

G. STOPPIELLO

Dipartimento Tecnologie Energetiche
Divisione Bioenergia, Bioraffineria e Chimica Verde
Laboratorio Processi Termochimici per la valorizzazione
di Biomasse, Residui e Rifiuti
Centro Ricerche Trisaia

I. DE BARI

Dipartimento Tecnologie Energetiche
Divisione Bioenergia, Bioraffineria e Chimica Verde
Laboratorio Tecnologie e Processi per le Bioraffinerie
e la Chimica Verde
Centro Ricerche Trisaia

M.T. PETRONE

Dipartimento Tecnologie Energetiche
Divisione Bioenergia, Bioraffineria e Chimica Verde
Laboratorio Tecnologie e Processi per le Bioraffinerie
e la Chimica Verde
Uffici Territoriali, Potenza

V. FATTA

Dipartimento Tecnologie Energetiche
Divisione Bioenergia, Bioraffineria e Chimica Verde
Uffici Territoriali, Palermo

PRODUZIONE DI ZUCCHERI DA BIOMASSA RESIDUALE IN UNA BIORAFFINERIA ALIMENTATA DA CARDO

Bilanci di massa e di energia e valutazione
delle impronte ambientali

RT/2019/11/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

G. STOPPIELLO

Dipartimento Tecnologie Energetiche
Divisione Bioenergia, Bioraffineria e Chimica Verde
Laboratorio Processi Termochimici per la valorizzazione
di Biomasse, Residui e Rifiuti
Centro Ricerche Trisaia

I. DE BARI

Dipartimento Tecnologie Energetiche
Divisione Bioenergia, Bioraffineria e Chimica Verde
Laboratorio Tecnologie e Processi per le Bioraffinerie
e la Chimica Verde
Centro Ricerche Trisaia

M.T. PETRONE

Dipartimento Tecnologie Energetiche
Divisione Bioenergia, Bioraffineria e Chimica Verde
Laboratorio Tecnologie e Processi per le Bioraffinerie
e la Chimica Verde
Uffici Territoriali, Potenza

V. FATTA

Dipartimento Tecnologie Energetiche
Divisione Bioenergia, Bioraffineria e Chimica Verde
Uffici Territoriali, Palermo

PRODUZIONE DI ZUCCHERI DA BIOMASSA RESIDUALE IN UNA BIORAFFINERIA ALIMENTATA DA CARDO

Bilanci di massa e di energia e valutazione delle impronte ambientali

RT/2019/11/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

I rapporti tecnici sono scaricabili in formato pdf dal sito web ENEA alla pagina www.enea.it

I contenuti tecnico-scientifici dei rapporti tecnici dell'ENEA rispecchiano l'opinione degli autori e non necessariamente quella dell'Agenzia

The technical and scientific contents of these reports express the opinion of the authors but not necessarily the opinion of ENEA.

PRODUZIONE DI ZUCCHERI DA BIOMASSA RESIDUALE IN UNA BIORAFFINERIA DA CARDO

Bilanci di massa e di energia e valutazione delle impronte ambientali

G. Stoppiello, I. De Bari, M.T. Petrone, V. Fatta

Riassunto

Questo rapporto illustra le diverse fasi di sviluppo della filiera agroindustriale innovativa e sostenibile del cardo, dal recupero delle materie agricole di scarto su terreni marginali o incolti alla produzione di intermedi chimici e prodotti *bio-based* con specifiche applicazioni nel settore delle bioplastiche. Il suo focus principale è la definizione, e successiva ottimizzazione, dello schema di processo che porta alla produzione di zuccheri di II generazione (Z2G) in una bioraffineria alimentata da biomassa residuale di cardo seguita dal calcolo dell'impatto ambientale dell'intero processo. L'importanza industriale strategica degli Z2G risiede nella possibilità di essere trasformati, per via fermentativa, in *bio-Butandiolo* (bio-BDO) da impiegare nella produzione di alcune tipologie di bioplastiche.

In primis, è stato sviluppato lo schema di filiera, suddiviso in tre fasi principali: la coltivazione del cardo, il trasporto della biomassa all'impianto di bioraffineria e la trasformazione del residuo lignocellulosico in Z2G. Successivamente, per ciascuna fase, è stato individuato l'insieme delle operazioni elementari necessarie alla loro corretta esecuzione e sono stati definiti i flussi di materiali ed energia in ingresso ed in uscita. In particolare, per la fase di bioraffineria, è stato definito il layout di processo ed eseguito il corretto dimensionamento degli impianti considerando una capacità teorica pari a 60 kton/anno, compatibile con le potenzialità stimate dei bacini di approvvigionamento locali. Infine, sono stati costruiti i bilanci di materia ed energia e, sull'intera filiera, è stata condotta un'analisi semplificata dell'impatto ambientale attraverso la valutazione dell'impronta di carbonio (*carbon footprint*) e dell'impronta idrica (*water footprint*) utilizzando un approccio di tipo LCA (*Life Cycle Assessment*).

I risultati ottenuti, seppur affetti da alcune limitazioni concettuali legate ad alcune assunzioni per alcuni stadi di trasformazione, hanno evidenziato che, per quanto riguarda i processi di bioraffineria, la produzione di Z2G si autosostiene dal punto di vista dell'energia termica mentre circa il 93% della domanda totale di energia elettrica può essere soddisfatta dall'unità di cogenerazione. Il contributo complessivo alle emissioni di gas serra dato dalla produzione di Z2G da cardo è pari a 0,79 kgCO₂eq per kg di zuccheri prodotti (kg_{Z2G}). La fase di coltivazione impatta per un valore pari a 0,69 kgCO₂eq/kg_{Z2G}. La fase di trasporto, ipotizzando una distanza teorica tra il campo e l'impianto pari a 100 km A/R (ipotesi di filiera corta), contribuisce per un valore pari a 0,025 kgCO₂eq/kg_{Z2G}. Da ultima, la fase di bioraffineria incide complessivamente per un valore pari a 0,076 kgCO₂eq/kg_{Z2G}.

Parole chiave: cardo, bioraffineria, zuccheri di II generazione (Z2G), bilanci di massa e di energia, carbon footprint, water footprint

Abstract

This report illustrates the different stages of development of the innovative and sustainable agro-industrial chain of the thistle, from the collection of agricultural waste materials on marginal or uncultivated lands to the production of chemical intermediates and bio-based products with specific applications in the bioplastics sector. Its main focus is the definition, and subsequent optimization, of the process scheme that leads to the production of II generation sugars (2GS) in a biorefinery fed by residual thistle biomass followed by the calculation of the environmental impact of the entire process. The strategic industrial importance of 2GSs lies in the possibility of being transformed, by fermentation, into bio-Butandiol (bio-BDO) to be used in the production of some types of bioplastics.

First, the supply chain scheme was developed, divided into three main phases: the cultivation of the thistle, the transport of biomass to the biorefinery plant and the transformation of the lignocellulosic residue into 2GS. Subsequently, for each phase, the set of elementary operations necessary for their correct execution was identified and the flows of materials and energy in input and output were defined. In particular, for the biorefinery phase, the process layout was defined and the correct sizing of the plants was carried out considering a theoretical capacity of 60 ktons/year, compatible with the estimated potential of the local supply basins. Finally, mass and energy balances were built and, on the entire supply chain, a simplified environmental impact analysis was carried out by assessing the carbon footprint and the water footprint using an LCA (Life Cycle Assessment) approach.

The obtained results, although affected by some conceptual limitations linked to some assumptions for some stages of transformation, have shown that the biorefinery production process of 2GS is self-sustaining concerning the thermal energy and that about 93% of the total electricity demand can be satisfied by the cogeneration unit of the plant. The overall contribution to greenhouse gas emissions from the production of 2GS is equal to 0.79 kgCO₂eq per kg of sugars produced (kg_{2GS}). The cultivation phase impacts for a value of 0.69 kgCO₂eq/kg_{2GS}. The transport phase, assuming a theoretical distance between the field and the plant equal to 100 km A/R (short chain hypothesis), contributes a value equal to 0.025 kgCO₂eq / kg_{2GS}. Lastly, the biorefinery phase accounts for a total of 0.076 kgCO₂eq / kg_{2GS}.

Keywords: thistle, biorefinery, II generation sugars (2GS), mass and energy balances, carbon footprint, water footprint

INDICE

1. LA BIOECONOMIA E LO SVILUPPO SOSTENIBILE	9
1.1 Un nuovo modello di sviluppo e una nuova economia: la Bioeconomia	9
1.2 La Bioeconomia in Italia	10
1.3 La Bioeconomia in Europa	11
1.4 Le bioraffinerie e la chimica verde per lo sviluppo della Bioeconomia	12
1.5 Tecnologie e processi ENEA: come nasce il progetto REBIOCHEM	17
2. LA FILIERA AGROINDUSTRIALE INNOVATIVA E SOSTENIBILE DEL CARDO	20
2.1 Il cardo	20
2.2 La coltivazione e la raccolta del cardo	22
2.3 La produzione e le rese	23
2.4 I possibili impieghi del cardo nell'ottica di una bioraffineria multi-prodotto	24
3. LA PRODUZIONE DI ZUCCHERI DI II GENERAZIONE (Z2G) DALLA BIOMASSA RESIDUALE DI CARDO	25
3.1 Il layout di processo	25
3.2 La materia prima: il residuo lignocellulosico di cardo	28
3.3 Modulo di preparazione della biomassa e Steam Explosion	29
3.4 Modulo di lavaggio con estrazione dell'emicellulosa	32
3.5 Modulo di produzione degli enzimi in situ	38
3.6 Modulo di separazione degli enzimi	41
3.7 Modulo di idrolisi enzimatica	44
3.8 Modulo di separazione del residuo solido	48
3.9 Modulo di concentrazione e detossificazione	51
3.10 Modulo di trattamento degli scarti liquidi	55
3.11 Sezione di cogenerazione e recupero energetico	63
4. I BILANCI DI MASSA E DI ENERGIA DI UNA BIORAFFINERIA DA CARDO	74
4.1 Il processo industriale di produzione degli Z2G da cardo	74
4.2 I bilanci di materia e di energia	78
4.3 Flussi di massa	78
4.4 Fabbisogni di energia termica ed elettrica	79
4.5 Bilanci di acqua ed energia	80
5. LA VALUTAZIONE DEL CICLO DI VITA	83
5.1 Evoluzione e storia della metodologia per la quantificazione degli impatti ambientali: la Life Cycle Assessment (LCA)	83
5.2 La struttura di una LCA secondo le ISO 14040/14044	85
5.3 Metodi semplificati per l'LCA	89
5.4 La carbon footprint	90
5.5 La water footprint	92
6. L'IMPATTO AMBIENTALE DEGLI Z2G DA CARDO	95
6.1 Definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione	95
6.2 Analisi di inventario (LCI)	98
6.3 Valutazione degli impatti (LCIA)	101
6.4 Interpretazione e miglioramento	103
CONCLUSIONI	105
RINGRAZIAMENTI	106
BIBLIOGRAFIA	107

INTRODUZIONE

La maggiore attenzione ai temi ambientali e l'ormai maturata consapevolezza di dover ridurre il consumo di materie prime di origine fossile per cercare di mitigare i cambiamenti climatici in atto sta spingendo il mondo della ricerca e quello dell'industria verso l'utilizzo alternativo ed efficiente di materie prime di scarto e rinnovabili per la produzione di intermedi chimici e bioprodotto.

Entrambe queste categorie di prodotti hanno un impatto ambientale più basso rispetto ai loro sostituti di origine fossile e la loro introduzione sul mercato può rappresentare una grande occasione di sviluppo territoriale grazie alla creazione di filiere agro-industriali locali. La valorizzazione dei terreni marginali o inutilizzati per la coltivazione di materie prime di origine biologica, non in competizione con le produzioni alimentari, da trasformare in *biochemicals* di interesse industriale può ridare nuovo slancio ai territori in termini economici e occupazionali.

In questo contesto, nasce il lavoro presentato in queste pagine e sviluppato nell'ambito del progetto REBIOCHEM (*Biochemicals da biomasse: integrazioni di bio-conversioni per la produzione e l'applicazione di biochemicals di II generazione da fonti rinnovabili*) avviato da Novamont all'interno del Cluster Tecnologico Nazionale della chimica Verde (SPRING). L'obiettivo generale del progetto è lo **sviluppo di filiere integrate ad elevata efficienza energetica** per la messa a punto di processi di produzione eco-compatibili di *biochemicals* da fonte rinnovabile e per la valorizzazione del territorio attraverso la definizione di un **modello di sviluppo industriale sostenibile**. Il lavoro svolto, in particolare, riguarda l'analisi della filiera agro-industriale innovativa e sostenibile del cardo orientata al recupero del residuo lignocellulosico per la produzione di zuccheri di II generazione (Z2G) e alla loro successiva conversione a bio-Butandiolo (bio-BDO) da impiegare nella produzione di alcune tipologie di bioplastiche.

Il lavoro si struttura in sei Capitoli. Il primo Capitolo introduce il lettore al tema della Bioeconomia, mettendo in risalto i numeri raggiunti dal comparto, a livello nazionale ed europeo, sia in termini di valore della produzione che di occupazione. Successivamente, vengono descritte le principali caratteristiche delle bioraffinerie, intese come vere e proprie infrastrutture di Bioeconomia, e le loro potenzialità legate allo sviluppo di un'economia più sostenibile. Infine, viene data una breve panoramica delle finalità del progetto REBIOCHEM, all'interno del quale il presente lavoro si colloca. Il secondo Capitolo descrive la filiera innovativa e sostenibile del cardo, dalla coltivazione della pianta fino all'estrazione dell'olio dai semi e al recupero della biomassa lignocellulosica per scopi industriali. Il terzo Capitolo entra nel vivo del lavoro svolto e fornisce una prima schematizzazione del processo di produzione degli Z2G da cardo fino alla definizione del layout di processo e alla formulazione dei bilanci di massa e di energia descritti nel quarto Capitolo. Il quinto ed il sesto Capitolo, infine, riportano rispettivamente la metodologia semplificata di calcolo, di tipo

LCA (*Life Cycle Assessment*), e il valore delle impronte di carbonio (*carbon footprint*) e di acqua (*water footprint*) legate al processo di bioraffineria.

1. LA BIOECONOMIA E LO SVILUPPO SOSTENIBILE

La sicurezza alimentare, l'approvvigionamento energetico ed i cambiamenti climatici sono le principali sfide del prossimo futuro. Per affrontarle e vincerle, occorre spingere l'economia e l'innovazione scientifica e tecnologica verso un modello di sviluppo sostenibile, caratterizzato dall'uso intelligente e circolare di materie prime rinnovabili di origine biologica per produrre beni, servizi ed energia, cercando di minimizzare i danni all'ambiente e massimizzare le opportunità di riutilizzo senza compromettere la disponibilità di risorse, quali acqua ed alimenti. In altre parole, occorre **ripensare l'economia in termini di Bioeconomia**.

In questo Capitolo, verrà data una definizione e verranno illustrati i concetti chiave della Bioeconomia, evidenziando come la crescita economica di un Paese non possa più prescindere dalla maggiore sostenibilità dei suoi sistemi produttivi. Verranno poi fornite le principali stime di settore, per il 2017, sia in materia di produzione che di occupazione a livello italiano ed europeo. Infine, verrà sottolineato il valore delle esperienze ENEA in materia di bioraffineria e chimica verde ai fini dello svolgimento del presente lavoro e, più in generale del progetto REBIOCHEM, soffermandosi sull'importanza dell'integrazione tra chimica, ambiente ed agricoltura nella definizione e nello sviluppo di nuove filiere agro-industriali, basate sull'utilizzo di materie prime rinnovabili locali, provenienti da agricoltura a basso *input* e non in conflitto con la catena alimentare, e sulla necessità di implementare nuovi sistemi produttivi capaci di sfruttare in cascata nuove risorse per dar vita ad una serie di bioprodotto in una logica sempre più circolare.

1.1 Un nuovo modello di sviluppo e una nuova economia: la Bioeconomia

In uno scenario economico mondiale sempre più complesso e instabile, la sostenibilità ambientale, sociale ed economia rappresenta la base di partenza imprescindibile per la definizione di un nuovo modello di sviluppo e una nuova economia: la Bioeconomia.

La Bioeconomia nasce dal presupposto di voler rendere più sostenibili i processi produttivi e si basa, essenzialmente, sulla possibilità di trasformare materie prime di scarto o rinnovabili in prodotti (beni o energia) caratterizzati da alto valore aggiunto e basso impatto ambientale. la sua caratteristica fondamentale è quella di puntare alla salvaguardia ambientale, alla rigenerazione territoriale e alla decarbonizzazione. La sua attuazione concreta si basa sulla creazione di infrastrutture di Bioeconomia, sullo sviluppo di filiere agricole integrate e sull'ideazione di nuovi prodotti intesi come soluzioni [1].

In termini pratici, la Bioeconomia è l'insieme di tutti i settori economici che trattano materie prime rinnovabili di origine biologica, provenienti dalla terra e dal mare, per produrre cibo, materiali ed energia [2]. Essa comprende settori primari di produzione come l'agricoltura, la silvicoltura, la pesca e l'acquacoltura, e settori industriali come l'industria agroalimentare, l'industria del legno e della carta, l'industria dell'energia e lo sviluppo di varie strategie di bioraffinazione per la realizzazione di intermedi chimici e prodotti *bio-based*. Essa sta assumendo un ruolo sempre più importante in Italia e nei principali Paesi europei grazie alla sua capacità di promuovere il cambiamento verso un sistema produttivo industriale più sostenibile che, a partire da materie prime rinnovabili, sia in grado di produrre energia, intermedi e prodotti garantendo la sostenibilità ambientale, economica e sociale nel lungo termine.

