lignin where Vinciguerra et al. [26] determined values between 1.29 and 3.49, while in a later work an S/G ratio for chestnut AL of 0.56 was observed [27]. In the case of AL-EU, the highest abundance was observed for 4-vinylguaiacol, syringol, 4-methylsyringol, and 4-vinylsyringol and the respective S/G ratio for AL-EU was 2.11, corresponding with literature values for *Eucalyptus globulus* as well as *E. camaldulensis* lignins [42,53]. Regarding AL-OA, slightly different peak areas of the pyrolysis products were identified and the respective S/G ratio was 2.73, which is in good concordance with the S/G ratio determined for dioxane lignin by [20] using 2D HSQC NMR spectroscopy. In the case of AL-OA, the main pyrolysis products were 4-vinylguaiacol, syringol, 4-methylsyringol, 4-vinylsyringol, 4-propenylsyringol, and sinapaldehyde. There was one pyrolysis product, 4-oxy-allylsyringol, which was detected exclusively in the pyrogram of AL-OA. According to literature reports, hardwoods with a higher lignin S/G ratio can be processed with more efficiency, which brings a higher lignin isolation yield due to stronger delignification during pulping [54]. Therefore, both *E. camaldulensis* and *Q. cerris* can be considered as preferred starting materials for an efficient lignin isolation, which is the base for the development of a cost-effective and sustainable lignin valorization route.

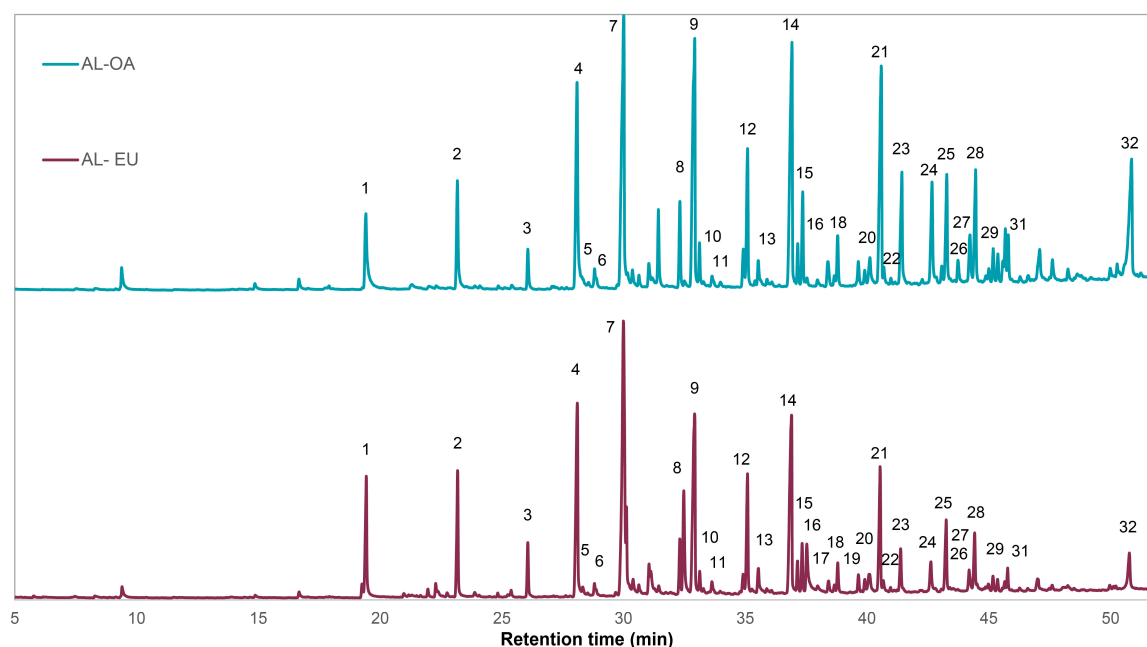


Figure 3. Pyrograms of the isolated acidolysis lignins from oak (AL-OA) and eucalypt wood (AL-EU). Peak numbers refer to the pyrolysis products listed in Table 4.

Table 4. Relative abundance of pyrolysis products of the isolated acidolysis lignins from oak (AL-OA) and eucalypt (AL-EU).

Peak Number	Pyrolysis Product	Origin	RT (min)	AL-OA	AL-EU
				Area (%)	Area (%)
1	Guaiacol	G	19.42	2.39	3.50
2	4-Methylguaiacol	G	23.17	2.43	3.30
3	4-Ethylguaiacol	G	26.09	0.80	1.34
4	4-Vinylguaiacol	G	28.09	6.24	7.08
5	Eugenol	G	28.85	0.34	0.28
6	4-Propylguaiacol	G	28.86	0.15	0.15
7	Syringol	S	29.99	9.47	13.06
8	Isoeugenol (trans)	G	32.30	1.61	1.35
9	4-Methylsyringol	S	32.91	8.00	7.84
10	Vanillin	G	33.11	0.77	0.57
11	Homovanillin	G	34.90	0.82	0.59
12	4-Ethylsyringol	S	35.08	2.85	3.46
13	Acetoguaiacol	G	35.52	0.70	0.91
14	4-Vinylsyringol	S	36.91	7.67	7.67
15	Guaiacyl acetone	G	37.15	0.70	0.79
16	4-Allylsyringol	S	37.34	1.69	1.21
17	Propioguiacone	G	37.90	0.17	0.44
18	Coniferyl alcohol (structure isomer)	G	38.39	0.69	0.41
19	4-Propenylsyringol (cis)	S	38.78	0.98	0.77
20	Levoglucosan	PS	40.11	0.97	1.00
21	4-Propenylsyringol (trans)	S	40.55	6.29	3.85
22	Dihydroconiferyl alcohol	G	40.67	0.44	0.40
23	Syringaldehyde	S	41.39	2.86	1.32
24	Homosyringaldehyde	S	42.66	2.50	1.05
25	Acetosyringone	S	43.26	2.43	2.20
26	Coniferyl alcohol (cis)	G	43.74	0.50	0.04
27	Coniferaldehyde	G	44.21	1.15	0.70
28	Syringyl acetone	S	44.43	2.51	1.66
29	Propiosyringone	S	54.17	0.60	0.37
30	4-Oxy-allylsyringol	S	45.57	0.41	---
31	Sinapyl alcohol (structure isomer)	S	45.66	0.98	0.25
32	Sinapaldehyde	S	50.81	5.36	1.43
S/G Ratio				2.73	2.11