1.2 La Bioeconomia in Italia

Nel 2017, l'insieme delle attività connesse alla Bioeconomia in Italia ha generato un output pari a circa 329 miliardi di euro, occupando oltre 2 milioni di persone. Questi numeri, rapportati al totale dell'economia del nostro Paese, rappresentano il 10,1% della produzione ed il 7,7% degli occupati a livello nazionale. Rispetto al 2016, il valore della produzione legata alla Bioeconomia è cresciuto di oltre 6 miliardi in dodici mesi (+1,9%), grazie in particolare al contributo dei comparti dell'agricoltura e dell'industria alimentare, mentre l'incremento dell'occupazione è stato dello 0,2%, condizionato dalla dinamica negativa del settore agricolo.

In generale, il 2017 è stato un anno positivo per l'economia italiana, con una crescita media del PIL pari all'1,5% derivante sia dalla domanda interna che dagli scambi con l'estero. Tale incremento ha interessato anche i vari settori della Bioeconomia, tra i quali spiccano l'agricoltura, la silvicoltura e la pesca, l'industria alimentare, delle bevande e del tabacco, l'industria del legno e della carta, l'industria del tessile da fibre naturali e della concia, l'industria chimica e farmaceutica *bio-based*, l'industria della bioenergia e dei biocarburanti, la componente *bio-based* dell'abbigliamento, delle calzature e della pelletteria, dell'industria della gomma e della plastica e dell'industria del mobile.

Il settore dell'industria alimentare, delle bevande e del tabacco rappresenta il settore di punta della Bioeconomia italiana, con un valore della produzione di 134 miliardi di euro e 450 mila occupati. Subito dopo troviamo l'agricoltura, la silvicoltura e la pesca, con quasi 58 miliardi di produzione e 912 mila addetti, e l'emergente settore dell'abbigliamento *bio-based* da fibre naturali e della concia, con un valore della produzione complessivo di poco meno di 33 miliardi di euro e 200 mila addetti.

L'industria della carta, affiancata da quella del legno, rientra anch'essa nel perimetro della Bioeconomia italiana e si attesta al quarto posto per valore della produzione, in totale 22,7 miliardi di euro per 72 mila addetti.

Al quinto posto c'è invece il settore della farmaceutica *bio-based* con 15 miliardi di euro di output (4,6% sul totale della Bioeconomia) e 36 mila addetti (1,8% sul totale della Bioeconomia) seguito da quello del mobile (9,6 miliardi di euro e 58 mila occupati) e da quello della chimica *bio-based* con 3,1 miliardi di euro di output (0,9% sul totale della Bioeconomia) e circa 7 mila addetti (0,3% sul totale della Bioeconomia).

Tutti i dati appena forniti sono tratti dal V Rapporto “La Bioeconomia in Europa” di Intesa San Paolo, al quale si rimanda per tutte le analisi di dettaglio e gli approfondimenti [3]. Un aspetto che vale la pena sottolineare è quello del ruolo chiave svolto dal Mezzogiorno nella crescita e nello sviluppo della Bioeconomia italiana, in particolare nella filiera agro-alimentare e nella chimica verde, con un valore della produzione che si attesta tra il 28 ed il 22% del valore nazionale.

1.3 La Bioeconomia in Europa

Tra tutti i paesi europei, la Germania è il Paese che produce di più in termini di Bioeconomia, con un valore della produzione stimato pari a 402,8 miliardi di euro, seguito dalla Francia con 357,7 miliardi di euro. L'Italia si posiziona al terzo posto, con un output di 328 miliardi di euro, prima della Spagna (220,6 miliardi di euro) e del Regno Unito (189,8 miliardi di euro). I dati sull'occupazione vedono sempre la Germania al primo posto con 2,1 milioni di addetti, seguita da Italia (2 milioni), Francia (1,7 milioni), Spagna (1,5 milioni) e Regno Unito (1,2 milioni). In termini relativi, considerando il valore della produzione ed il numero di occupati, il ruolo di maggiore rilevanza in Europa è affidato alla Spagna e all'Italia, che evidenziano un peso della Bioeconomia sul totale nazionale pari rispettivamente al 10,3 e 10,1% per produzione e al 7,7 e 8% per numero di occupati.

Le principali differenze tra i Paesi europei sono date dalle specificità territoriali tipiche di ogni singola nazione. Anche in Europa, l'industria alimentare, delle bevande e del tabacco seguita da quella dell'agricoltura, della silvicoltura e della pesca la fanno da padrone, conquistando le quote più rilevanti della Bioeconomia sia in termini di valore della produzione che in termini di numero di occupati. L'industria alimentare tocca la quota del 52,3% in Francia e del 40,9% in Italia per produzione e raggiunge la quota del 41,6% in Germania per numero di occupati, seguita dall'Italia al 22,4%.

L'Italia spicca per il sistema della moda sotto la spinta del Made in Italy, sia a monte della filiera, nell'industria tessile e della concia, che a valle, nell'abbigliamento e nell'industria delle calzature e della pelletteria. Nel nostro Paese, la moda *bio-based* rappresenta il 15% della Bioeconomia in termini di produzione (13,7% in termini di occupati). La Germania si distingue nel contesto europeo per le sue produzioni legate all'industria del legno, del mobile e della carta con una quota sulla Bioeconomia rispettivamente del 5,9, 2,6 2 9,4%. Il Regno Unito e la Spagna rivestono invece un ruolo di punta nel comparto della produzione dei farmaci *bio-based*, con un peso che va dal 3,6% della Spagna al 7,4% del Regno Unito. Ancora contenuta a livello europeo è infine la quota della gomma-plastica e della chimica *bio-based*, compresa tra l'1,4 della Spagna ed il 3% della Germania. La gestione dei rifiuti biodegradabili (altro tema importante nel contesto della Bioeconomia) ha un 0 valori più contenuti in Italia (2,1%) e Spagna (1,2%).

Come nel caso italiano, tutti i dati relativi al contesto europeo sono tratti dal V Rapporto “La Bioeconomia in Europa” di Intesa San Paolo, al quale si rimanda per tutte le analisi di dettaglio e gli approfondimenti [3].

1.4 Le bioraffinerie e la chimica verde per lo sviluppo della Bioeconomia

La principale sfida della Bioeconomia è quindi promuovere lo sviluppo attraverso un'economia *bio-based*. Questo si concretizza attraverso la capacità di trovare e realizzare nuovi prodotti a base biologica derivati da risorse naturali rinnovabili, sostituendoli ai corrispettivi di origine fossile.

Bioeconomia significa quindi creare nuovi prodotti a partire da risorse naturali attraverso la valorizzazione degli *asset* specifici dei territori, *in primis* le risorse agricole, dando vita a un sistema di relazioni tra agricoltura, mondo della ricerca e industria chimica in una logica di filiera. Da questo, appare chiaro che la capacità di fare *chimica verde*, ovvero di inventare nuovi prodotti chimici derivati da materie prime rinnovabili di origine biologica, attraverso processi innovativi con un approccio di *bioraffineria*, rappresenta il cuore dello sviluppo della Bioeconomia.

Tra le fonti di energia rinnovabili, la biomassa rappresenta la forma più sofisticata di accumulo dell'energia solare: mediante il processo di fotosintesi, infatti, i vegetali sono in grado di convertire l'energia radiante in energia chimica e stoccarla sotto forma di molecole complesse ad elevato contenuto energetico. Per tale motivo la biomassa è considerata una risorsa rinnovabile e inesauribile se opportunamente utilizzata, ovvero se il ritmo di impiego della stessa non superi la capacità di rigenerazione delle formazioni vegetali stesse. Essa è considerata anche una fonte energetica neutrale ai fini dell'incremento delle emissioni di gas ad effetto serra. Infatti, durante il processo di crescita i vegetali, mediante la fotosintesi, contribuiscono alla sottrazione dell'anidride carbonica atmosferica

ed alla fissazione del carbonio nei tessuti. A seguito della combustione della biomassa si generano emissioni di anidride carbonica, tuttavia la quantità emessa è pari a quella assorbita dalla pianta e rientra pertanto nel ciclo naturale. La normativa nazionale di riferimento in materia, il D.Lgs. 387/2003 [4], all'art. 2, comma 1, lettera a) definisce la biomassa come: ...“la frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui provenienti dall'agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali) e dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, compresa la pesca e l'acquacoltura, gli sfalci e le potature provenienti dal verde urbano nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani”.

Una piattaforma tecnologica grazie alla quale le biomasse, intese anche come prodotti di scarto, vengono trasformate in combustibili, energia e prodotti della chimica di base, della chimica fine, biopolimeri e bioplastiche, attraverso tecnologie e processi che producono minimi scarti ed hanno limitate ricadute sull'ambiente, è definita “*bioraffineria*”. Le biomasse infatti, come il petrolio, hanno una composizione complessa che richiede una idonea separazione in più gruppi di sostanze; il successivo trattamento e trasformazione di queste ultime, porta ad una varietà completa di prodotti (Figura 1-1). La petrolchimica si basa sul principio di generare prodotti chimici semplici e ben definiti, permettendo nelle raffinerie propriamente dette, la successiva costruzione di famiglie di prodotti e di linee di produzione volte all'ottenimento di prodotti di base, di intermedi o di derivati a sempre più alto grado di complessità. Questo stesso criterio vale anche per le bioraffinerie: la trasformazione delle biomasse di origine agricola, industriale o naturale, permette di ottenere sostanze utilizzabili come biocombustibili e prodotti chimici intermedi, che a loro volta possono essere trasformati in ulteriori prodotti, al pari di quanto succede con le fonti fossili.

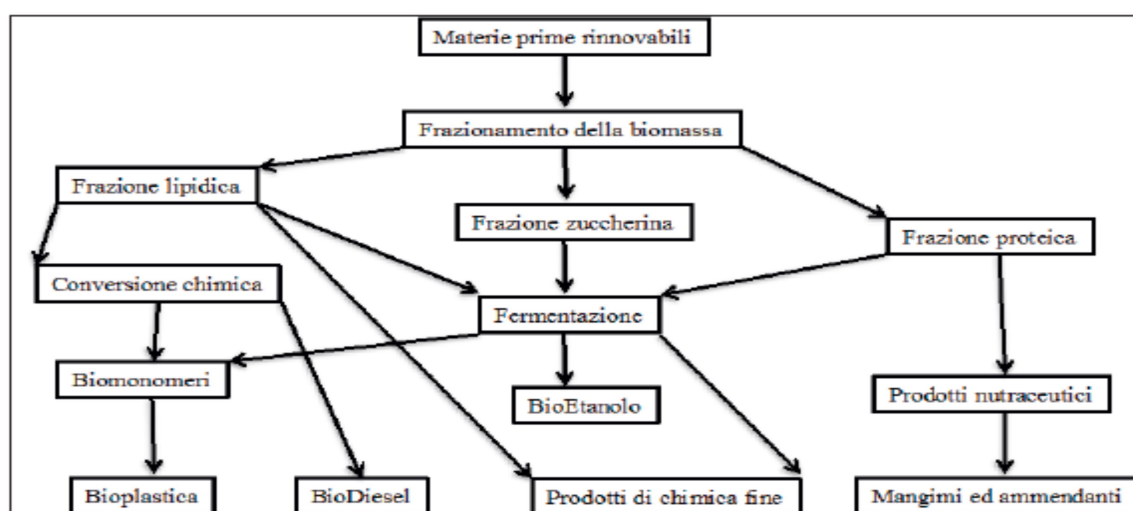


Figura 1-1 Schema dei processi e dei prodotti ottenibili da una *bioraffineria*

I materiali costituenti le biomasse possono avere provenienze diverse:

- colture agricole normalmente destinate a produrre cibo o fibre;
- colture specifiche, specialmente se dedicate a sfruttare aree marginali;
- prodotti secondari o rifiuti dell'industria alimentare e dell'allevamento;
- biomasse di origine forestale o assimilabili (potature, manutenzione aree verdi);
- frazione organica da raccolta differenziata dei rifiuti urbani o scarti alimentari;
- biomasse ottenute mediante valorizzazioni di terreni marginali o non agricoli o in mare (alghe).

Varie sono anche le strategie per le produzioni di composti chimici da biomasse:

- impiego diretto delle biomasse (legno, paglia, sughero) o parti delle stesse (fibre, gomma naturale, amido, cellulosa, zuccheri, oli);
- trasformazione della biomassa in nuovi composti mediante processi fermentativi e processi chimici.

La destinazione delle biomasse alla produzione di prodotti chimici, in funzione delle potenzialità di valore aggiunto, può essere considerata prioritaria rispetto all'uso energetico diretto.

Se l'utilizzo di biomasse per usi energetici può aver costituito un passaggio di rilievo nei processi di sostenibilità e di affrancamento dalle fonti non rinnovabili, il passo ulteriore deve essere quello di estrarre dalle biomasse tutto il valore aggiunto che le tecnologie attuali e le loro prospettive di sviluppo consentono [5, 6].

In prima istanza potremmo raggruppare i bioprodotto in due categorie [6, 7].

- prodotti che vanno a sostituire direttamente molecole esistenti di origine petrolchimica in processi produttivi già affermati (ad es. l'acido succinico per la produzione di poliestere o il bioetanolo per la produzione di polietilene);
- prodotti nuovi, che richiedono uno sforzo ulteriore di integrazione in processi produttivi esistenti o originano a loro volta nuove catene di valore industriale (ad es. i polimeri polilattici o i poliidrossialcanoati).

In Italia il Ministero dell'Ambiente e quello dello Sviluppo economico hanno proposto il nuovo regolamento per la semplificazione delle procedure di autorizzazione degli impianti di produzione di biocarburanti, le cosiddette “*bioraffinerie*”. [8].

Il Decreto disciplina gli impianti di seconda e terza generazione per la produzione di biocarburanti, prodotti biochimici ad alto valore aggiunto e bioenergia, snellisce gli iter burocratici per queste centrali, col duplice scopo di promuovere le “bio-produzioni” in Italia e facilitare gli investimenti nel settore, consentendo di estendere ad altri siti le esperienze costruttive e di esercizio acquisite in impianti già autorizzati.

Tra le nuove misure che l'Italia dovrà adottare c'è anche l'obbligo per il gestore dell'impianto di garantire la presenza costante di un sistema di tracciabilità delle materie prime e dei sottoprodotti. Inoltre, il Ministro dell'Ambiente dovrà adottare apposite linee guida recanti i limiti di emissione degli impianti di bioraffinazione, quale parametro di valutazione ai fini del controllo dei livelli delle emissioni.

Nel testo del decreto si definiscono le bioraffinerie di prima, seconda e terza generazione:

- “*bioraffinerie di prima generazione*”: sistemi con capacità di processo fissa e privi di flessibilità con una filiera di produzione a partire da biomassa e prodotti di origine agricola o forestale e anche della filiera agricola convenzionale [8];
- “*bioraffinerie di seconda generazione*”: sistemi che possono produrre diversi materiali per una pluralità di possibili utilizzazioni a partire da biomassa e prodotti di origine agricola o forestale, scarti dell'industria agroalimentare e alimentare (ad es. grassi animali), oli esausti [8];
- “*bioraffinerie di terza generazione*”: sistemi che possono produrre diversi materiali per una pluralità di possibili utilizzazioni a partire da biomasse ottenute mediante valorizzazioni di terreni marginali o non agricoli o in mare [8].

È proprio verso le bioraffinerie di terza generazione che devono essere indirizzati gli sforzi della ricerca tecnologica industriale in un'ottica di integrazione nel territorio. La duplice esigenza di produrre bioprodotto a costi di produzione sostenibili e di ottimizzare l'uso del territorio, in modo da non dar vita ad una pericolosa competizione con le produzioni alimentari, promuoverebbe lo sviluppo di filiere produttive che impiegano materia prima costituita da substrati generalmente non utilizzabili a fini alimentari (materiali lignocellulosici, oli e grassi non commestibili, ecc.) o prodotti in grado di crescere su terreni marginali o comunque in aree diverse da quelle tradizionalmente destinate alle produzioni agricole convenzionali (ad es. colture microalgali). Lo studio di diverse materie prime vegetali e di scarti locali in logica di filiera integrata e l'identificazione di colture autoctone, che possano essere coltivate in terreni marginali e non irrigui, permette infatti di valorizzare le specificità dei territori ed aumentare la fertilità dei terreni. Questa tipologia di colture presenta interessanti opportunità per l'innovazione e l'ulteriore sviluppo delle bioraffinerie, è sinergica con le colture alimentari e può essere spendibile anche in un contesto di *bioremediation*.

Tra le tecnologie di conversione delle biomasse nei processi di bioraffinazione si possono distinguere quelle termochimiche (combustione, gassificazione e pirolisi), quelle chimiche incentrate sull'uso di catalizzatori e quelle biochimiche (fermentazione e trattamenti enzimatici).

La fermentazione degli zuccheri contenuti nelle biomasse permette di ottenere diversi prodotti attraverso l'impiego di un ampio spettro di processi biologici e svariati ceppi microbici o enzimi.

Tra i principali bio-prodotti derivati dalla fermentazione del glucosio si annoverano: etanolo, butanolo e svariati acidi (acetico, lattico, succinico, propionico, acido itaconico, acido glutammico). Questi acidi costituiscono le piattaforme per la sintesi di polimeri biodegradabili in grado sia di sostituire materiali plastici convenzionali sia di fornire nuovi materiali per il settore salute. Sono altresì le materie prime per la sintesi di:

- solventi per la produzione di resine di poliesteri insaturi, di medicinali, cosmetici, prodotti alimentari;
- polimeri acrilati che trovano impiego nella produzione di pellicole, fibre tessili, adesivi, carta, pellame, detergenti, in ingegneria plastica, e intermedi nell'industria agrochimica e farmaceutica;
- precursori di dolcificanti alimentari, surfattanti biodegradabili, surrogati per impieghi in alimenti, prodotti farmaceutici e cosmetici, detergenti e prodotti alimentari. • resine fenoliche, poliesteri e policarbonati.

Un ruolo significativo è ricoperto anche dai grassi e dagli oli derivati da biomasse. Gli usi industriali non alimentari dei lipidi vegetali includono la produzione di una miriade di prodotti tra i quali: biodiesel, lubrificanti, surfattanti, medicinali, cosmetici, saponi, detergenti, adesivi e plastiche. Attraversi processi di trans-esterificazione è possibile ottenere biodiesel utilizzabile, puro o in miscela con il gasolio, per l'alimentazione di motori a combustione interna a ciclo diesel. Tale conversione richiede l'aggiunta di un acido o un catalizzatore alcalino (soda caustica tipicamente) che in presenza di metanolo permette la produzione di esteri metilici degli acidi grassi. Il metanolo può essere sostituito con l'etanolo per produrre acidi grassi etil-esteri. La produzione industriale del biodiesel viene effettuata a partire da oli vegetali estratti da semi o frutti oleosi di colture dedicate (colza, soia, girasole, palma da olio ecc.), da oli alimentari esausti rigenerati o, in misura minore, da grassi animali di scarto dei processi di macellazione e lavorazione delle carni. Dal processo di trans-esterificazione si ottiene come co-prodotto il 1,2,3-propantriolo, più comunemente conosciuto con il nome commerciale di glicerolo, che a sua volta può essere usato come substrato di crescita di consorzi microbici specifici per la produzione di una vasta gamma di diverse sostanze di chimica fine. Il glicerolo, attraverso un adeguato trattamento di purificazione, può essere impiegato

nell'industria chimica ed utilizzato direttamente come materia prima in diversi processi (produzione di saponi, cosmetici, prodotti farmaceutici, esplosivi, ecc.) ma, in prospettiva, considerati gli enormi quantitativi attualmente disponibili sul mercato, è di maggiore interesse la sua conversione in prodotti chimici e/o energetici a più alto valore aggiunto. Infatti, rispetto agli zuccheri normalmente impiegati come substrato di processi fermentativi, il glicerolo presenta il vantaggio di essere in uno stato più "ridotto", cioè di contenere in proporzione meno ossigeno, prestandosi meglio alla trasformazione in prodotti scarsamente ossigenati, quali ad esempio succinato, etanolo, butanolo e 2,3 butandiolo, oltre che alla produzione di idrogeno, secondo differenti *pathway* metabolici.

In prospettiva, è chiara l'importanza per l'industria chimica di utilizzare una percentuale crescente di materie prime rinnovabili per la produzione di bioprodotto, dando il via a modelli di sviluppo economico ed industriale più sostenibili.

1.5 Tecnologie e processi ENEA: come nasce il progetto REBIOCHEM

Da svariati anni, la Divisione Bioenergia, Bioraffineria e chimica Verde, ed in particolare il Laboratorio di Tecnologie e Processi per le Bioraffinerie e la Chimica Verde, presso il centro Ricerche ENEA Trisaia svolge attività di ricerca e sviluppo nel settore delle bioraffinerie per la produzione "*a cascata*" di biocarburanti, prodotti e materiali *bio-based* e bioenergia, a partire principalmente da materie prime lignocellulosiche (di tipo residuale o da coltivazioni dedicate), colture oleaginose e oli residuali, coprodotti delle filiere di produzione di bioetanolo e biodiesel e sottoprodotti dell'industria alimentare.

Obiettivo principale del Laboratorio consiste nel supportare lo sviluppo di nuovi modelli di bioraffinerie integrate attraverso l'implementazione di processi e tecnologie per la produzione e conversione dei principali "prodotti piattaforma": zuccheri, lignina, oli. Il Laboratorio sviluppa processi di pretrattamento e frazionamento di biomasse, sviluppa processi biotecnologici (enzimatico-fermentativi) e chimici di trasformazione di biomasse in biocarburanti e bioprodotto e analisi dello scale-up. Gestisce e aggiorna data base relativi alla disponibilità delle biomasse ed effettua studi di fattibilità sito-specifici con l'ausilio di piattaforme informatiche basate sul GIS.

Più recentemente, il Laboratorio ha rafforzato alcune alleanze con partner industriali di altissimo profilo, tra i quali spicca il nome di Novamont, con investimenti significativi nella costruzione di bioraffinerie alimentate da residui di colture poliennali. In particolare, proprio nell'ambito di alcuni progetti strategici presentati all'interno del Cluster Tecnologico Nazionale della Chimica Verde (SPRING), l'ENEA è stata impegnata nello sviluppo di una bioraffineria a base di *Cardo comune*

(*Cynara cardunculus* L.), scelto da Novamont come materia prima per la Bioraffineria Matrica® di Porto Torres.

In questo contesto, nasce il lavoro presentato in queste pagine e sviluppato nell'ambito del progetto REBIOCHEM (*Biochemicals da biomasse: integrazioni di bio-conversioni per la produzione e l'applicazione di biochemicals di II generazione da fonti rinnovabili*) avviato da Novamont all'interno del Cluster Tecnologico Nazionale della Chimica Verde (SPRING). L'obiettivo generale del progetto è lo **sviluppo di filiere integrate ad elevata efficienza energetica** per la messa a punto di processi di produzione eco-compatibili di *biochemicals* da fonte rinnovabile e per la valorizzazione del territorio attraverso la definizione di un **modello di sviluppo industriale sostenibile**. Il suo scopo è dimostrare, su scala pilota ed industriale, la possibilità di ottenere bioprodotto, intermedi chimici di reazione ed energia da biomasse di II generazione (B2G) in una logica di bioraffineria integrata nel territorio, valorizzando i sottoprodotti, ottimizzando i bilanci energetici e minimizzando gli impatti ambientali.

Il progetto si concentra, in particolare, sulla filiera del cardo, una tipica coltura mediterranea non in competizione con la filiera alimentare, e mira a raggiungere i seguenti obiettivi specifici:

- definire un nuovo modello di **sviluppo industriale ad alta efficienza energetica e sostenibile da un punto di vista economico ed ambientale**, in grado di rilanciare la filiera agricola locale del cardo e renderla funzionale allo sviluppo di nuove realtà industriali destinate alla trasformazione della materia prima rinnovabile in **bioprodotto** ed **intermedi chimici** di reazione;
- migliorare le competenze scientifico-tecnologiche nel settore della **trasformazione della biomassa lignocellulosica di cardo in biopolimeri** attraverso un'accurata valutazione delle biomasse di scarto (e loro approvvigionamento) e un'accurata analisi dei processi di pretrattamento possibili;
- sviluppare **bio-catalizzatori e processi innovativi di bio-conversione** che permettano di ottenere energia e *Buiding Blocks* (BB) da utilizzare per l'ottenimento dei prodotti finiti attraverso la **valorizzazione dei sottoprodotti** e l'**ottimizzazione dei bilanci energetici**;
- migliorare l'**accettazione sociale e innalzamento del livello di percezione pubblica del bioprodotto e della bioenergia da fonte rinnovabile** attraverso indicatori di impatto ambientale e studi di sostenibilità basati sul ciclo di vita (*Life Cycle Assessment*).

Il lavoro svolto, in particolare, riguarda il recupero del residuo lignocellulosico per la produzione di **zuccheri di II generazione** (Z2G) e alla loro successiva conversione a **bio-Butandiolo** (bio-BDO) da impiegare nella produzione di alcune tipologie di bioplastiche.

In primis, è stato sviluppato lo schema di filiera, suddiviso in tre fasi principali: la coltivazione del cardo, il trasporto della biomassa all'impianto di bioraffineria e la trasformazione del residuo lignocellulosico in Z2G. Successivamente, per ciascuna fase, è stato individuato l'insieme delle operazioni elementari necessarie alla loro corretta esecuzione e sono stati definiti i flussi di materiali ed energia in ingresso ed in uscita. In particolare, per la fase di bioraffineria, è stato definito il layout di processo ed eseguito il corretto dimensionamento degli impianti considerando una capacità teorica pari a 60 kton/anno, compatibile con le potenzialità stimate dei bacini di approvvigionamento locali. Infine, sono stati costruiti i **bilanci di materia ed energia** e, sull'intera filiera, è stata condotta un'analisi semplificata dell'impatto ambientale attraverso la valutazione dell' **impronta di carbonio** (*carbon footprint*) e dell'**impronta idrica** (*water footprint*) utilizzando un approccio di tipo **LCA** (*Life Cycle Assessment*).

2. LA FILIERA AGROINDUSTRIALE INNOVATIVA E SOSTENIBILE DEL CARDO

La biomassa costituisce una materia prima di fondamentale importanza per lo sviluppo delle bioraffinerie. Da essa, attraverso processi di conversione sempre più efficienti e a basso impatto ambientale, è possibile ottenere un'enorme varietà di bioprodotto, energetici (*biofuels*) e non (*biochemicals*).

L'Unione Europea vede proprio nella biomassa l'elemento chiave dello sviluppo, a livello comunitario, di una **nuova Bioeconomia circolare e sostenibile**, tanto che il suo impiego nella produzione di energia e sostanze chimiche rappresenta un punto fermo nella definizione della *Nuova Strategia Europea sulla Bioeconomia* [9].

Su queste premesse, si fonda l'idea di base di questo studio che mira alla realizzazione di una filiera del cardo grazie alla quale le diverse frazioni organiche della pianta possano essere valorizzate, in un contesto di bioraffineria, e destinate alla produzione di intermedi chimici e bioprodotto (zuccheri da biomassa lignocellulosica, acido azelaico, acido pelargonico, amidi, poliesteri, BDO).

In questo Capitolo, viene descritto il progetto di filiera del cardo, partendo dalla descrizione delle principali caratteristiche agronomiche della pianta fino alle ipotesi di un suo impiego in una bioraffineria multi-prodotto (*multi-product biorefinery*).

2.1 Il cardo

Il cardo è una specie erbacea perenne nativa del bacino del Mediterraneo. Può essere coltivato per svariati utilizzi, ma principalmente viene messo a coltura per scopi energetici. La biomassa epigea (che si sviluppa fuori dal terreno) viene destinata alla *filiera lignocellulosica* mentre gli acheni (i semi) vengono inviati alla *filiera agroalimentare* e alla *filiera energetica (filiera del biodiesel)*.

L'interesse per il cardo come coltura energetica nasce dal fatto che esso può essere facilmente coltivato in terreni marginali o incolti con bassi, se non del tutto nulli, apporti idrici (assenza di irrigazione) e limitato impiego di erbicidi. Inoltre, rispetto ad altre colture industriali a fini energetici, ha minori esigenze nutritive, prevede la raccolta annuale della biomassa e non necessita di molte lavorazioni del terreno, con non pochi benefici in termini di rischio erosivo e contenimento delle emissioni di anidride carbonica (CO₂) in atmosfera [10].

Pur essendo termofilo, il cardo tollera senza problemi temperature molto basse, fino a -5 °C, nel periodo invernale; solo quando la plantula si trova allo stadio di rosetta risulta sensibile alle gelate.

Per evitarle, è preferibile seminare circa 2 mesi prima dell'arrivo delle basse temperature. Se la coltura è destinata alla produzione di biomassa, si possono evitare le irrigazioni: le sue esigenze idriche vengono tipicamente soddisfatte dalle sole precipitazioni autunno-vernine, che però non devono essere inferiori a 400 mm/anno e devono essere quanto più possibile omogeneamente distribuite tra novembre e marzo per poter ottenere una biomassa vegetativa tale da sostenere lo sviluppo completo dello scapo florale.

Nel bacino di origine, caratterizzato da clima mite e tendenzialmente caldo-umido, il cardo ha un ciclo autunno-primaverile. Germoglia in autunno, passa l'inverno in stadio vegetativo e sviluppa lo scapo florale in primavera. L'arresto vegetativo si ha in estate quando tutto l'apparato aereo della pianta secca e solo l'apparato radicale sopravvive, in stato di dormienza. In autunno, dal rizoma e dalle gemme latenti alla base del fusto si sviluppano i nuovi germogli.

L'apparato radicale è fittonante, per meglio intercettare l'acqua nel terreno. Il fusto è uno scapo florale e può raggiungere superiore ai 2 m di altezza. Le foglie basali sono peziolate, subcoriacee, profondamente pennate, mentre quelle del fusto sono alternate e sessili. I fiori sono raggruppati in grandi capolini globosi (fino a 8 cm di diametro), con la corolla che varia dal blu al lilla. Il seme maturo è racchiuso in un achenio lucido e di colore scuro (marrone e/o nero).

Il cardo è botanicamente simile al carciofo (*Cynara scolymus* L.) e appartiene alla famiglia delle *Asteraceae*, sottofamiglia *Tubuliflorae*, tribù delle *Cynareae*, genere *Cynara*, specie *cardunculus*. Quest'ultima ha due varietà botaniche: la varietà (var.) *altilis* (Cardo domestico o cardo da coste) e la varietà *sylvestris* (Cardo selvatico) [11]. Il cardo di tipo *Cynara cardunculus* L. var. *altilis* si presenta con delle inflorescenze dal bellissimo color fucsia come mostrato in Figura 2-1.



Figura 2-1 *Cynara cardunculus* L. var. *altilis*

2.2 La coltivazione e la raccolta del cardo

La lavorazione del terreno e del letto di semina del cardo è simile a quella delle altre colture cerealicole e della maggior parte delle colture industriali. Essendo una coltura poliennale, prima di poter essere seminato, occorre effettuare un'aratura profonda per rompere la suola di lavorazione o eventuali strati compatti sub-superficiali. In alternativa, si può eseguire un'aratura superficiale preceduta da una ripuntatura, ma è meno consigliato [11].

Il cardo si propaga per seme, nel periodo autunnale, in condizioni ottimali di temperatura e di umidità, in modo da consentire alla pianta di accrescersi rapidamente e raggiungere la fase di rosetta il prima possibile, quando il clima è ancora mite ed il rischio di gelate è molto basso.

La densità di impianto varia da 20.000 piante/ha a 30.000 piante/ha, a seconda che la riserva idrica del suolo sia più o meno modesta. La semina viene eseguita utilizzando normali seminatrici di precisione, per le quali è possibile regolare la distanza tra le file (da 0,75 a 1 m) e sulla fila; tipicamente sono necessari dai 3 ai 5 kg di seme per ettaro [10].

La concimazione viene eseguita nella fase di impianto e negli anni successivi. La concimazione di fondo precede la lavorazione principale del terreno (aratura profonda) ed è calcolata in funzione delle asportazioni presunte e della dotazione naturale del suolo. In genere, è caratterizzata da elevati apporti in azoto (N), anidride fosforica (P_2O_5) ed ossido di potassio (K_2O): 100-120 kg/ha N, 60-80 kg/ha P_2O_5 e 100-150 kg/ha di K_2O . La concimazione negli anni successivi al primo può essere eseguita annualmente o, se necessario, dopo più cicli di coltivazione. In quest'ultimo caso, viene eseguita nel periodo autunnale, subito dopo la raccolta della biomassa e con concimi fosfopotassici o, nel periodo fine inverno-inizio primavera, in pieno sviluppo vegetativo e con concimi azotati.

Il controllo della flora infestante è importante negli anni successivi alla ripresa vegetativa, quando il terreno è nudo e la coltura non è competitiva. In seguito, con lo sviluppo della parte aerea della pianta, non è più necessario. Il cardo infatti è una coltura "infestante", ricopre quasi totalmente il terreno, impedendo lo sviluppo delle malerbe. Altre strategie di difesa possibili sono quelle legate ai possibili attacchi di afidi, insetti minatori del fusto e insetti defogliatori, ma non sempre si rendono necessarie.

La raccolta del cardo può avvenire secondo due modalità operative. La prima prevede un unico passaggio con una macchina falciatrincia-caricatrice in cui la biomassa raccolta non viene separata dai semi. La seconda prevede invece due passaggi: il primo per raccogliere il seme con una normale mietitrebbiatrice da cereali o da girasole; il secondo per raccogliere la biomassa e porla in andane con

un'imballatrice. Le balle possono avere diversa forma e densità e sono più facilmente movimentabili e trasportabili, nell'ipotesi di un eventuale invio ad un impianto di bioraffineria.

Il CRA-ING, nell'ottica di favorire la valorizzazione dei sottoprodotti derivanti dalla coltura di cardo, ha sviluppato un prototipo di testata da cardo in grado di effettuare, in un unico passaggio, non soltanto la raccolta del seme ma anche la messa in andana della biomassa lignocellulosica, che potrà essere così raccolta e imballata direttamente in una fase successiva (Figura 2-2) [12, 13].