3.4. 2D NMR Spectroscopy

Both oak and eucalypt ALs showed a monomeric composition almost exclusively of S and G units with minimal contributions of H units and FA groups (Table 5 and Figure 4). The respective structures are illustrated in Figure 5. Interestingly, the corresponding C_2 , C_6 , and C_β cross-peaks (FA_2 , FA_6 , and FA_β) for FA were found, while the C_α cross-peak was not detected. Moreover, the NMR spectra show the presence of polysaccharides contamination (X_n and X'_n). In AL-OA, S units were more abundant than in AL-EU, resulting in a higher S/G ratio. Both lignins were mainly connected through β -O-4' bonds, which accounted for around 75–82% when including also α -oxidized β -O-4' substructures. AL-OA showed about 10% more β -O-4' interunit linkages and fewer phenylcoumaran structures, which could come as a consequence of a higher S units ratio. Resinol (β - β') structures were more abundant than phenylcoumaran-type interunit linkages (β -5') in both lignins, most probably caused by the strong presence of S units which do not allow for phenylcoumaran-type interunit linkages. Further, benzylether (BE), open β -1', stilbene (I) structures, and cinnamaldehyde (CA) end groups were identified in the 2D NMR spectra of the two different lignins. The determined S/G ratio of the isolated oak AL was higher than the values reported by Lourenco et al. [31] for the lignin of cork oak xylem isolated after ball-milling using dioxane-water (2.31 vs. 1.2–1.6), but in good accordance with the one reported by Vivas et al. [20], as already mentioned above. On

the other hand, the S/G ratio of eucalypt AL was close to the one from *E. camaldulensis* milled wood lignin (MWL) reported by Wang et al. [40] as well as in the range of the S/G ratios reported for *E. camaldulensis* by Kawamura et al. [42]. Other studies found considerably higher S/G between 2.7 and 3.45 for an enzymatically isolated lignin (SREL) from *Eucalyptus urophylla* $\times$ *E. grandis* [34]. However, it was also shown that the S/G ratio of an SREL preparation was considerably higher than the one of an MWL from the same starting material [40]. Since the isolation protocol applied in this study involves the same solvent as used for MWL isolation, it can be expected that the isolated AL fraction also contains the MWL of the processed eucalypt wood and therefore the S/G ratio was found in the range of a eucalypt MWL, as mentioned above. The AL samples of the different wood species showed differences in their acylation degree of lignin sidechains. While for AL-EU no cross-peaks for C_γ acylated lignin sidechains were detected (A'_γ), the respective signals were identified in the spectrum of AL-OA.

Table 5. Monomeric ratios, S/G ratios, and relative abundance of lignin inter-unit linkages of the Acidolysis lignins from oak (AL-OA) and eucalypt (AL-EU).

Lignin Sample	S Units	Sox Units	G Units	Monomers (%)					S/G Ratio	β-O-4'	α-oxid. β-O-4'	Interunit Linkages (%)					Stilbenes
				Gox Units	H Units	SA	CA	FA				β-5'	β-β'	BE	Open β-1		
AL-OA	62	5	24	5	1	1	1	1	2.31	79	3	4	7	3	2	2	
AL-EU	57	3	33	3	1	2	0	1	1.69	73	2	6	8	5	4	2	

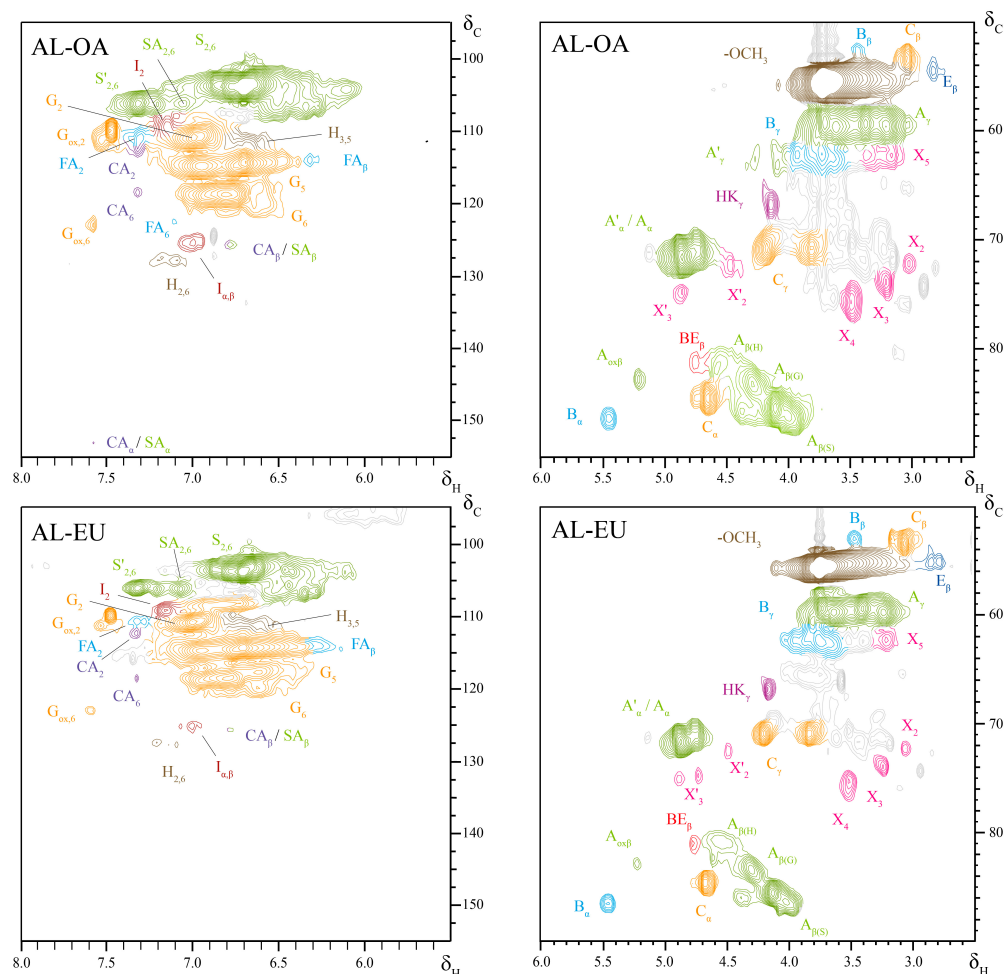


Figure 4. 2D HSQC NMR spectra of the acidolysis lignins isolated from oak and eucalypt wood (AL-OA, AL-EU). Left: aromatic regions. Right: oxygenated side-chain regions. For the corresponding chemical structures and respective NMR shifts, see Figure 5 and Table 6.

Table 6. Signal assignments of the ^{13}C – ^1H correlation peaks in the 2D HSQC NMR spectra of the isolated wheat straw lignin fractions, according to [31–37]. The labels correspond to the respective lignin substructures shown in Figure 4.

$\delta\text{C}/\delta\text{H}$ (ppm)	Assignment (Label)
52.7/3.43	$\text{C}_\beta\text{-H}_\beta$ in phenylcoumaran β -5' substructures (B_β)
53.3/3.05	$\text{C}_\beta\text{-H}_\beta$ in resinol substructures β - β' (C_β)
54.2/2.82	$\text{C}_\beta\text{-H}_\beta$ in open β -1' substructures (E_β)
59.6/3.05–3.93	$\text{C}_\gamma\text{-H}_\gamma$ in γ -hydroxylated β -O-4' substructures (A_γ)
62.1/3.17	$\text{C}_5\text{-H}_5$ in β -D-xylopyranoside (X_5)
62.5/3.76	$\text{C}_\gamma\text{-H}_\gamma$ in phenylcoumaran β -5' substructures (B_γ)
62.5/4.29	$\text{C}_\gamma\text{-H}_\gamma$ in γ -acylated β -O-4' substructures (A_γ')
66.9/4.14	$\text{C}_\gamma\text{-H}_\gamma$ in Hibbert's ketone (HK_γ)
70.8/3.80 + 4.15	$\text{C}_\gamma\text{-H}_\gamma$ in resinol substructures β - β' (C_γ)
71.5/4.84	$\text{C}_\alpha\text{-H}_\alpha$ in β -O-4' substructures (A_α) linked to a G unit
74.1/3.02	$\text{C}_2\text{-H}_2$ in β -D-xylopyranoside (X_2)
72.6/4.49	$\text{C}_2\text{-H}_2$ in 2-O-acetyl- β -D-xylopyranoside (X'_2)
74.7/3.23	$\text{C}_3\text{-H}_3$ in β -D-xylopyranoside (X_3)
75.5/4.86	$\text{C}_3\text{-H}_3$ in 3-O-acetyl- β -D-xylopyranoside (X'_3)
76.0/3.48	$\text{C}_4\text{-H}_4$ in β -D-xylopyranoside (X_4)
81.5/4.73	$\text{C}_\alpha\text{-H}_\alpha$ in benzyl ether substructures (BE_α)
81.6/4.53	$\text{C}_\beta\text{-H}_\beta$ in β -O-4' substructures ($\text{A}_{\beta(\text{H})}$) linked to a H unit
83.1/5.20	$\text{C}_\beta\text{-H}_\beta$ in α -oxidized ($\text{C}_\alpha=\text{O}$) β -O-4' substructures ($\text{A}_{\alpha\text{ox}\beta}$)
83.4/4.28	$\text{C}_\beta\text{-H}_\beta$ in β -O-4' substructures ($\text{A}_{\beta(\text{G})}$) linked to a G unit
85.0/4.67	$\text{C}_\alpha\text{-H}_\alpha$ in resinol β - β' substructures (C_α)
86.2/4.01	$\text{C}_\beta\text{-H}_\beta$ in β -O-4' substructures ($\text{A}_{\beta(\text{S})}$) linked to a S unit
87.1/5.50	$\text{C}_\alpha\text{-H}_\alpha$ in phenylcoumaran β -5' substructures (B_α)
103.4/6.64	$\text{C}_{2,6}\text{-H}_{2,6}$ in syringyl units ($\text{S}_{2,6}$)
106.2/7.06	$\text{C}_{2,6}\text{-H}_{2,6}$ in sinapaldehyde units ($\text{SA}_{2,6}$)
106.2/7.30	$\text{C}_{2,6}\text{-H}_{2,6}$ in α -oxidized ($\text{C}_\alpha=\text{O}$) syringyl units ($\text{S}'_{2,6}$)
110.6/7.32	$\text{C}_2\text{-H}_2$ in ferulic acid (FA_2)
110.6/7.51	$\text{C}_2\text{-H}_2$ in oxidized guaiacyl units (G'_2)
110.8/6.97	$\text{C}_2\text{-H}_2$ in guaiacyl units (G_2)
111.8/6.66	$\text{C}_{3,5}\text{-H}_{3,5}$ in <i>p</i> -hydroxyphenyl units ($\text{H}_{3,5}$)
112.9/7.33	$\text{C}_2\text{-H}_2$ in coniferaldehyde (CA_2)
115.2/6.80	$\text{C}_5\text{-H}_5$ in guaiacyl units (G_5)
119.3/6.88	$\text{C}_6\text{-H}_6$ in guaiacyl units (G_6)
118.4/7.32	$\text{C}_6\text{-H}_6$ in coniferaldehyde (CA_6)
123.0/7.11	$\text{C}_6\text{-H}_6$ in ferulic acid (FA_6)
122.8/7.62	$\text{C}_6\text{-H}_6$ in oxidized guaiacyl units (G'_6)
125.6/7.01	$\text{C}_{\alpha,\beta}\text{-H}_{\alpha,\beta}$ in stilbene units ($\text{I}_{\alpha,\beta}$)
126.0/6.77	$\text{C}_\beta\text{-H}_\beta$ in cinnamyl aldehyde end groups (CA_β)
128.1/7.14	$\text{C}_{2,6}\text{-H}_{2,6}$ in <i>p</i> -hydroxyphenyl units ($\text{H}_{2,6}$)
153.6/7.60	$\text{C}_\alpha\text{-H}_\alpha$ in cinnamyl aldehyde end groups (CA_α , SA_α)