Figura 2-2 Testata di mietitrebbia “da cardo” sviluppata dal CRA-ING

2.3 La produzione e le rese

Dal cardo è possibile ottenere sia la cosiddetta *biomassa epigea* (di natura lignocellulosica) sia gli *achen*i (semi), dai quali è possibile estrarre molecole attive, oli, farine proteiche, zuccheri ed altri bioprodotto.

La *biomassa epigea* è costituita dalle foglie, dai fusti e dai capolini ripartiti percentualmente nella misura del 25, 41 e 34 % rispettivamente. La produzione di biomassa epigea varia da 3 a 30 t/ha, in funzione degli anni, del luogo di produzione e della tecnica colturale. Foglie, fusti e capolini possono essere utilizzati come combustibile solido, con potere calorifico inferiore (PCI) pari a 3.795 kcal/kg e potere calorifico superiore pari a 4.083 kcal/kg [14].

La produzione di *acheni* rappresenta circa il 10-30 % della biomassa epigea totale ed il 20-30 % dei capolini e varia generalmente da 1 a 3 t/ha. Dai semi di cardo è possibile estrarre un olio, con rese pari all'incirca al 25 %. La composizione degli acidi grassi di quest'olio è molto simile a quella del girasole e questo lo rende idoneo ai processi di trasformazione di proprietà Novamont per la produzione di bioplastiche.

2.4 I possibili impieghi del cardo nell'ottica di una bioraffineria *multi-prodotto*

Il cardo quindi è una coltura polivalente che può essere utilizzata come materia prima per la produzione di innumerevoli intermedi chimici e bioprodotto ad alto valore aggiunto di notevole interesse industriale.

L'olio estratto dagli acheni può essere utilmente impiegato in numerosi settori. Primo tra tutti, vi è il settore alimentare: l'olio di cardo ha infatti una composizione molto simile a quella dell'olio di girasole e può essere impiegato in molte preparazioni alimentari. L'olio estratto dal cardo può anche essere trasformato in biopolimeri attraverso una serie di passaggi chimici, tra cui spiccano l'acido azelaico e l'acido pelargonico. Le farine di estrazione (farine altamente proteiche) possono essere destinate all'industria mangimistica in parziale o totale sostituzione della farina di soia geneticamente modificata o impiegate per la produzione di molecole attive da utilizzare nel campo della nutraceutica [14, 15].

La frazione lignocellulosica epigea e i residui di trebbiatura possono essere impiegati nella produzione di biocombustibili solidi. I pappi presenti nei capolini possono essere usati per produrre pasta di cellulosa di elevata qualità nell'industria cartaria [16, 17]. Tra tutti i possibili impieghi, spicca quella di interesse del progetto REBIOCHEM, nonché oggetto di questo rapporto, legata alla trasformazione del residuo lignocellulosico di cardo in *zuccheri di II generazione* (Z2G) da impiegare nel processo di produzione del *bio-Butandiolo* (bio-BDO), una sostanza in grado di sostituire il BDO di origine fossile nella produzione di alcune tipologie di bioplastiche.

Altro aspetto importante di questa coltura è legato alla presenza di composti come l'inulina nelle radici [18] e altri importanti principi attivi farmacologici, quali *cinarina* e *silimarina* [14] contenuti nelle foglie, che svolgono essenzialmente un'azione protettiva a livello epatico.

3. LA PRODUZIONE DI ZUCCHERI DI II GENERAZIONE (Z2G) DALLA BIOMASSA RESIDUALE DI CARDO

In questo Capitolo, viene definito ed esplicitato il *layout* di processo per la produzione di zuccheri di II generazione (Z2G) da biomassa residuale, di natura lignocellulosica, di cardo. Vengono, altresì, fornite tutte le indicazioni necessarie sulle caratteristiche della materia prima in ingresso all'impianto di bioraffineria e descritti, a caratteri generali, i vari moduli di trattamento e lavorazione della biomassa fino all'ottenimento degli Z2G. Vengono, infine, illustrate le principali specifiche dei moduli di cogenerazione e trattamento dei reflui, per l'ottimizzazione, sotto il profilo energetico ed ambientale, dell'intero schema di impianto.

3.1 Il *layout* di processo

Per la definizione di un dettagliato *layout* di processo per la conversione del residuo lignocellulosico di cardo in zuccheri di II generazione (Z2G) sono stati adottati i seguenti criteri:

- ricorso ad un approccio “modulare”;
- applicazione, per i singoli moduli, di tecnologie “mature” e già disponibili sul mercato seppur scelte tra quelle più avanzate;
- formulazione di un *set-up* di processo ad alto rendimento e a basso consumo di energia e risorse primarie.

Lo scopo finale è stato quello di utilizzare al meglio tutto il contenuto energetico della biomassa in ingresso all'impianto e valorizzare tutte le correnti secondarie in un'ottica di bioraffineria, riducendo, in tal modo, i rifiuti in uscita ed i consumi di acqua e di energia.

I dati di consumo e produzione utilizzati nel presente rapporto derivano, in parte, da dati sperimentali prodotti all'interno del progetto REBIOCHEM, in parte da precedenti rapporti ENEA riguardanti l'impiego della tecnologia di pretrattamento a base di *Steam Explosion* [19], in parte da dati di letteratura, opportunamente citati di volta in volta, ed infine, da schede tecniche, fornite direttamente dai produttori di alcune *utilities* considerate all'interno della simulazione.

La Figura 3-1 riproduce il *layout* di processo per la produzione di Z2G da cardo secondo uno schema di tipo a blocchi.

Dopo essere stata ridotta in dimensioni adeguate per i successivi trattamenti, la biomassa subisce un pretrattamento di *Steam Explosion* con aggiunta di H_2SO_4 . L'aggiunta del catalizzatore acido permette una minore severità di trattamento (in termini di temperatura e tempo di esposizione della materia prima al vapore ad alta pressione) ed un maggior recupero della componente emicellulosica,

tipicamente più soggetta a degradazione termica. A seguito di questo pretrattamento, l'emicellulosa viene idrolizzata a xilosio e la cellulosa diventa più accessibile all'attacco degli enzimi. Il materiale esploso viene estratto con acqua calda ($T=65^{\circ}\text{C}$), separando la fase solida, ricca in lignina e cellulosa, dalla fase liquida, in cui sono solubilizzati gli zuccheri pentosi (provenienti dall'emicellulosa) insieme ai prodotti di degradazione termica.

La parte fibrosa solida del materiale esploso viene sottoposta ad un processo di idrolisi ad alto carico di solidi sospesi per la trasformazione della cellulosa in glucosio. In seguito a tale operazione, l'idrolizzato viene separato dalla parte solida (composta da lignina, enzimi esausti e cellulosa non trasformata), mediante un processo di filtrazione ad elevata innovazione tecnologica e ad alto rendimento, al fine di ottenere un residuo solido sufficientemente secco da poter essere utilizzato come combustibile in un impianto termochimico per la cogenerazione di vapore ed energia elettrica.

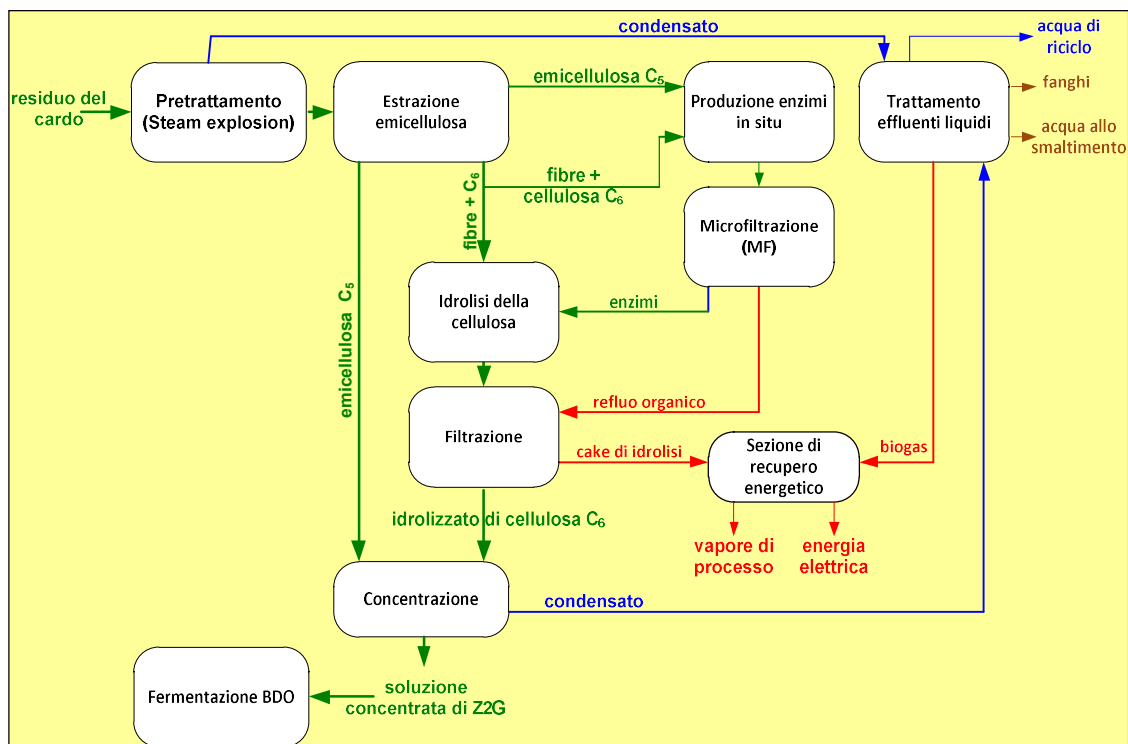


Figura 3-1 Layout di processo per la produzione di Z2G da cardo

Per i successivi trattamenti e utilizzi degli zuccheri prodotti, la corrente liquida in uscita dalla fase di estrazione (zuccheri pentosi) e l'idrolizzato (glucosio) devono essere ulteriormente trattati: in particolare, occorre aumentare la concentrazione degli zuccheri ed eliminare quanto più possibile le sostanze inibitrici della fermentazione. Tali operazioni sono effettuate mediante un passaggio di evaporazione e "steam stripping", svolto congiuntamente sia sulla fase liquida di estrazione sia sulla soluzione idrolizzata di cellulosa, rimuovendo così una parte dell'acqua ed allontanando i componenti volatili.

Questa soluzione impiantistica consente di ottenere una corrente di prodotto con grado di concentrazione finale (600 g/l) utile ai successivi processi di fermentazione a **butandiolo** (BDO) ed evitare il ricorso a trattamenti chimici specifici per la detossificazione (es. trattamento con calce o resine a scambio ionico).

Nella sequenza di processo ottimizzata, una parte della corrente ricca in emicellulosa è anche utilizzata, insieme ad una parte delle fibre, ricche in cellulosa, come substrato per produrre gli enzimi cellulolitici *in situ*. Gli enzimi sono poi separati dalle restanti parti solide (cellulosa, fibre, biomassa cellulare, inorganici) mediante un processo di microfiltrazione diluita. Il ritentato derivante da tale processo è quindi aggiunto alla corrente solida in uscita dai reattori di idrolisi per le successive fasi di filtrazione ad alto rendimento e recupero energetico.

Il diagramma a flussi prevede anche lo stadio di trattamento delle acque reflue (prevalentemente condensati provenienti dalle fasi di pretrattamento e concentrazione della soluzione zuccherina), dal quale si ottiene una corrente di biogas inviata ad un motore a combustione interna, per l'ulteriore cogenerazione di energia termica ed elettrica. Una volta depurata, l'acqua può essere quindi ricircolata nell'impianto, così da minimizzare i consumi d'acqua di rete e diminuire sia i costi, sia gli scarichi inquinanti.

Il dimensionamento dei vari moduli del processo, insieme ai bilanci energetici e di materia associati, sono stati eseguiti e formulati mediante la valutazione di dati presenti nella letteratura specifica per applicazioni simili, e attraverso l'elaborazione e la modellazione dei risultati sperimentali da banco derivanti dalle pregresse esperienze ENEA sui processi di cui detiene *know-how* riconosciuto e consolidato.

Per la parte più ingegneristica del *layout* sono state adottate soluzioni tecnologiche di provata affidabilità, per le quali, una volta individuata la taglia di impianto di riferimento, sono state definite tutte le caratteristiche, le condizioni di esercizio ed i rendimenti, avvalendosi delle schede tecniche e delle informazioni fornite dalle stesse case costruttrici. Queste ultime, nei casi più complessi, hanno contribuito al dimensionamento specifico delle apparecchiature.

Per ogni sezione del ciclo produttivo descritto, è stato quindi ricostruito un dettagliato schema impiantistico che include tutti i componenti meccanici e di processo più significativi, arrivando quindi alla definizione dei bilanci di materia e di energia per una realistica applicazione dei processi investigati. Ad eccezione dei volumi di reazione dimensionati per lo sviluppo dei vari processi, in questa preliminare fase di studio non sono stati tuttavia considerati gli ingombri e le quote delle altre apparecchiature meccaniche presenti.

L'intero impianto è stato considerato come funzionante *in continuo*, tranne per i casi in cui il funzionamento delle apparecchiature è necessariamente discontinuo (filtrazione) o *fed-batch* (produzione enzimi). Inoltre, tutti i reattori biologici presenti nel layout di processo sono stati considerati a perfetta miscelazione, per cui le concentrazioni in uscita sono uguali a quelle uniformi all'interno degli stessi reattori, e in più le velocità delle conversioni biologiche sono considerate costanti e indipendenti dalle concentrazioni dei substrati.

Noti i tempi di residenza per le varie conversioni, i volumi complessivi dei reattori sono stati quindi preliminarmente calcolati come il prodotto delle portate in ingresso per gli stessi tempi di residenza. A parte quelli già considerati nella seguente modellazione, in una più dettagliata fase di progettazione impiantistica del processo, non si esclude la possibilità di utilizzare ulteriori buffer, per le fasi transitorie del ciclo produttivo e per uniformare le portate nelle operazioni di carico e scarico tra le diverse sezioni di impianto. Tutti i flussi sono contrassegnati da codici alfanumerici. Ad ogni schema è poi associata una tabella col dettaglio della composizione di ciascuno dei flussi in questione.

3.2 La materia prima: il residuo lignocellulosico di cardo

Il materiale lignocellulosico di partenza per la produzione degli Z2G è il residuo lignocellulosico della coltivazione del cardo. Tale residuo consiste nei gambi e nelle foglie che restano sul campo dopo la trebbiatura. Gli *acheni* (prodotto principale della coltivazione del cardo) vengono utilizzati per la produzione di olio. Il cardo è una coltivazione molto diffusa nel bacino del Mediterraneo, grazie a metodi e tecnologie di coltivazione relativamente semplici e consolidati.

Come è possibile osservare dalla Tabella 3-1, gli scarti derivanti dalla sua coltivazione e da quella di specie ad esso affini, possiedono un elevato contenuto percentuale di carboidrati. Inoltre, la composizione media del residuo di cardo è molto simile a quella di altri residui cerealicoli, per i quali si sono in precedenza stimate complessivamente interessanti disponibilità sul territorio di indagine. In altri termini, un processo per il cardo può essere ragionevolmente esteso anche ad altre materie prime, con l'effetto di rendere possibile un'alimentazione dell'impianto polimateriale. Ciò conferisce all'ipotesi di processo un ulteriore riscontro di fattibilità.

	cellulosa	emicellulosa	lignina
cardo	35%	18,95%	29,44%
erbacei	40%	22%	5-20%
paglia di grano	47-48%	19%	33-34%
avena	40%	22%	38%
paglia di mais	44%	26%	15-20%

Tabella 3-1 Composizione media in cellulosa, emicellulosa e lignina

L'impianto di riferimento è dimensionato per accettare in ingresso 60.000 t/anno di biomassa (peso tal quale). Ipotizzando un processo continuo con un *up-time* di 334 giorni lavorativi annui (8016 ore), risulta una portata di alimentazione al sistema di 7485 kg/h.

3.3 Modulo di preparazione della biomassa e *Steam Explosion*

Dopo la mietitura e la trebbiatura, il residuo di cardo si trova generalmente raccolto in balle circolari o squadrate dal peso di circa 600 kg l'una, con un peso specifico stimato di 150 kg/m³.

Dato il carattere stagionale della disponibilità del residuo, l'impianto dovrà essere dotato di una capiente sezione di stoccaggio della materia prima, con tutte le *utilities* necessarie per la protezione dagli agenti atmosferici e la movimentazione. Tecniche commerciali di gestione delle scorte per simili materiali primari sono estesamente utilizzate nell'industria del settore agricolo. Tale parte dell'impianto viene trascurata in questo studio.

Il residuo lignocellulosico di cardo è quindi inizialmente alimentato ad una macchina sminuzzatrice per l'operazione di *chipping*, che provvede alla riduzione delle sue dimensioni fino ai valori opportuni (10 – 40 mm). Mediante un convogliatore pneumatico, i frammenti di materiale giungono ad un ciclone separatore grazie al quale viene rimossa buona parte del materiale inerte non organico (polveri) mentre il residuo di cardo è invece accumulato nel primo serbatoio di stoccaggio.

La biomassa è quindi pronta ad essere pretrattata: un sistema di trasportatori *a coclea* convoglia il cippato al reattore di *Steam Explosion*, previa pesatura in continuo, umidificazione e impregnazione con il catalizzatore acido.