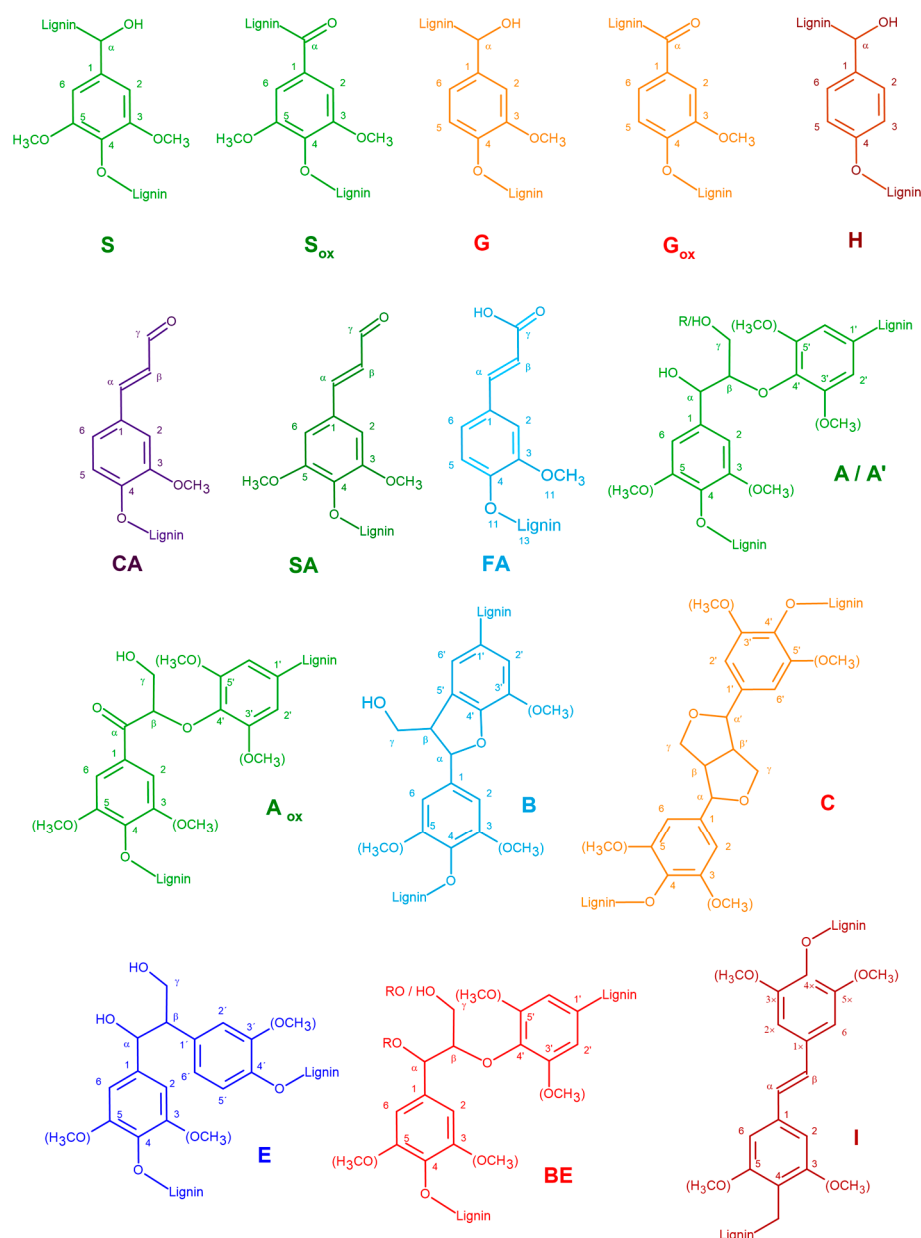


Figure 5. Lignin substructures identified in the respective 2D HSQC NMR spectra of oak and eucalypt acidolysis lignin. S ... syringyl units, S_{ox} ... α-oxidized S units, G ... guaiacyl units, G_{ox} ... α-oxidized G units, H ... p-hydroxyphenyl units, CA ... coniferaldehyde, SA ... sinapaldehyde, FA ... ferulic acid, A ... β-O-4' linkages, A' ... acylated β-O-4' linkages, A_{ox} ... α-oxidized β-O-4' linkages, B ... β-5' phenylcoumaran bonds, C ... β-β' resinol bonds, I ... stilbene structures, BE ... benzyl ether structures, E ... open β-1' structures.