Non si considera in questa sede il trascurabile flusso di acqua necessario a raffreddare il *feeder* del reattore: si tratta di una portata irrisoria, necessaria per lo più a “pulire” il pistone dai residui di materiale vegetale, che viene continuamente ricircolata.

Il trattamento con vapore saturo avviene a pressione relativamente alta (circa 14 bar_a e 195 °C), con un tempo di residenza della biomassa nel reattore di circa 5 minuti. Il volume del reattore è pertanto stimato pari a circa 76 m³ (L=8 m e D=3,5 m).

In seguito al repentino rilascio delle fibre esplose (con contenuto di umidità di circa il 70%), esse vengono raccolte in un apposito serbatoio (*blowdown tank*, con dimensioni indicative pari a V=42 m³, D=3 m, h=6 m), da dove vengono poi alimentate alla successiva fase di estrazione per mezzo di un ulteriore convogliatore automatico. Dall'alto del serbatoio, invece, gli sbuffi di vapore contenenti i composti di degradazione termica sono condensati e scaricati come liquidi reflui verso l'unità di processamento delle acque. Nella presente simulazione si suppone che in tali liquidi si ritrovi come prodotto della degradazione termica il 16% dell'iniziale quantità di biomassa secca alimentata alla fase di *Steam Explosion* (dati sperimentali ENEA).

La Tabella 3-2 sintetizza le ipotesi di processo per la sezione di preparazione e pretrattamento della biomassa.

portata residui del cardo	7485 kg/h
densità di mucchio	150 kg/m ³
umidità biomassa in ingresso	15%
portata residui del cardo (dry)	6362 kg/h
umidità ottimale <i>Steam Explosion</i>	50%
fabbisogno di vapore <i>Steam Explosion</i> (kg/dry kg in)	1 kg/(dry kg)
tempo di permanenza nel reattore	5 min
temperatura <i>Steam Explosion</i>	195°C
pressione operativa	14 bara
consumo di SO₂	12 g/(dry kg)
perdita di biomassa secca in materia volatile	16%
umidità <i>slurry</i>	70%

Tabella 3-2 Ipotesi di processo per il pretrattamento della biomassa via *Steam Explosion*

Per quanto riguarda le potenze ed i consumi elettrici delle macchine automatiche, delle pompe e degli organi di movimentazione e processo, le potenze nominali in gioco sono state ottenute, come detto in precedenza, mediante il dimensionamento *ad hoc* delle stesse rispetto alla portata di biomassa di riferimento, visionando le schede tecniche delle apparecchiature e in alcuni casi facendo riferimento direttamente alle case costruttrici.

In base alle portate di targa e alle portate di riferimento della presente simulazione, si sono poi stimati i coefficienti di utilizzo temporale per le singole apparecchiature, e un coefficiente di potenza che stabilisce l'effettiva potenza assorbita rispetto a quella nominale di targa.

Per la potenza assorbita dall'intero sistema di pretrattamento *Steam Explosion*, si è fatto riferimento a dati di letteratura inerenti il funzionamento di macchine dello stesso tipo di quelle presenti presso il Centro Ricerche ENEA Trisaia (*Stake Technology II*), estrapolando i valori in funzione delle portate di riferimento attraverso la relazione empirica:

- $P = 28 \cdot 10^{-4} \cdot p^{1,64}$ (Equazione 3.1)
- P = potenza assorbita per tonnellata di biomassa secca [kW/t]
- p = pressione di esercizio [psi]

Per quanto riguarda la macchina tritratrice, si prevede invece l'utilizzo di un motore a gasolio anziché elettrico, per non gravare eccessivamente sul dispendio di energia elettrica e per poter usufruire di un dispositivo mobile non vincolato all'alimentazione di rete. Per tale motore la potenza stimata è pari a 75 CV (55 kW), con un consumo medio di gasolio di 17 l/h (coefficiente di utilizzo temporale 83%).

Il convogliatore pneumatico è stato invece dimensionato per lavorare 8 ore al giorno anziché in continuo, con un accumulo del materiale in tramoggia.

I convogliatori a coclea sono dimensionati per una portata maggiore di quella di progetto (10 t/h), in maniera da consentire i tempi di carico e scarico del digestore a vite. Si prevede quindi che esse lavorino per un tempo all'incirca pari al 75% del totale. Nella Tabella 3-3 sono sintetizzate le potenze elettriche e i relativi coefficienti per le fasi di preparazione e pretrattamento.

		coefficiente di utilizzo (%)	coefficiente di potenza (%)
input di biomassa (t/anno)	60000		
convogliatore pneumatico (kW)	75	33	90
pesatrice in continuo (kW)	3	100	100
convogliatori a coclea (kW)	4,95	75	100
feeder coassiale + screw digester + convogliatore di scarico (kW)	109	100	100
TOT (kW)	192		

Tabella 3-3 Potenze elettriche e coefficienti di utilizzo per le fasi di preparazione e pretrattamento

3.4 Modulo di lavaggio con estrazione dell'emicellulosa

Per il modulo di estrazione dell'emicellulosa, si è ipotizzata una configurazione *in continuo* convenzionalmente usata nel settore della carta e del *pulping*, con lavaggio in controcorrente e ricircolo della corrente di emicellulosa (Figura 3-2).

L'estrazione avviene principalmente in un serbatoio con acqua calda a $T=65^{\circ}\text{C}$ (in questo caso è stato ipotizzato per semplicità che la completa estrazione dell'emicellulosa avvenga solo nel serbatoio) dove una serie di filtri provvede a lavare ulteriormente le fibre, sempre con acqua calda. La corrente liquida proveniente dalla fase di lavaggio è quindi in parte ricircolata nel serbatoio di estrazione e, in parte, costituisce la principale fonte di emicellulosa del processo. Le fibre, invece, che dalla fase di lavaggio risultano anche in parte disidratate, passano alla fase di idrolisi enzimatica della cellulosa, con una sola minima parte destinata alla produzione *in situ* degli enzimi (5%). Per quest'ultimo processo, viene invece utilizzato il 30% della corrente di emicellulosa in uscita dalla fase di estrazione.

Il ricircolo della corrente di emicellulosa al serbatoio risulta necessario per mantenere un rapporto solido/liquido costante ed elevato in fase di estrazione ($S/L \sim 0,15$), per aumentare la concentrazione della stessa emicellulosa nella corrente di uscita (riducendo quindi gli oneri energetici per la sua successiva concentrazione), e per ridurre sensibilmente i consumi di acqua fresca di rete, altrimenti necessari per il processo. Di contro, l'aumento della portata di ricircolo presuppone un maggiore dispendio energetico per i dispositivi di pompaggio e filtrazione.

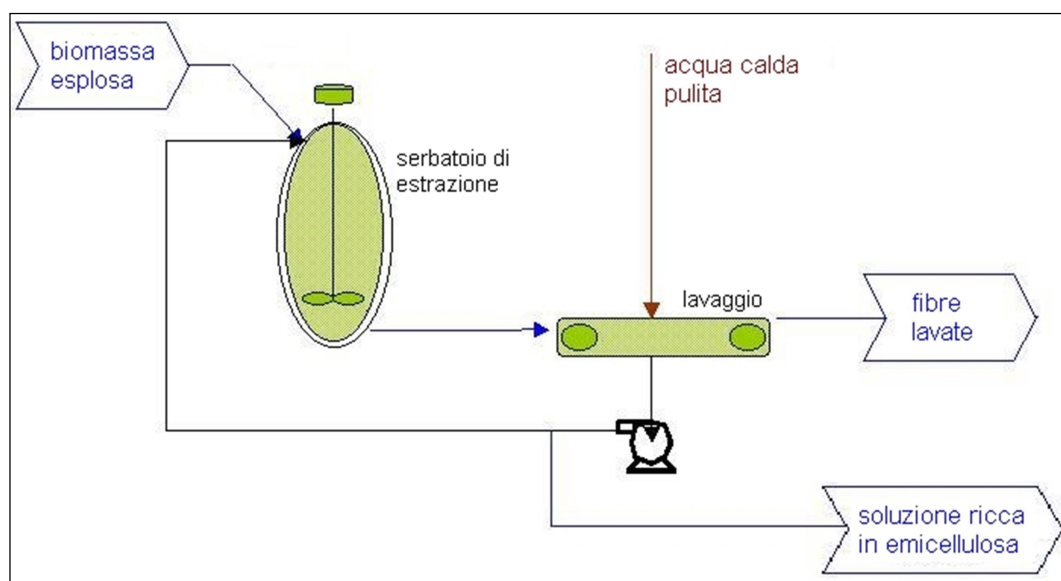


Figura 3-2 Modello semplificato della sezione di estrazione e lavaggio

Sulla base di questo modello è stato impostato un foglio di calcolo *Excel* parametrico (Tabella 3.4) per ottimizzare i fabbisogni netti di acqua (calda) pulita, con i consumi energetici e le necessarie condizioni di processo, riportate di seguito:

- **rapporto (solido/liquido) di estrazione nel serbatoio:** un valore elevato significa minore necessità di acqua, ma anche minore contatto tra fibre e liquido. Glasser *et al.* propongono un valore di compromesso attorno al 15 % [20].
- **frazione “insolubile” della materia prima:** è la parte di sostanza secca (*dry matter*) in ingresso non estraibile con acqua (si tratta essenzialmente di lignina e cellulosa). Si aggira intorno al 80%.
- **umidità della fibra lavata in uscita:** “pressando” le fibre estratte, parte dell’acqua che resta in esse intrappolata potrebbe essere recuperata, insieme alla quota di zuccheri che vi rimane disciolta; ciò, però, a spese di maggiori consumi elettrici, maggiore complessità impiantistica e soprattutto un fabbisogno di acqua maggiore nella successiva fase di idrolisi (per la diluizione del substrato).
- **rapporto di ricircolo del liquido di estrazione:** maggiore sfruttamento dell’acqua significa potenzialmente minore capacità estrattiva complessiva.

I valori di tali parametri sono stati fatti variare fino ad ottenere consumi e rendimenti “ragionevoli”, simili cioè a quelli della letteratura riguardante tecnologie di estrazione differenti. Ad esempio, sperimentando l’estrattore continuo a vite, riportano un consumo di acqua pari a 4 volte la quantità insolubile di biomassa processata, per un recupero di zuccheri solubili del 96-97% [21]. La Tabella 3-4 riporta i dati di input progettuali per l’elaborazione eseguita nel presente studio.

portata di slurry in ingresso (kg/h)	17891
portata di slurry in ingresso (kg/h dry matter)	5344
% DM materiale esploso in ingresso all’estrattore	30
frazione insolubile di dry matter del prodotto esploso	0,79
S/L di estrazione (slurry tank)	0,15
rapporto di ricircolo <i>R</i> in estrazione	8
% DM fibre in uscita dopo il lavaggio	25

Tabella 3-4 Dati di input per la fase di estrazione e lavaggio

Da semplici bilanci di massa per un sistema *in continuo* con ricircolo della corrente di prodotto risulta che la concentrazione di emicellulosa X_e in uscita dal serbatoio di estrazione è data dalla seguente relazione:

$$X_e = \frac{y_f \cdot DM_s}{DM_s \cdot \left[\left(\frac{1 + S/L}{S/L} \right) \cdot \left(\frac{1 + y_f \cdot R}{R} \right) - y_f \right] - \frac{1}{R}} \quad (\text{Equazione 3.2})$$

La corrente di emicellulosa in uscita dalla fase di estrazione è pari a:

$$Q_e = Q_s \cdot \left[\left(\frac{1 + S/L}{S/L} \right) \cdot \left(\frac{1 + y_f \cdot R}{R} \right) \cdot DM_s - \frac{1}{R} \right] \quad (\text{Equazione 3.3})$$

Mentre la portata dell'acqua di lavaggio delle fibre è:

$$Q_w = Q_s \cdot \left\{ y_e \cdot \frac{DM_s}{DM_f} + \left[\left(\frac{1 + S/L}{S/L} \right) \cdot \left(\frac{1 + y_f \cdot R}{R} \right) \cdot DM_s - \frac{1}{R} \right] - 1 \right\} \quad (\text{Equazione 3.4})$$

dove:

X_e = concentrazione di emicellulosa in uscita dal serbatoio di estrazione [g/l]

Y_f = frazione secca della parte solubile del prodotto esploso [-]

DM_s = frazione solida (*dry matter*) del prodotto esploso [-]

S/L = rapporto solido/liquido nel serbatoio di estrazione [-]

R = rapporto di ricircolo della corrente di emicellulosa al serbatoio [-]

Q_e = portata della corrente di emicellulosa in uscita dal serbatoio [kg/h]

Q_s = portata della corrente di esploso tal quale in ingresso al serbatoio [kg/h]

Q_w = portata dell'acqua di lavaggio delle fibre [kg/h]

Y_e = frazione secca della parte insolubile del prodotto esploso [-]

DM_f = frazione solida (*dry matter*) della parte insolubile in uscita dopo il lavaggio [-]

Nella Tabella 3-5 si riportano quindi i risultati in termini di portate per il ciclo di estrazione dell'emicellulosa.

<i>Valori orari (in kg) relativi al ciclo di estrazione dell'emicellulosa</i>					
IN		RICIRCOLO		OUT	
totale materiale esploso, DM	5344	portata di ricircolo	91917	fibre lavate, DM	4222
acqua nel materiale esploso	12546	concentrazione emicellulosa in uscita dall'estrattore	108 g/l	contenuto d'acqua fibre lavate	12666
acqua per diluizione e lavaggio fibre	10487			prodotti solubilizzati, DM	1122
				acqua nella soluzione di emicellulosa	10367
				rapporto s/l emicellulosa	0,10

Tabella 3-5 Risultati dell'elaborazione per il ciclo di estrazione dell'emicellulosa

I risultati ottenuti possono essere così sintetizzati:

- fabbisogno netto di acqua/*dry matter input* (L/DM) = 1,96
- fabbisogno netto di acqua / solidi insolubili (L/IS) = 2,48
- concentrazione estratto di emicellulosa (solidi / liquido) = 9,8 %

La composizione delle correnti in uscita dalla fase di estrazione sono riportate nella Tabella 3-6.

<i>Valori orari (in kg) in uscita dal ciclo di estrazione</i>			
ESTRATTO		FIBRE	
Totale	11490	Totale	16888
C₅ (solidi solubili)	640	C₅ (solidi solubili)	122
C₆ (solidi insolubili)	49	C₆ (solidi insolubili)	2339
furfurale	32	furfurale	-
ACIDI (acetico+formico)	45	ACIDI (acetico+formico)	-
HMF	11	HMF	-
lignina + extractives	15	lignina + extractives	1440
inorganics	197	inorganics	321
organic degr. products	134	organic degr. products	-
H₂SO₄	76	H₂SO₄	-
contenuto idrico (%)	90	contenuto idrico (%)	75

Tabella 3-6 Portate e composizioni in uscita dal modulo di estrazione e lavaggio

In base ai risultati sopra esposti e considerando un tempo di residenza del liquido nell'estrattore pari a 30 minuti, è stato dimensionato un unico serbatoio di estrazione, di volume pari a circa 55 m³ con un'altezza pari a 6 m e un diametro di circa 3,5 m. Per esso, è stato quindi scelto un agitatore a lento numero di giri (62 rpm) con una potenza elettrica nominale di 1,1 kW.

Per le pompe (con percentuale ammissibile di solidi sospesi fino a 20%) e le coclee (per fanghi biologici), le potenze necessarie sono state invece ricavate mediante il reperimento di schede tecniche commerciali dei dispositivi compatibili con il presente caso studio, in termini di portate da trattare e condizioni di esercizio da rispettare.

Per il sistema di filtrazione e lavaggio delle fibre è stata invece scelta una tecnologia a filtrazione centrifuga con tre moduli in parallelo (più uno di riserva) per poter trattare l'ingente portata di prodotto in uscita dal serbatoio di estrazione. In base ad essa, è stata dimensionata la taglia e la potenza del singolo modulo di filtrazione. I fabbisogni elettrici per il ciclo di estrazione dell'emicellulosa sono quindi riportati nella Tabella 3-7.

In base alla configurazione impiantistica della sezione di estrazione, alle portate di targa dei dispositivi prescelti e a quelle di progetto, in questo caso si prevede un utilizzo *in continuo* delle apparecchiature (100%) ed una potenza assorbita pari a quella nominale per quasi tutti i dispositivi, essendo stati dimensionati per le effettive portate di progetto (Tabella 3-7).

portata materia prima (kg/h)	17891		
portata acqua di lavaggio (kg/h)	10487		
	Potenza nominale	Coefficiente di utilizzo	Coefficiente di potenza
coclea di alimentazione <i>slurry</i> , kW	11	100	100
pompa acqua, kW	0,6	100	100
agitatore dell'estrattore, kW	1,1	100	48
pompe di ricircolo (x3), kW	9,6	100	100
pompe di estrazione (x 3), kW	9,6	100	100
pompa emicellulosa in uscita, kW	2,2	100	100
lavaggi/filtri/presa (x 3), kW	4,5	100	100
coclea di fuoriuscita fibre, kW	11	100	94
TOT, kW	50		

Tabella 3-7 Fabbisogni elettrici per il modulo di estrazione e lavaggio dell'esplosivo

La temperatura di progetto per la fase di estrazione è fissata a 65 °C. A partire da tale valore, la corrente in uscita dal serbatoio di estrazione si raffredda per effetto dell'immissione dell'acqua fredda (T=25 °C) utilizzata per il lavaggio delle fibre, fino ad una temperatura (calcolata in base alle portate) di circa 61,5 °C.