4. Conclusions

The structural and chemical differences between oak and eucalypt lignins from the same extraction process were highlighted. As the lignins from the two wood species showed rather different structures, the detected differences could be considered as intrinsic to their respective nature. In particular, different analysis techniques, such as FTIR spectroscopy, Py-GCMS, and NMR spectroscopy, delivered consistent results, confirming that AL-OA has a higher S/G ratio than AL-EU. As the isolated lignins of both species exhibit high S/G ratios, they qualify as preferred lignin extraction sources due to higher extraction efficiency based on their high abundance of S units. Two-dimensional NMR spectroscopy indicated a rather homogenous and linear lignin structure based on a high ratio of β-O-4' substructures,

and FTIR spectroscopy indicated AL fractions with low carbohydrates impurities although 2D NMR revealed xylan contributions in the lignin macromolecule. Molar mass analysis showed rather small molecular weights of the isolated lignins, indicating their suitability for application as antioxidant or radical scavengers considering that these activities increase with lower molar mass. Knowledge of the chemical properties and the complex molecular structure of the species-specific lignins provides important information in order to valorize the wood resources studied in the presented work for the development of sustainable and competitive products in different value-added application fields. Further studies regarding purity and a quantification of functional groups contents (phenolic, aliphatic, and carboxylic hydroxyl groups) using ^{31}P -NMR spectroscopy will provide useful data in order to define clearer future application fields of the isolated lignins.

Author Contributions: Conceptualization, S.B. and M.R.; methodology, S.B., F.Z., V.V. and A.P.S.; validation, S.B., F.Z. and V.V.; investigation, S.B. and M.R.; data curation, S.B.; writing—original draft preparation, S.B., F.Z. and M.R.; writing—review and editing, S.B., F.Z., V.V., A.P.S., L.S., G.T., G.S.M. and M.R.; supervision, M.R.; funding acquisition, L.S., G.S.M. and M.R. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was supported in the frame of the project PON MISE (“Imprese e Competitività”) F/2000 03/01-03/X45 “Innovazione e sostenibilità della filiera Foresta-Legno: bioeconomia circolare del legno e valorizzazione di foreste dell’Italia centro-meridionale”. In addition, the research was supported by the project “Caratterizzazione del legno di *Eucalyptus* spp. utilizzato per le fasce frangivento delle colture laziali”. This research was carried out also in the frame of Project ECS 0000024 Rome Technopole, — CUP B83C22002820006, PNRR Mission 4 Component 2 Investment 1.5, funded by the European Union— NextGenerationEU.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available on request from the corresponding authors.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Vis, M.; Mantau, U.; Allen, B. CASCADES: Study on the Optimised Cascading Use of Wood. 2016. Available online: <https://data.europa.eu/doi/10.2873/827106> (accessed on 13 July 2023).
2. Stafford, W.; De Lange, W.; Nahman, A.; Chuniyal, V.; Lekha, P.; Andrew, J.; Johakimu, J.; Sithole, B.; Trotter, D. Forestry biorefineries. *Renew. Energy* **2020**, *154*, 461–475. [CrossRef]
3. Navare, K.; Arts, W.; Faraca, G.; Van den Bossche, G.; Sels, B.; Van Acker, K. Environmental impact assessment of cascading use of wood in bio-fuels and bio-chemicals. *Resour. Conserv. Recycl.* **2022**, *186*, 106588. [CrossRef]
4. Tamantini, S.; Del Lungo, A.; Romagnoli, M.; Paletto, A.; Keller, M.; Bersier, J.; Zikeli, F. Basic steps to promote biorefinery value chains in forestry in Italy. *Sustainability* **2021**, *13*, 11731. [CrossRef]
5. Tavares, D.; Cavali, M.; Tanobe, V.d.O.A.; Torres, L.A.Z.; Rozendo, A.S.; Zandoná Filho, A.; Soccol, C.R.; Woiciechowski, A.L. Lignin from Residual Sawdust of *Eucalyptus* spp.—Isolation, Characterization, and Evaluation of the Antioxidant Properties. *Biomass* **2022**, *2*, 195–208. [CrossRef]
6. Tofani, G.; Cornet, I.; Tavernier, S. Estimation of hydrogen peroxide effectivity during bleaching using the Kappa number. *Chem. Pap.* **2021**, *75*, 5749–5758. [CrossRef]
7. Gan, M.J.; Niu, Y.Q.; Qu, X.J.; Zhou, C.H. Lignin to value-added chemicals and advanced materials: Extraction, degradation, and functionalization. *Green Chem.* **2022**, *24*, 7705–7750. [CrossRef]
8. Balakshin, M.Y.; Capanema, E.A.; Sulaeva, I.; Schlee, P.; Huang, Z.; Feng, M.; Borghei, M.; Rojas, O.J.; Potthast, A.; Rosenau, T. New opportunities in the valorization of technical lignins. *ChemSusChem* **2021**, *14*, 1016–1036. [CrossRef]
9. Tardy, B.L.; Lizundia, E.; Guizani, C.; Hakkarainen, M.; Sipponen, M.H. Prospects for the integration of lignin materials into the circular economy. *Mater. Today* **2023**, *65*, 122–132. [CrossRef]
10. Kai, D.; Tan, M.J.; Chee, P.L.; Chua, Y.K.; Yap, Y.L.; Loh, X.J. Towards lignin-based functional materials in a sustainable world. *Green Chem.* **2016**, *18*, 1175–1200. [CrossRef]
11. Tian, D.; Hu, J.; Bao, J.; Chandra, R.P.; Saddler, J.N.; Lu, C. Lignin valorization: Lignin nanoparticles as high-value bio-additive for multifunctional nanocomposites. *Biotechnol. Biofuels* **2017**, *10*, 1–11. [CrossRef]
12. Laurichesse, S.; Avérous, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 1266–1290. [CrossRef]
13. Chung, H.; Washburn, N.R. Chemistry of lignin-based materials. *Green Mater.* **2013**, *1*, 137–160. [CrossRef]