La corrente di ricircolo ipoteticamente si raffredda ulteriormente per via delle dispersioni termiche distribuite lungo il circuito idraulico, con una temperatura di ritorno al serbatoio stimata all'incirca pari a 55 °C. Nello stesso serbatoio è alimentata la corrente dell'esplosivo che ha una temperatura stimata di 80 °C. Di conseguenza, la temperatura risultante in ingresso al serbatoio della corrente di ricircolo e dello *slurry* è calcolata pari a 59 °C. Per riportare la stessa alla temperatura di progetto (65 °C), considerando nulli gli effetti di dispersione termica del serbatoio, risultano necessari 638 kW termici.

Nell'ipotesi di soddisfare tale fabbisogno con parte del vapore prodotto dal sistema di recupero energetico, utilizzando tutto il vapore prodotto dal motore a combustione interna in condizioni sature a $p=4,5 \text{ bar}_a$ e $T=148 \text{ °C}$, e una parte minoritaria del vapore in uscita dalla turbina a vapore, con $p=14 \text{ bar}_g$ e $T=317 \text{ °C}$), per una portata complessiva di 939 kg/h. La temperatura di ritorno del vapore, sotto forma di acqua calda, è fissata a 90°C.

<i>Termoregolazione del serbatoio di estrazione</i>		
portata acqua di lavaggio	10487	kg/h
entalpia acqua di lavaggio 25 °C	21	kJ/kg
temperatura in uscita dal serbatoio	65	°C
entalpia flusso in uscita dal serbatoio	188	kJ/kg
portata	109807	kg/h
Temperatura di miscelazione	61,5	°C
temperatura flusso ricircolo¹	55	°C
entalpia flusso ricircolo	146	kJ/kg
portata	91920	kg/h
temperatura del <i>feed</i>	80	°C
entalpia del <i>feed</i>	251	kJ/kg
portata del <i>feed</i>	17891	kg/h
temperatura miscelazione	59	°C
fabbisogno termico tank	2296868	kJ/h
entalpia vapore 148°C/90°C, 4,5 barg	2450	kJ/kg
portata vapore 4,5 barg	325	Kg/h
entalpia vapore 317°C/90°C, 14 barg	2637	kJ/kg
portata vapore 14 barg	624	Kg/h

Tabella 3-8 Dati e risultati per il calcolo del calore necessario alla termoregolazione del serbatoio di estrazione

¹ Deriva da un calcolo sommario dell'entalpia del liquido in ricircolo, supponendo una dispersione termica lungo il circuito idraulico del 10% rispetto alla temperatura di miscelazione (61,5 °C).

3.5 Modulo di produzione degli enzimi *in situ*

In questa configurazione di processo si ipotizza di coltivare il microrganismo per la produzione *in situ* di cellulasi (fungo *Tricoderma reesei* o suo migliorato genetico) in un “terreno” contenente come sorgenti carboniose quelle provenienti in parte dalla componente fibrosa della biomassa pretrattata (5% della corrente proveniente dal lavaggio delle fibre) ed in parte della frazione di emicellulosa (30% dell’estratto).

In ipotesi cautelativa, data la composizione particolarmente eterogenea del terreno di coltivazione, e le correnti non ancora detossificate si è stimata un’efficienza del processo biologico del 70% di produzione di enzimi attivi.

Da dati di letteratura, si è considerato che gli zuccheri solubili vengano convertiti per il 47% in nuova massa cellulare e per il 53% nella produzione di enzimi [22]. Gli zuccheri insolubili, invece, vengono tutti convertiti in enzimi. Adottando il valore di efficienza su esposto, si è quindi provveduto ai bilanci di massa, in accordo alle composizioni chimiche per le varie componenti reattive riportate di seguito [22].

Compound Name	Formula	Database Name	Database Alias	Normal State
Glucose	$C_6H_{12}O_6$	GLUCOSE	C6H12O6	Liquid (aqueous).
Xylose	$C_5H_{10}O_5$	XYLOSE	C5H10O5	Liquid (aqueous)
Cellulose	$C_6H_{10}O_5^*$	CELLULOS	C6H10O5	Solid
Xylan	$C_5H_8O_4^*$	XYLAN	C5H8O4	Solid
Lignin	$C_{7.3}H_{13.9}O_{1.3}$	LIGNIN	CXHXOX	Solid
Biomass (cell mass)	$CH_{1.64}N_{0.23}O_{0.39}S_{0.0035}$	BIOMASS	CHXNXOXSX-1	Solid
Cellulase	$CH_{1.57}N_{0.29}O_{0.31}S_{0.007}$	CELLULAS	CHXNXOXSX-2	Solid
Zymo	$CH_{1.8}O_{0.5}N_{0.2}$	ZYMO	CHXOXNX	Solid
Solslds	$CH_{1.48}O_{0.019}S_{0.0013}$	SOLSLDS	CHXOXSX	Liquid (aqueous)
Solunkn	$C_{0.5}HO_{0.5}$	SOLUNKN	CXHOX	Liquid (aqueous)
Gypsum	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	GYP SUM	CaSO4-2H2O	Solid

Tabella 3-9 Formule chimiche per le sostanze organiche oggetto di studio²

Per la crescita degli enzimi è stato poi individuato il corretto terreno di fermentazione, per il quale è prevista l’aggiunta di nutrienti, dell’inoculo e di sostanze anti-schiuma. Le concentrazioni di tali

² Da: R.J. Wooley, V. Putsche (NREL 1996) - *Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components*

sostanze sono state reperite da dati di letteratura [23], per le quali si è risaliti alle quantità in ingresso alla fase di produzione degli enzimi, come riportato di seguito in Tabella 3-10.

<i>Composizione e quantità dei nutrienti nel terreno di crescita</i>		
NH₃	30,04	kg/h
SO₂	2,58	kg/h
estratto di lievito	20,61	kg/h
(NH₄)₂SO₄	6,01	kg/h
KH₂PO₄	8,58	kg/h
MgSO₄ 7H₂O	1,29	kg/h
CaCl₂ 2H₂O	1,71	kg/h
Tween 80	0,86	kg/h
antifoam	4,29	kg/h
inoculum	1,34	kg/h

Tabella 3-10 Composizione del terreno di fermentazione per il microrganismo cellulolitico

Nella Tabella 3-11 sono riportate le condizioni operative del processo di produzione in situ degli enzimi e le rese stimate in base a quanto su esposto sulla stechiometria di conversione.

concentrazione carboidrati totali nel substrato misto usato per la crescita del microrganismo produttore di enzimi	88	g/kg acqua
efficienza del processo biologico nella produzione di enzimi attivi	70	%
zuccheri da cellulosa per la crescita del fungo produttore di enzimi	40	%
zuccheri solubili per la crescita del fungo produttore di enzimi	60	%
massa cellulare del microrganismo produttore di enzimi/zuccheri solubili (stech.)	0.31	g biomassa/g zuccheri
resa di proteine enzimatiche / zuccheri totali	0.33	g proteine/g zuccheri
resa di proteine enzimatiche sul substrato totale (dry)	0.20	g proteine/g dry
substrato (zuccheri) convertito in CO₂	35	%
temperatura di processo³	28	°C

Tabella 3-11 Percentuali e rese adottate per il calcolo della produzione in situ degli enzimi

A partire dalle considerazioni sopra esposte, si riportano di seguito (Tabella 3-12) i flussi in ingresso ed in uscita dalla sezione complessiva di produzione *in situ* degli enzimi.

Per la modellizzazione in esame, si è assunto che gli enzimi prodotti abbiano attività pari a 455 FPU⁴/g di proteine [24], più bassa degli attuali preparati enzimatici commerciali che hanno attività specifiche dell'ordine di 600 FPU/g proteina, tenuto conto delle condizioni non ottimali del terreno

³ Dati NREL (1999)

⁴ Una FPU è la quantità di enzimi che produce 1 micro mole di zuccheri riducenti/minuto durante la reazione di idrolisi della carta da filtro Watman 1.

per la produzione di enzimi. La concentrazione di PFU nel brodo enzimatico su descritto risulta quindi pari a 13 PFU/ml.

	IN		OUT	
	<i>portata</i> (kg/h)	(wt%)	<i>portata</i> (kg/h)	<i>concentrazione</i> (g/l)
corrente di emicellulosa utilizzata per la coltura (tot.)	3447	90		
corrente di emicellulosa utilizzata per la coltura (dry)	337	10		
zuccheri solubili (C ₅) nella corrente di emicellulosa	192	93		
zuccheri insolubili (C ₆) nella corrente di emicellulosa	15	7		
corrente fibrosa utilizzata per la coltura	844	75		
corrente fibrosa utilizzata per la coltura (dry)	211	25		
zuccheri solubili (C ₅) nella corrente fibrosa	6	5		
zuccheri insolubili (C ₆) nella corrente fibrosa	117	95		
substrato totale in ingresso	4291			
substrato totale in ingresso (dry)	548	13		
nutrienti (tot)	77			
zuccheri totali in ingresso	330			
corrente totale in uscita			4369	
enzimi prodotti			109	29
massa cellulare in uscita			45	
cellulosa + fibre in uscita			116	
emicellulosa in uscita			59	
acqua in uscita			3743	
CO ₂ in uscita			117	
inorganici			75	
altre sostanze disciolte			104	

Tabella 3-12 Flussi delle correnti in ingresso e uscita per la produzione *in situ* di cellulasi

Riportando il quantitativo di enzimi prodotti in relazione alla portata di cellulosa da destinare alla fase di idrolisi si evince un rapporto di 22 FPU/g_{cellulosa}, sostanzialmente superiore al valore minimo necessario considerato di 17 FPU/g_{cellulosa}. Tale maggiorazione è necessaria per prevedere l'inevitabile perdita di proteine attive nella successiva fase di filtrazione degli enzimi, descritta al paragrafo successivo.

Considerando la produttività degli enzimi pari a 75 FPU/l h [22] e le correnti necessarie alla loro crescita, il volume totale stimato per il processo biologico risulta pari a circa 660 m³. Ipotizzando un volume utile per la crescita dei microrganismi pari a 85%, il volume complessivo necessario risulta pari a circa 780 m³. Si assume quindi di utilizzare:

- un mixer per le correnti in ingresso del volume di 15 m³ (D=2,5 m, h=3 m, t~3 ore);
- una batteria di 8 reattori areati *fed batch* del volume di 100 m³ ciascuno (D=4 m, h=8 m), più altri 3 reattori identici per le fasi rispettivamente di riempimento, pulizia e scarico della corrente.

Il tempo di residenza del substrato nei singoli reattori biologici (areati) è pari a circa 140 ore. Ogni reattore viene riempito nell'arco di un giorno e subisce un ciclo di scarico e pulizia ogni 160 ore. In questa prima fase di modellazione impiantistica, si è ritenuta trascurabile la fase di preparazione dell'inoculo rispetto a quella di crescita dei microorganismi.

I relativi consumi elettrici sono dovuti alle pompe, alle coclee di trasferimento, agli agitatori e soprattutto agli aeratori dei bioreattori di coltivazione, che si suppone fungano anche da agitatori per il brodo enzimatico. Tali consumi sono stimati, come al solito, dimensionandoli sulla base delle effettive portate e dei fabbisogni di ossigeno (80 mmol/l h O₂) [22].

Si sono trascurati in questa fase i fenomeni di trasferimento di massa e di saturazione dell'ossigeno in fase acquosa, che comportano inevitabilmente un maggior apporto di aria e quindi maggiori consumi elettrici. I valori riportati di seguito vanno quindi considerati come condizione teorica migliorativa del processo.

	potenz a unitari a kW	numero	TOT	Coefficient e di utilizzo	Coefficient e di potenza
reattori e diffusori a disco (4 kgO₂/kWh)	-	-	423	100%	100%
pompe di alimentazione emicellulosa	1,5	1	1,5	100%	100%
coclea alimentazione fibre	1,5	1	1,5	100%	100%
pompe di dosaggio (kW)	0,022	1	0,022	100%	100%
pompe di scarico (kW)	1,5	11	16,5	9%	100%
agitatore mixer	1,5	1	1,5	100%	30%
		Totale	444		
		(kW)			

Tabella 3-13 Potenze elettriche per la produzione in situ di cellulasi

Per quanto riguarda l'energia termica connessa alla fase di produzione degli enzimi, dal ciclo produttivo ipotizzato si evince che in teoria è presente un salto termico da 59 °C (temperatura di uscita delle correnti di emicellulosa e fibre dalla fase di estrazione) a 28 °C, quale temperatura ideale per la produzione degli enzimi. Tuttavia, dato il numero e i volumi dei bioreattori dimensionati per la crescita degli enzimi, e gli elevati tempi di residenza del substrato, non si ritiene che in questo caso sia necessario un circuito di raffreddamento, in quanto le elevate dispersioni termiche agiscono sicuramente sul repentino raffreddamento della miscela.

3.6 Modulo di separazione degli enzimi

A valle della sezione di produzione *in situ* degli enzimi, per agevolare il successivo processo di idrolisi della cellulosa, è prevista una fase di filtrazione a membrana, in maniera da separare le

proteine attive dalle restanti sostanze solide presenti nel brodo enzimatico, principalmente composte da massa cellulare, inorganici, e la restante materia fibrosa non convertita nello stadio precedente.

Le dimensioni degli enzimi sono stimate in un intervallo di 15 – 170 kDa [25], con una dimensione media di riferimento di 90 kDa, corrispondente a circa 0,01 – 0,1 micron. La restante parte solida è invece stimata di dimensioni non inferiori a 1 micron. Di conseguenza, per la loro separazione, si è scelta una tecnologia di microfiltrazione, con successivi stadi di diluizione e ricircolo del permeato per ottenere una migliore efficienza di separazione.

Il sistema dimensionato per la simulazione in esame, in collaborazione con la casa costruttrice, prevede l'utilizzo di 10 moduli filtranti ceramici per una superficie totale installata di circa 250 m².

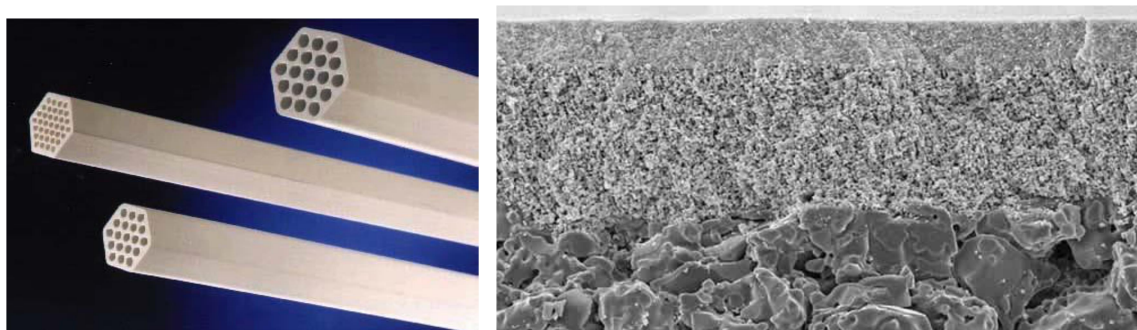


Figura 3-3 Membrane ceramiche per la separazione degli enzimi

Il ciclo di filtrazione impiega circa 20 ore, oltre a circa ulteriori 4 ore per la fase di lavaggio delle membrane e carico/scarico delle correnti. Per poter mantenere l'applicazione in continuo, è stato quindi richiesto un volume di accumulo del brodo enzimatico di 96 m³. Per il corretto funzionamento del filtro, la casa costruttrice indica una portata complessiva di permeato di 10.000 l/h, che, considerato il valore già in ingresso al filtro dell'acqua, determina una corrente aggiuntiva di acqua di 6538 kg/h. Per mezzo della filtrazione a membrana si ottengono dunque due correnti, permeato e ritentato, le cui composizioni sono riportate nella seguente Tabella 3-14.

	<i>permeato</i>	<i>filtrato</i>
enzimi (kg/h)	94	15
emicellulosa C₅ (kg/h)	51	8
acqua (kg/h)	9765	1327
funghi (kg/h)	0	45
fibre + cellulosa (kg/h)	0	116
inorganici (kg/h)	0	75
altre sostanze disciolte (kg/h)	90	14
Totale (kg/h)	10000	1600
contenuto idrico (%)	98	83

Tabella 3-14 Correnti in uscita dal modulo di separazione degli enzimi

In definitiva la corrente di brodo enzimatico da inviare alla fase di idrolisi (permeato) presenta i seguenti valori:

portata enzimi	94	kg/h
concentrazione enzimi	9,6	g/l
concentrazione PFU	4,4	PFU/ml
rapporto enzimi / cellulosa in fase di idrolisi	42	mg/g _C
rapporto PFU / cellulosa in fase di idrolisi	19	PFU/g _C

Tabella 3-15 Concentrazioni enzimi a valle della fase di filtrazione

A valle della fase di filtrazione risulta ancora un rapporto PFU/g di cellulosa pari a 19, quindi superiore al valore minimo consigliato di 17 PFU/g_C.

La corrente di permeato è quindi accumulata in un buffer di uscita ($V = 225 \text{ m}^3$; $D = 6 \text{ m}$; $h = 8 \text{ m}$) per poi essere aggiunta alla cellulosa per la fase di idrolisi, mentre il filtrato viene convogliato ad un secondo modulo di filtrazione PneumaPress[®], molto più spinto, per essere successivamente utilizzato come combustibile in caldaia, sotto forma di *cake* di idrolisi.

I consumi elettrici del filtro sono stati forniti direttamente dalla casa costruttrice, mentre per i dispositivi di carico e scarico delle correnti si è fatto riferimento alle relative schede tecniche. Di seguito sono riportati i valori delle potenze installate, dei coefficienti di utilizzo e delle potenze effettivamente assorbite.

	potenza unitaria	numero	TOT	Coeff. utilizzo	P (%)
pompa di carico acqua (kW)	0,6	1	0,6	8	70
sistema di filtrazione a meambrana (kW)	272	1	272	83	70
convogliatore a coclea per filtrato (kW)	2,2	1	2,2	8	70
pompa di scarico permeato	4,5	1	4,5	8	70
totale (kW)			279		

Tabella 3-16 Potenze elettriche per il modulo di separazione degli enzimi

Per quanto riguarda l'energia termica, il fabbisogno relativo alla fase di separazione degli enzimi è relativo all'acqua di lavaggio delle membrane, indicata dalla casa costruttrice pari a 5000 kg/h. La temperatura di tale corrente è di 70°C, producendo quindi un fabbisogno termico di 291 kW, con un arco temporale corrispondente alle sole operazioni di pulizia, pari quindi a circa 4 ore su un totale di 24 per ogni intero ciclo di filtrazione (17%).

La stessa casa costruttrice suggerisce di utilizzare del vapore saturo a 10 barg ($T=184 \text{ °C}$; $H=2781 \text{ kJ/kg}$) per la produzione dell'acqua calda. In tal caso, la portata di vapore necessario è calcolata pari

a 421 kg/h (considerando una temperatura di ritorno pari a 90 °C). In questo caso, nell'ambito della nostra simulazione, non è possibile ricoprire anche tale fabbisogno di vapore attraverso il sistema di recupero energetico, per cui l'input termico corrispondente è considerato come fabbisogno esterno di energia termica.

<i>Produzione acqua calda lavaggio membrane</i>		
portata acqua di lavaggio	5000	kg/h
Temperatura acqua di lavaggio	70	°C
entalpia acqua di lavaggio	209	kJ/kg
fabbisogno termico	1046363	kJ/h
 Temperatura vapore	 184	 °C
Pressione vapore	10	barg
entalpia vapore 184 °C / 90 °C	2488	kJ/kg
portata vapore	421	kg/h
 ore di lavaggio / ciclo	 4/24	 h

Tabella 3-17 Consumi termici per il lavaggio delle membrane

3.7 Modulo di idrolisi enzimatica

Una volta lavate e parzialmente filtrate, le fibre provenienti dal modulo di estrazione dell'emicellulosa, e non destinate alla produzione di enzimi, vengono mantenute in un buffer coibentato, e in seguito inviate ai reattori di idrolisi, per i quali, in fase di progettazione, dovrà essere considerata una unità in più per ogni singola fase, in maniera da consentire agevolmente le fasi di lavaggio e sterilizzazione dei reattori, senza l'interruzione del processo.

Lo schema di idrolisi adottato prevede due fasi distinte: una di *liquefazione*, condotta a carichi meccanici sostenuti (agitazione 200 rpm) ed elevata temperatura (50°C) per qualche ora, ed una di *completamento* successiva, a condizioni più blande (100 rpm) e tempo di permanenza maggiore (48 h). Questo permette di liquefare abbastanza rapidamente una certa quantità di biomassa, sottoponendola complessivamente all'azione delle proteine per un tempo sufficientemente elevato per garantire buoni rendimenti di glucosio. I parametri di questa fase sono riassunti nella Tabella 3-18.

<i>Liquefazione</i>	
velocità di agitazione	200 rpm
tempo di permanenza	5 h
temperatura	50°C
<i>Completamento</i>	
velocità di agitazione	100 rpm
tempo di permanenza	48 h
temperatura	45°C
apporto di enzimi	19 FPU/ g zuccheri

Tabella 3-18 Parametri di processo per l'idrolisi pluri-stadio

Il rapporto solido/liquido ottimale per il processo di idrolisi è comunemente stimato uguale a 0,2, per cui, nelle applicazioni convenzionali, si adopera un'operazione di diluizione del substrato per raggiungere tale valore. Nel caso in esame, data la già iniziale diluizione del brodo enzimatico in fase di microfiltrazione (permeato), il suddetto rapporto risulta pari a 0,16, per cui non si prevede alcuna ulteriore diluizione delle correnti in ingresso. Queste ultime sono dettagliate nella seguente Tabella 3-19.

	(kg/h)	Dry %
Portata totale	26044	
Portata totale dry	4246	
acqua	21798	
<i>enzymes</i>	94	2,2
<i>C₅</i>	167	3,9
<i>C₆</i>	2222	52,3
<i>lignin + extractives</i>	1368	32,2
<i>inorganics</i>	305	7,2
<i>others dissolved</i>	90	2,1

Tabella 3-19 Correnti in ingresso alla fase di idrolisi

La fase di idrolisi permette sostanzialmente di convertire per via enzimatica la cellulosa (*C₆*) in glucosio. Tuttavia si suppone che in questa fase anche le restanti quantità di emicellulosa ancora presenti nel substrato siano trasformate in zuccheri pentosi (xilano e xilosio). Per la configurazione di processo prevista, e in base alle condizioni di esercizio su elencate, si stima un'efficienza di conversione per entrambe le tipologie di carboidrati del 80%. Pertanto, la composizione della corrente in uscita dalla fase di idrolisi è riportata nella seguente Tabella 3-20

<i>Valori orari (in kg) in uscita dalla fase di idrolisi</i>			
totale	26044	% umida	% secca
emicellulosa C5	34	0,1	0,8
cellulosa C6	444	1,7	10,5
glucosio	1975	7,6	46,5
zuccheri pentosi	152	0,6	3,6
residui organici	1246	4,8	29,3
solidi inorganici	305	1,2	7,2
acqua	21798	83,7	
altre sostanze disciolte	90	0,3	2,1

Tabella 3-20 Portata e composizione in uscita dalla fase di idrolisi enzimatica

A partire dai dati riportati in tabella 3.18, per la sola fase di liquefazione è previsto un volume utile complessivo di reazione pari a 130 m³, corrispondente ad un tempo di residenza di 5 ore. Considerando un grado di riempimento dei reattori pari a 80%, si è quindi previsto l'utilizzo di due reattori del volume ciascuno di circa 80 m³ (D = 4m e h = 6,5 m). Entrambi i reattori sono dotati di agitazione meccanica ad alta velocità (200 rpm), e sono mantenuti ad una temperatura di 50 °C (Tabella 3-21). Sarà inoltre presente un ulteriore reattore identico ai precedenti come riserva per le fasi di pulizia e di sterilizzazione.

Per la fase di completamento è necessario un volume totale di reazione di 1250 m³ (tempo di residenza di 48 ore), con temperatura di 45 °C. Considerato un grado di riempimento dei reattori del 80%, è quindi previsto l'utilizzo di 4 reattori del volume di circa 400 m³ ciascuno (D = 6,5 m; h = 12 m), più ulteriori due serbatoi di riserva.

Data la temperatura di ingresso della corrente di fibre (59°C), e la corrente di enzimi supposta a 25°C, la temperatura di miscelazione in ingresso alla fase di idrolisi risulta di 46 °C. Per riportare la stessa alla temperatura di processo (50 °C), sono quindi necessari 122 kW termici (a meno delle dispersioni termiche).

In questo caso si suppone di adoperare il circuito di acqua calda ottenuto dal raffreddamento del motore endotermico presente nella sezione di recupero energetico, con temperatura di mandata di 70 °C e con una portata necessaria corrispondente di 5262 kg/h. Di seguito si riportano i dati per la termoregolazione dei reattori di liquefazione (Tabella 3-21).

<i>Termoregolazione serbatoi di liquefazione</i>		
portata fibre	16044	kg/h
temperatura fibre	59	°C
entalpia fibre	163	kJ/kg
portata brodo enzimatico	10000	Kg/h
Temperatura brodo enzimatico	25	°C
entalpia brodo enzimatico	21	kJ/kg
temperatura di miscelazione	46	°C
temperatura di processo	50	°C
fabbisogno termico	440366	kJ/h
temperatura mandata acqua	70	°C
temperatura ritorno acqua	50	°C
entalpia acqua	84	kJ/kg
portata acqua	5262	Kg/h

Tabella 3-21 Fabbisogni termici per la termoregolazione dei reattori di liquefazione

Al passare dalla fase di liquefazione a quella di completamento, la temperatura di processo si abbassa da 50 °C a 45 °C. Di conseguenza è possibile stimare un recupero termico derivante dal raffreddamento delle correnti, riscaldando dell'acqua per le utenze ausiliarie da 20 °C a 40 °C, per una portata di 6511 kg/h. Di seguito i dati relativi a tale operazione (Tabella 3-22).

<i>Raffreddamento serbatoi di completamento</i>		
portata in ingresso	26044	kg/h
temperatura in ingresso	50	°C
entalpia in ingresso	125	kJ/kg
temperatura di esercizio	45	°C
recupero termico	544271	kJ/h
temperatura mandata acqua di raffr.	40	°C
temperatura ritorno acqua	20	°C
entalpia acqua	84	kJ/kg
portata acqua	6511	Kg/h

Tabella 3-22 Fabbisogni termici per il raffreddamento dei reattori di completamento

I consumi elettrici relativi alla fase di idrolisi sono principalmente dovuti agli agitatori, i quali sono stati dimensionati in base alla velocità di rotazione necessaria per le rispettive fasi e ai volumi da movimentare. La potenza è stata infatti stimata a partire da modelli commerciali, dei quali si sono individuati quelli eroganti un momento torcente superiore o uguale a quello indicativamente calcolato per i reattori in esame (in accordo con le indicazioni della casa costruttrice). I dispositivi di carico e

scarico delle correnti sono stati invece dimensionati in base alle portate da trattare. Di seguito si riportano le potenze elettriche complessive per la fase di idrolisi, con le stime dei coefficienti di utilizzo e di potenza.

	<i>quantità</i>	<i>potenza unitaria (kW)</i>	<i>potenza totale (kW)</i>	<i>Coefficiente di Utilizzo (%)</i>	<i>Coefficiente di Potenza (%)</i>
pompa alimentazione enzimi dal buffer	1	1,5	1,5	100	100
coclea alimentazione fibre dal buffer	1	11	11	100	100
agitatori liquefazione (200 rpm)	3	5,5	16,5	67	66
pompe scarico liquefazione	3	1,5	4,5	67	100
agitatori completamento (100 rpm)	6	15	90	67	75
pompe di scarico completamento	6	1,5	9	67	100
Potenza installata totale			133		

Tabella 3-23 Calcolo dei fabbisogni elettrici per la fase di idrolisi

3.8 Modulo di separazione del residuo solido

Quando buona parte della cellulosa è stata liquefatta e trasformata in glucosio solubile, nel *medium* di idrolisi resta in sospensione solida quella parte del substrato non attaccabile dagli enzimi, composta essenzialmente da lignina, residui organici, e parte della cellulosa ancora legata alle fibre. Tali sostanze, non più fermentabili, possono essere usate come combustibile, dato il loro elevato potere calorifico.

Nella maggior parte degli schemi di processo sperimentali proposti per la produzione del bio-etanolo, la lignina rimane nella *corrente di scarto della distillazione (stillage)* [26, 27, 28, 29]. In questo studio si è invece immaginato di recuperare la lignina subito dopo la fase di idrolisi, e di adoperarla come combustibile per il recupero energetico insieme alla massa cellulare del fungo *Trichoderma Reesei* e ai residui organici derivanti dalla fase di microfiltrazione a valle della sezione di produzione di enzimi.

La separazione di solidi da correnti liquide è un processo ricorrente in moltissime realtà industriali, per le quali sono oggi disponibili numerose e diverse tecnologie di consolidata maturità. Acquisita però in questa applicazione *un'importanza critica, dipendendo direttamente da essa sia la quantità di zuccheri che possono essere utilizzati per successive fermentazioni, previa concentrazione e purificazione, sia l'umidità del combustibile da bruciare in caldaia*. Per ottenere il maggior livello di efficienza di separazione, è stata quindi scelta per questa simulazione una tecnologia relativamente nuova, basata sulla filtrazione ad aria compressa.

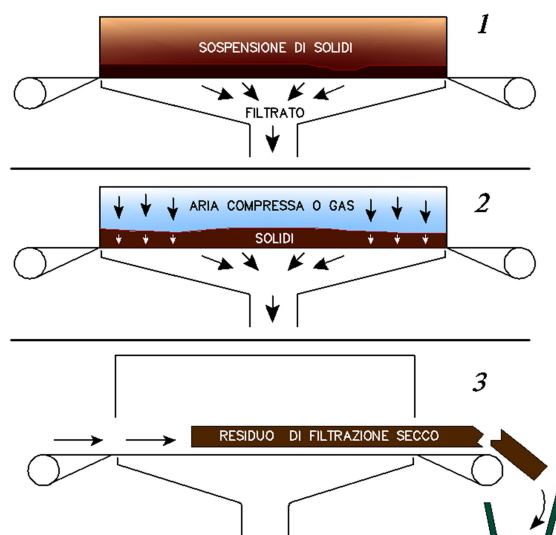


Figura 3-4 Ciclo di funzionamento PneumaPress®

Tale tecnologia, brevettata dalla statunitense PneumaPress® (www.pneumapress.com) e in seguito commercializzata dalla casa FLSmidth Inc., consiste in un sistema operante batch-wise (sebbene l'intero ciclo di filtrazione sia dell'ordine di 5 minuti), suddiviso in quattro maggiori steps (Figura 3-4):

- **alimentazione e filtrazione:** si forma una “camera” chiusa che ha per base un nastro filtrante; lo *shurry* viene pompato nella camera ed il filtrato comincia a defluire per gravità;
- **strizzaggio:** aria compressa entra dall'alto della camera e “schiaccia” sul nastro il materiale, spingendo meccanicamente via il liquido attraverso il filtro, oltre a produrre l'essiccazione del solido (possono essere usati anche gas diversi dall'aria);
- **scarico:** la camera di filtrazione si solleva ed il cake viene scaricato;
- **lavaggio:** ad ogni ciclo è previsto il lavaggio del nastro filtrante.

Il filtro di tecnologia PneumaPress® adottato nella presente simulazione è stato preliminarmente dimensionato in stretta collaborazione con i tecnici della casa FLSmidth. Per una più appropriata progettazione è richiesta un'operazione di prova sulle effettive correnti da trattare.

Il sistema è dotato di serbatoi di raccolta sia per la corrente di alimentazione che di scarico, oltre che per l'acqua di lavaggio. Non si prevedono quindi ulteriori buffer. I tempi e le pressioni di esercizio per la varie fasi del processo sono riportati nella seguente Tabella 3-24.

CYCLE TIMES:	Time, min	Pressure, bar
Fill	0,4	6,2
Deliquor	0,6	8,6
Washing	0,3	8,6
Air Drying	3,0	8,6
 Mechanical Time	 1,0	
Total Cycle Time	5,3	

Tabella 3-24 Tempi e pressioni di esercizio relativi ad un ciclo di filtrazione PneumaPress®

I principali componenti del sistema sono:

- pompa di alimentazione
- sistema di filtraggio meccanico
- compressore aria
- pompa del filtrato
- pompa del ritentato (cake)
- pompa di lavaggio

In base al loro esercizio, si stima di poter ottenere un *cake* ritentato con contenuto di umidità del 40%⁵, come si evince dalla seguente tabella dei flussi in entrata e uscita dal dispositivo.