14. Bergamasco, S.; Tamantini, S.; Zikeli, F.; Vinciguerra, V.; Scarascia Mugnozza, G.; Romagnoli, M. Synthesis and characterizations of eco-friendly organosolv lignin-based polyurethane coating films for the coating industry. *Polymers* **2022**, *14*, 416. [CrossRef]
15. Scarica, C.; Suriano, R.; Levi, M.; Turri, S.; Griffini, G. Lignin functionalized with succinic anhydride as building block for biobased thermosetting polyester coatings. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 3392–3401. [CrossRef]
16. Hao, C.; Liu, T.; Zhang, S.; Brown, L.; Li, R.; Xin, J.; Zhong, T.; Jiang, L.; Zhang, J. A high-lignin-content, removable, and glycol-assisted repairable coating based on dynamic covalent bonds. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 1049–1058. [CrossRef]
17. Tofani, G.; Cornet, I.; Tavernier, S. Multiple linear regression to predict the brightness of waste fibres mixtures before bleaching. *Chem. Pap.* **2022**, *76*, 4351–4365. [CrossRef]
18. Bajwa, D.; Pourhashem, G.; Ullah, A.H.; Bajwa, S. A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact. *Ind. Crops Prod.* **2019**, *139*, 111526. [CrossRef]
19. Romagnoli, M.; Vinciguerra, V.; Silvestri, A. Heat treatment effect on lignin and carbohydrates in Corsican pine earlywood and latewood studied by PY-GC-MS technique. *J. Wood Chem. Technol.* **2018**, *38*, 57–70. [CrossRef]
20. Vivas, N.; Nonier, M.-F.; Pianet, I.; de Gaulejac, N.V.; Fouquet, É. Structure of extracted lignins from oak heartwood (*Quercus petraea* Liebl., *Q. Robur* L.). *Comptes Rendus Chim.* **2006**, *9*, 1221–1233. [CrossRef]
21. Sabo, V.A.; Knezevic, P. Antimicrobial activity of Eucalyptus camaldulensis Dehn. plant extracts and essential oils: A review. *Ind. Crops Prod.* **2019**, *132*, 413–429. [CrossRef]
22. Deidda, A.; Buffa, F.; Linaldeddu, B.T.; Pinna, C.; Scanu, B.; Deiana, V.; Satta, A.; Franceschini, A.; Floris, I. Emerging pests and diseases threaten Eucalyptus camaldulensis plantations in Sardinia, Italy. *Iforest-Biogeosci. For.* **2016**, *9*, 883. [CrossRef]
23. Nocetti, M.; Pröller, M.; Brunetti, M.; Dowse, G.P.; Wessels, C.B. Investigating the potential of strength grading green Eucalyptus grandis lumber using multi-sensor technology. *BioResources* **2017**, *12*, 9273–9286. [CrossRef]
24. Palmieri, N.; Suardi, A.; Pari, L. Italian consumers' willingness to pay for eucalyptus firewood. *Sustainability* **2020**, *12*, 2629. [CrossRef]
25. Lin, S.Y.; Dence, C.W. *Methods in Lignin Chemistry*; Springer Science & Business Media: Berlin/Heidelberg, Germany, 2012. [CrossRef]
26. Vinciguerra, V.; Spina, S.; Luna, M.; Petrucci, G.; Romagnoli, M. Structural analysis of lignin in chestnut wood by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2011**, *92*, 273–279. [CrossRef]
27. Zikeli, F.; Vinciguerra, V.; Taddei, A.R.; D'Annibale, A.; Romagnoli, M.; Scarascia Mugnozza, G. Isolation and characterization of lignin from beech wood and chestnut sawdust for the preparation of lignin nanoparticles (LNPs) from wood industry side-streams. *Holzforschung* **2018**, *72*, 961–972. [CrossRef]
28. Zikeli, F.; Vinciguerra, V.; D'Annibale, A.; Capitani, D.; Romagnoli, M.; Scarascia Mugnozza, G. Preparation of lignin nanoparticles from wood waste for wood surface treatment. *Nanomaterials* **2019**, *9*, 281. [CrossRef]
29. Gellerstedt, G.; Pranda, J.; Lindfors, E.-L. Structural and molecular properties of residual birch kraft lignins. *J. Wood Chem. Technol.* **1994**, *14*, 467–482. [CrossRef]
30. Faix, O.; Meier, D.; Fortmann, I. Thermal degradation products of wood. Gas chromatographic separation and mass spectrometric characterization of monomeric lignin-derived products. *Holz Als Roh-Und Werkst.* **1990**, *48*, 281–285. [CrossRef]
31. Lourenco, A.; Rencoret, J.; Chemetova, C.; Gominho, J.; Gutierrez, A.; Del Río, J.C.; Pereira, H. Lignin composition and structure differs between xylem, phloem and phellem in *Quercus suber* L. *Front. Plant Sci.* **2016**, *7*, 1612. [CrossRef]
32. Penín, L.; Lange, H.; Santos, V.; Crestini, C.; Parajó, J.C. Characterization of Eucalyptus nitens lignins obtained by biorefinery methods based on ionic liquids. *Molecules* **2020**, *25*, 425. [CrossRef]
33. Marques António, V.; Rencoret, J.; Gutiérrez, A.; del Río José, C.; Pereira, H. Ferulates and lignin structural composition in cork. *Holzforschung* **2016**, *70*, 275–289. [CrossRef]
34. Xiao, M.-Z.; Chen, W.-J.; Hong, S.; Pang, B.; Cao, X.-F.; Wang, Y.-Y.; Yuan, T.-Q.; Sun, R.-C. Structural characterization of lignin in heartwood, sapwood, and bark of eucalyptus. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *138*, 519–527. [CrossRef]
35. Li, H.-Y.; Wang, C.-Z.; Chen, X.; Cao, X.-F.; Sun, S.-N.; Sun, R.-C. Structural elucidation of Eucalyptus lignin and its dynamic changes in the cell walls during an integrated process of ionic liquids and successive alkali treatments. *Bioresour. Technol.* **2016**, *222*, 175–181. [CrossRef]
36. Rico, A.; Rencoret, J.; Del Río, J.C.; Martínez, A.T.; Gutiérrez, A. In-depth 2D NMR study of lignin modification during pretreatment of Eucalyptus wood with laccase and mediators. *BioEnergy Res.* **2015**, *8*, 211–230. [CrossRef]
37. Ralph, S.; Ralph, J.; Landucci, L. NMR Database of Lignin and Cell Wall Model Compounds. 2009. Available online: https://www.glbc.org/databases_and_software/nmrdatabase/ (accessed on 15 July 2022).
38. Bajraktari, A.; Nunes, L.; Knapic, S.; Pimenta, R.; Pinto, T.; Duarte, S.; Miranda, I.; Pereira, H. Chemical characterization, hardness and termite resistance of *Quercus cerris* heartwood from Kosovo. *Maderas. Cienc. Y Tecnol.* **2018**, *20*, 305–314. [CrossRef]
39. Todaro, L.; Dichicco, P.; Moretti, N.; D'Auria, M. Effect of combined steam and heat treatments on extractives and lignin in sapwood and heartwood of Turkey oak (*Quercus cerris* L.) wood. *BioResources* **2013**, *8*, 1718–1730. [CrossRef]
40. Wang, H.-M.; Wang, B.; Wen, J.-L.; Yuan, T.-Q.; Sun, R.-C. Structural characteristics of lignin macromolecules from different Eucalyptus species. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 11618–11627. [CrossRef]
41. Vieira, T.A.S.; Arriel, T.G.; Zanoncio, A.J.V.; Carvalho, A.G.; Branco-Vieira, M.; Carabineiro, S.A.C.; Trugilho, P.F. Determination of the chemical composition of *Eucalyptus* spp. for cellulosic pulp production. *Forests* **2021**, *12*, 1649. [CrossRef]

42. Kawamura, I.; Bland, D. The Lignins of Eucalyptus Wood from Tropical and Temperate Zones. *Holzforschung* **1967**, *21*, 65–74. [[CrossRef](#)]
43. Baumberger, S.; Abaecherli, A.; Fasching, M.; Gellerstedt, G.; Gosselink, R.; Hortling, B.; Li, J.; Saake, B.; de Jong, E. Molar mass determination of lignins by size-exclusion chromatography: Towards standardisation of the method. *Holzforschung* **2007**, *61*, 459–468. [[CrossRef](#)]
44. Zheng, L.; Lu, G.; Pei, W.; Yan, W.; Li, Y.; Zhang, L.; Huang, C.; Jiang, Q. Understanding the relationship between the structural properties of lignin and their biological activities. *Int. J. Biol. Macromol.* **2021**, *190*, 291–300. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
45. Awal, A.; Sain, M. Spectroscopic studies and evaluation of thermorheological properties of softwood and hardwood lignin. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *122*, 956–963. [[CrossRef](#)]
46. Rana, R.; Langenfeld-Heyser, R.; Finkeldey, R.; Polle, A. FTIR spectroscopy, chemical and histochemical characterisation of wood and lignin of five tropical timber wood species of the family of Dipterocarpaceae. *Wood Sci. Technol.* **2010**, *44*, 225–242. [[CrossRef](#)]
47. Yan, C.; Yin, M.; Zhang, N.; Jin, Q.; Fang, Z.; Lin, Y.; Cai, Y. Stone cell distribution and lignin structure in various pear varieties. *Sci. Hortic.* **2014**, *174*, 142–150. [[CrossRef](#)]
48. Faix, O. Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy. *Holzforschung* **1991**, *45*, 21–28. [[CrossRef](#)]
49. Reyes-Rivera, J.; Terrazas, T. Lignin analysis by HPLC and FTIR. *Xylem Methods Protoc.* **2017**, *1544*, 193–211. [[CrossRef](#)]
50. Pandey, K.; Pitman, A. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2003**, *52*, 151–160. [[CrossRef](#)]
51. Dörrstein, J.; Scholz, R.; Schwarz, D.; Schieder, D.; Sieber, V.; Walther, F.; Zollfrank, C. Dataset on the structural characterization of organosolv lignin obtained from ensiled Poaceae grass and load-dependent molecular weight changes during thermoplastic processing. *Data Brief* **2018**, *17*, 647–652. [[CrossRef](#)]
52. Moghaddam, L.; Rencoret, J.; Maliger, V.R.; Rackemann, D.W.; Harrison, M.D.; Gutierrez, A.; del Río, J.C.; Doherty, W.O. Structural characteristics of bagasse furfural residue and its lignin component. An NMR, Py-GC/MS, and FTIR study. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 4846–4855. [[CrossRef](#)]
53. Rodrigues, J.; Meier, D.; Faix, O.; Pereira, H. Determination of tree to tree variation in syringyl/guaiacyl ratio of Eucalyptus globulus wood lignin by analytical pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1999**, *48*, 121–128. [[CrossRef](#)]
54. Happs, R.M.; Addison, B.; Doeppke, C.; Donohoe, B.S.; Davis, M.F.; Harman-Ware, A.E. Comparison of methodologies used to determine aromatic lignin unit ratios in lignocellulosic biomass. *Biotechnol. Biofuels* **2021**, *14*, 1–16. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Conclusioni

E. camaldulensis è una risorsa: dalle foglie, dal tronco e dalla corteccia è possibile ricavare diversi prodotti e composti chimici di interesse industriale, anche farmaceutico e cosmetico (terpeni, derivati fenolici, acidi, carboidrati).

Il legno dal colore rosso intenso risulta duro, non facile da lavorare, in particolare, l'essiccazione deve essere condotta con gradualità per evitare profonde crettature. In letteratura sono riportati diversi impieghi: componenti edilizi, pannelli di fibre e particelle, OSB, compensati, lamellare, Xlam, pavimentazione e composti di diverso tipo con risultati non sempre ottimali. Le proprietà fisico-meccaniche del materiale proveniente dalle fasce frangivento del litorale laziale trovano riscontro nei valori medi della letteratura, tuttavia con caratteristiche meccaniche non eccezionali e tendenza a deformazioni e crettature.

La lunghezza media delle fibre è di 0,9 mm e il rapporto L/d aumenta con l'altezza della pianta.

La specie ben si presta ad una filiera di bioraffineria. Dopo l'estrazione di fenoli e altri composti chimici, la cellulosa può dare origine a biopolimeri di nuova generazione.

La lignina, invece, può essere il punto di partenza per diversi biomateriali. Inoltre, potrebbe essere testata come colorante naturale.



ARSIAL
Agenzia Regionale
per lo Sviluppo e l'Innovazione
dell'Agricoltura del Lazio



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI DELLA
TUSCIA



DIPARTIMENTO PER LA INNOVAZIONE NEI
SISTEMI BIOLOGICI, AGROALIMENTARI E
FORESTALI

Responsabile scientifico:

Prof. Manuela Romagnoli mroma@unitus.it
<http://www.unitus.it/it/dipartimento/dibaf>

Luca Scarnati l.scarnati@arsial.it

Comitato organizzativo:

Swati Tamantini swati.tamantini@unitus.it
Alessandra Peruzzo alessandra.peruzzo@studenti.unitus.it

Si ringraziano:

Fratelli Barili srl, Piangoli Legno snc,
Mattioli Legnami srl e EkoGeo srl

Grafica a cura di:
Swati Tamantini

**Agroselvicultura
e valorizzazione
dell'eucalipto.**

**Stato dell'arte e
possibili prospettive**

Viterbo, 1 giugno 2023

Areale *Eucalyptus* spp.

Cerasoli et al. 2016. *Eucalyptus globulus* and other eucalypts in Europe: distribution, habitat, usage and threats



Il genere *Eucalyptus*, originario dell'Australia e di alcune isole dell'Oceano Pacifico, è costituito da circa 700 specie in grado di adattarsi alle più diverse condizioni climatiche e pedologiche. Dal punto di vista commerciale, solo alcune specie trovano largo impiego, per cui, le diverse specie sono state introdotte anche in altri Paesi con piantagioni artificiali. In Italia, l'eucalitto lo troviamo nelle fasce frangivento e nei rimboschimenti centro-meridionali, in Sardegna e in Sicilia, dove si auspicava la produzione di pasta per cellulosa ed estrazione degli oli essenziali.



Il legno presenta tessitura fine e colore rosso appena tagliato. Con l'ossidazione il legno vira al rosa e poi a tonalità più giallastre.

In foto: Estrattivi idrosolubili

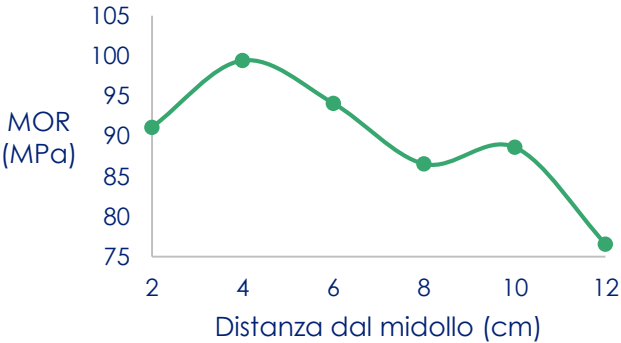


Ritiro rad. (%)	Ritiro tan. (%)	Ritiro vol. (%)
6,5 ± 1,8	10,2 ± 6,0	16,7 ± 2,4

Massa vol. med. (g/cm³)	σ ₁₂ (MPa)	MOR ₁₂ (MPa)	HB (MPa)
0,74	49,41	87,38 ± 13,20	32,48 ± 7,28

Raggio medio (cm)	Durame (%)	Alburno (%)	Corteccia (%)
16,0	70,1	20,8	8,3

Variazione radiale della resistenza a flessione nel durame



Fibre

Rapporto medio lunghezza/diametro delle fibre (L/d) alle altezze di 1m, 6m, e 11m da terra.