	IN			OUT					
	kg/h	wet %	dry %	kg/h	filtrate wet %	dry %	kg/h	cake wet %	dry %
total flow	27644			23.830			3.813		
dry matter	4519	16		2.097	8,8		2422		
solids		8,3					2.288	60	
C₅	42	0,2	0,9				42		1,7
C₆	444	1,6	10,1				444		18,4
glucose	1975	7,1	44,7	1.856		88,5	119		4,9
xylan	152	0,6	3,4	143		6,8	9		0,4
organic residues	1362	4,9	30,9				1.362		56,2
inorganics	380	1,4	8,6				380		15,7
water	23125	83,7		21.734	91,2		1.391		
others dissolved	104	0,4		98		4,7	6		0,26
fungus	45	0,2	1,0				45		1,8
enzymes	15	0,1	0,3				15		0,62

Tabella 3-25 Flussi in entrata e in uscita dal sistema di filtrazione PneumaPress®

⁵ Dato difforme da quanto riportato in scheda tecnica allegata, in quanto derivante da ulteriori e successive elaborazioni condotte con la casa costruttrice

Le potenze elettriche installate per i vari componenti del sistema di filtrazione sono state fornite dalla casa costruttrice. In base ai tempi relativi di ciascuna fase per il singolo ciclo di filtrazione (Tabella 3-24), sono stati calcolati i coefficienti di utilizzo per ogni componente. Infine i coefficienti di potenza sono stati calcolati dal rapporto tra le portate di targa delle apparecchiature in esame e i valori di progetto. Di seguito (Tabella 3-26) sono riportati tali parametri, oltre ai fabbisogni di aria e acqua (di lavaggio), anch'essi con i rispettivi coefficienti di utilizzo.

	potenza installata (kW)	coefficiente di utilizzo (%)	coefficiente di potenza (%)
filtro a pressione (sistema idraulico) (kW)	75	19	100
pompa di alimentazione (kW)	90	8	84
compressore (kW)	130	57	52
pompa di lavaggio nastri (kW)	37	6	69
pompa di estrazione cake (kW)	132	6	69
pompa del filtrato (kW)	11	11	100
coclea scarico cake	2,2	100	100
TOT (kW)	477		
aria compressa (m³/min)	20,4	57	
acqua di lavaggio (kg/h)	473	6	

Tabella 3-26 Dettaglio dei fabbisogni di elettricità, aria compressa e acqua per il sistema di filtrazione PneumaPress⁶

3.9 Modulo di concentrazione e detossificazione

Nella presente simulazione è prevista la concentrazione simultanea della soluzione zuccherina in uscita dalla sezione di idrolisi e della corrente di emicellulosa estratta, al fine della successiva fermentazione a butandiolo (BDO). Tale processo risulta utile anche per rimuovere nel contempo una buona parte delle sostanze volatili inibitrici della stessa fermentazione. La concentrazione richiesta in questo caso è di 600 g/l di zuccheri (intesa come rapporto tra contenuto totale di zuccheri e contenuto di acqua), corrispondente a 37,5 gradi Bx. La concentrazione complessiva di zuccheri di partenza è invece pari a 86 g/l, pari a 7,8 gradi Bx.

La soluzione tecnica ottimizzata per l'ottenimento dei su indicati obiettivi, insieme alla minimizzazione dei consumi energetici, risulta essere un evaporatore a film cadente a cinque stadi, la cui configurazione e le condizioni di esercizio sono state definite in collaborazione con la casa costruttrice.

Oltre ai cinque effetti necessari per l'evaporazione dell'acqua e delle sostanze volatili, il sistema comprende:

- gruppo di alimentazione dell'acqua;
- gruppo vapore;
- sistema di recupero delle condense;

⁶ Dati leggermente difforni da quanto riportato in scheda tecnica allegata, in quanto derivanti da ulteriori e successive elaborazioni di progetto condotte con la casa costruttrice

- sistema di pulizia automatico CIP;
- componenti generali.

I dati tecnici dell'evaporatore sono riportati nella seguente Tabella 3-27.

acqua evaporata	: 25.000 l/h
prodotto in entrata a 20°C E 8,2° Bx	: 31.990 Kg/h
prodotto in uscita a 46°C E 37,5° Bx	: 6.990 Kg/h
consumo vapore a 10 bar (rel) x evaporazione	: 3.700 Kg/h~
consumo vapore a 10 bar (rel)x preriscald.prodotto	: 900 Kg/h~
acqua di torre in circolo a 28-36°C	: 250 m3/h
acqua 15/20°C 3 bar per pompa vuoto e flussaggi	: 2,5 m3/h
potenzialita' torre evaporativa consigliata	: 2.000.000 Kcal/h
consumo aria strumentale	: 6.000 NI/h
potenza somma targa motori	: 90 Kw

Tabella 3-27 Dati tecnici del modulo di concentrazione forniti dalla casa costruttrice



Figura 3-5 Foto indicativa del modulo di concentrazione degli zuccheri

E 'inoltre richiesto l'utilizzo di una torre di raffreddamento evaporativa dell'acqua da 2.000.000 kcal/h e un gruppo compressore dell'aria da almeno 6 m³/h.

Le temperature di esercizio e le relative pressioni di saturazione dei singoli effetti sono invece riportate nella seguente Tabella 3-28.

Stadio I	Stadio II	Stadio III	Stadio IV	Stadio V
95 °C	85 °C	73 °C	60 °C	46 °C
0,85 bar	0,58 bar	0,35 bar	0,20 bar	0,125 bar

Tabella 3-28 Temperature di esercizio per gli stadi di concentrazione

Il vapore in ingresso ha invece una pressione relativa di 10 barg, a cui corrisponde una temperatura di saturazione di 184 °C. Come si evince dalla tabella 3.27, la portata complessiva e necessaria di vapore è pari a 4600 kg/h, pari ad un apporto termico di circa 3,5 MW.

Nella configurazione impiantistica dell'impianto è previsto che tale portata di vapore sia prodotta come corrente in contropressione in uscita dalla turbina utilizzata per il recupero di energia elettrica e termica. Di seguito si riportano quindi le potenze installate necessarie per l'intera sezione di concentrazione (Tabella 3-29).

	quantità	Potenza unitaria (kW)	Potenza totale (kW)	Coefficiente di Utilizzo (%)	Coefficiente di Potenza (%)
Modulo di concentrazione	1	90	90	100	100
Torre di raffreddamento	2	11	22	100	100
Compressore aria (6 m³/h)	1	4	4	100	100
Potenza installata totale			116		

Tabella 3-29 Potenze elettriche per la sezione di concentrazione

Come riportato in precedenza, il modulo di concentrazione svolge anche la funzione di depurare la soluzione zuccherina concentrata dalle sostanze inibitrici per i successivi processi di fermentazione. Le percentuali delle sostanze presenti nell'iniziale corrente di zuccheri che vengono rimosse insieme all'acqua sono riportate nella seguente Tabella 3-30 e sono state ricavate dai dati di progetto del NREL [26] e dai dati interni ENEA, relativi alla campagne sperimentali sull'impianto STELE.

% di acido acetico nel condensato	51
% di acido formico nel condensato	51
% di acido solforico nel condensato	100
% di furfurale nel condensato	99
% di 5HMF nel condensato	99
% di inorganici nel condensato	1
% di solidi solubili finiti nel condensato	0
% di prodotti di degradazione	0
% di lignina + estrattivi	0

Tabella 3-30 Percentuali di composti volatili allontanati insieme all'acqua durante l'evaporazione

In base a tali indicazioni e alle specifiche del modulo di concentrazione in definitiva si ottengono le correnti in uscita come riportate nella seguente Tabella 3-31

	IN			OUT	
	emicellulosa estratta	idrolizzato di lignina	totale	concentrato di zuccheri	condensato da evaporazione
massa totale	8043	23830	31873	6.927	24.947
% acqua	90	90	91		
dry matter	839	2097	2935	2792	144
acqua	7204	21734	28938	4.136	24802
sostanze disciolte	209	98	306		
prodotti di degradazione		94	46	140	0
furfurale		22	11	0,3	33
acido acetico / formico		32	15	23	24
5HMF		8	4	0,1	11
H ₂ SO ₄		53	21	0	75
lignina + estrattivi sol.	11	-	11	11	0
inorganici	138	-	138	137	1
glucosio	34	1856	1890	1890	-
xilano	448	143	591	591	-
TOT zuccheri				2481	
Conc. zuccheri (g/l)			86	600	

Tabella 3-31 Correnti in ingresso e in uscita dal modulo di concentrazione (kg/h)

Dai dati su riportati si evince quindi una produzione complessiva di zuccheri di seconda generazione pari a 2481 kg/h, corrispondente a 19895 t/anno (8016 ore/anno). Lo sciroppo contenente tale quantità di zuccheri ha una portata complessiva di 6927 kg/h, corrispondente a 55538 t/anno.

Il condensato in uscita dal modulo di concentrazione ha una portata complessiva di 24947 kg/h ed è convogliato alla sezione di trattamento dei reflui, per il recupero dell'acqua di processo e per la produzione di biogas utile al recupero energetico.

3.10 Modulo di trattamento degli scarti liquidi

Assumendo, per semplicità di trattazione, che l'acqua usata nei lavaggi dell'impianto e tutte le altre acque non di processo possano essere convogliate negli scarichi civili senza essere trattate *in situ*, le correnti acquose di scarto che necessitano di trattamento sono essenzialmente:

- il *top-stream* (condensato) del concentratore delle correnti di emicellulosa e cellulosa idrolizzata;
- gli "sfiati" di vapore dal reattore di *steam-explosion*, ricchi di sostanze volatili, in cui finiscono gran parte dei prodotti di degradazione della lignina, acido acetico e furfurale, il cui valore commerciale però non varrebbe l'aumento di complessità e costo derivante da un'ulteriore sezione di distillazione e recupero.

Tali correnti subiscono nella presente simulazione un doppio processo biologico, costituito in serie da una fase di digestione anaerobica e una di digestione aerobica, in base a quanto suggerito per un simile processo di produzione di bioetanolo da scarti di biomassa [22]. Tali trattamenti producono una forte riduzione del COD (*fabbisogno di ossigeno chimico*) presente nelle correnti di scarto, con una efficienza di rimozione riportata nello stesso riferimento bibliografico pari al 90% per entrambe le fasi.

Per il calcolo del COD in ingresso sono stati utilizzati i fattori di conversione riportati nella Tabella 3.32, ricavati per tutte le sostanze degradabili presenti nel substrato di alimentazione attraverso le stechiometrie di ossidazione o riportati da Merrick & Company, 1998.

<i>Fattori COD (kg/kg)</i>	
furfurale	1,67
acido acetico	1,07
acido formico	0,35
5HMF	1,67
lignina + estrattivi	2,65
zuccheri C₆	1,07
zuccheri C₅	1,07
cellule lieviti	1,68
estratto di lievito	1,70
residuo proteico	1,75

Tabella 3-32 Coefficienti utilizzati per il calcolo del COD

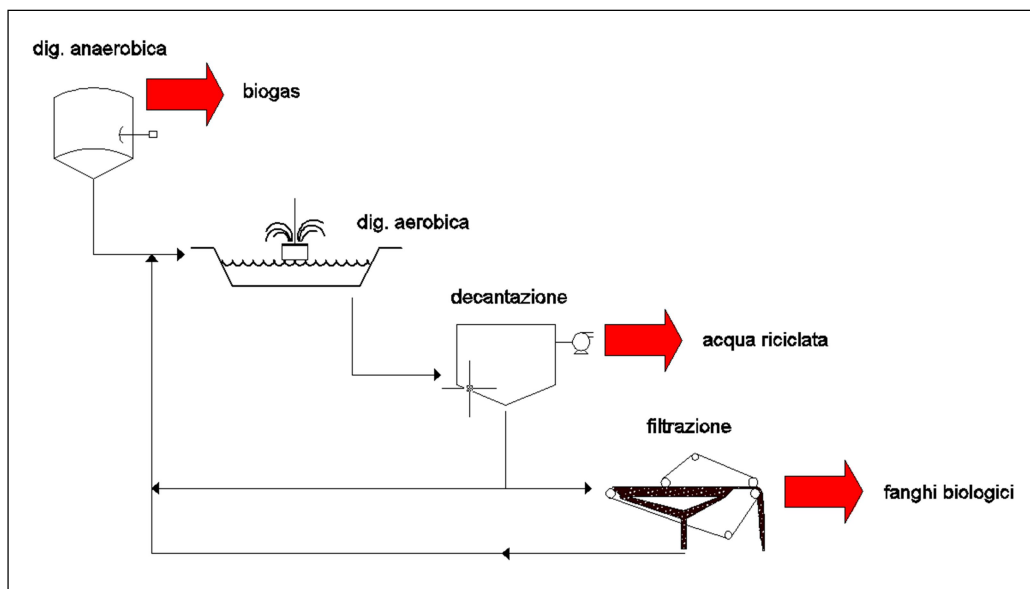


Figura 3-6 Trattamento anaerobico-aerobico dei reflui di processo (esclusa decantazione)

Le precitate assunzioni si basano tuttavia solo su considerazioni di tipo teorico e su dati di letteratura. Per una più attenta valutazione dei processi, risulterebbe necessaria una verifica sperimentale dell'effettiva degradabilità dei substrati. Data l'applicazione in esame e la biomassa di partenza relativamente nuove, soprattutto per la fase anaerobica e la corrispondente resa in biogas (vedi seguito), sarebbe sicuramente utile verificare che le condizioni di lavoro prescelte e soprattutto la composizione del substrato (pH, temperature, presenza di sostanze inibitrici, carichi massimi accettabili, concentrazioni limite, processi competitivi, etc.) siano effettivamente compatibili con la configurazione impiantistica prescelta.

Di seguito sono comunque riportati i flussi in ingresso con i relativi valori di COD, espressi come portate e come concentrazioni (Tabella 3-33).

<i>Flusso</i>	<i>Volatili Steam-Explosion</i>	<i>Condensa evaporatore</i>	<i>Mix</i>
<i>temperatura iniziale (°C)</i>	80	46	52
<i>portata totale (kg/h)</i>	1272	24947	26219
frazione acqua	0,20	0,99	0,96
dry matter	1018	144	1162
acqua	254	24802	25056
furfurale	143	33	176
acido acetico / formico	51	24	75
prodotti di degradazione organici	825	-	825
5HMF	-	11	11
H₂SO₄	-	75	75
inorganici	-	1	1
glucosio	-	-	-
xilano	-	-	-
COD concentrazione (g/l)			15
COD portata (kg/h)	293	90	383

Tabella 3-33 Composizione percentuale delle correnti liquide in ingresso al modulo di trattamento dei reflui

La corrente in ingresso sono dapprima raccolte in un *equalization basin* (mixer) che consente la loro omogeneizzazione e un'alimentazione continua al processo di digestione anaerobica. Tale serbatoio è mantenuto in agitazione a basso numero di giri (44 rpm), ed è stato dimensionato per un tempo di residenza di 2 ore (D = 3m; L = 8m in orizzontale).

Dalle temperature in ingresso, da semplici bilanci entalpici risulta una temperatura di miscelazione di circa 52 °C (Tabella 3-33), superiore quindi alla temperatura di degradazione biologica (35 °C, supposto il processo in mesofilia). Risulta quindi necessario un intervento di raffreddamento della corrente, che si suppone di poter effettuare con un circuito idraulico esterno e che produce, a parte le inevitabili dispersioni termiche, i dati di processo riportati in Tabella 3-34.

	portata (kg/h)	temp. (°C)	entalpia (kJ/kg, from 0 °C)
volatili steam-explosion	1272	80	335
condensa di scarto evaporatore	24947	46	210
inlet mix	26219	52	216
condizioni richieste	26219	35,0	146
delta_T caldo		17	
calore da drenare		kW	512
acqua raffreddamento richiesta	17620	20	84
ritorno acqua	17620	45	188

Tabella 3-34 Valori relativi al raffreddamento delle correnti liquide prima dell'ingresso al sistema di trattamento biologico

La prima fase di digestione anaerobica avviene in un unico digestore, all'interno del quale il substrato viene mantenuto in agitazione mediante tre agitatori a 62 rpm.

Da letteratura (Merrick & Company, 1998), è prevista una velocità di degradazione microbica di 12 g/l d per rimuovere il 90% del COD in ingresso. Pertanto, dai dati di concentrazione e portata del COD indicati in Tabella 3-33, risulta un tempo di residenza del substrato pari a circa 28 ore, e un volume utile di circa 720 m³. Considerando un grado di riempimento del digestore pari a 70%, il volume effettivo dello stesso è 1030 m³ (D = 15m; H = 6m).

Non risulta necessario aggiungere sostanze nutrienti per favorire l'attività dei microrganismi anaerobici: il flusso da trattare infatti è già ricco di acido fosforico, urea ed altri composti, derivanti dalla coltivazione dei funghi cellulolitici e dei lieviti.

La concentrazione di COD in uscita dal digestore anaerobico risulta di 1,5 g/l (~38 kg/h). Il rapporto tra la produzione di metano e il COD rimosso è indicato dagli stessi riferimenti bibliografici su citati pari a 0,229 kg/kg_{COD}, con una produzione equivalente di biogas pari a 223 kg/h, (percentuale in volume sul secco di 60% metano e 40% CO₂).

La restante materia organica e/o solida è supposta convertirsi completamente in massa cellulare (fango biologico), per una produzione di 939 kg/h.

Il biogas prodotto è convogliato alla linea di purificazione e alla sezione di recupero energetico, mentre la corrente totale di substrato (fanghi + acqua) è trasferita alla laguna biologica di degradazione aerobica.

Quest'ultima è costituita da n.3 vasche quadrate, ciascuna del volume di 650 m³ (L = 10m; H = 6,5 m) dotata di aeratori e agitatori. Anche in questo caso si suppone un'efficienza di riduzione del COD del 90%, con il 30% della materia organica convertita che, secondo il modello, contribuisce alla crescita della massa cellulare dei microrganismi, formando *aerobic sludge*, "fango biologico" (11,5 kg/h). Quest'ultimo va ad aggiungersi al fango prodotto nella fase anaerobica e alle sostanze insolubili o non digerite presenti nella corrente di alimentazione, producendo complessivamente una corrente di fango pari a 950 kg/h dry. Il restante 60% della conversione aerobica di materia organica dà luogo alla produzione di CO₂, per una portata di 23 kg/h. La concentrazione di COD nel substrato passa da 1,5 g/l a 0,15 g/l, con un contenuto residuo di 3,8 kg/h. Per tale degradazione (COD rimosso = 34,5 kg/h) è stimato un tempo di ritenzione di 60 ore, con un tasso di riduzione del COD pari a 0,55 g/l d (Merrick & Company, 1998). Da ciò ne deriva un volume utile di conversione biologica pari a 1560 m³, il quale, considerato un grado di riempimento del 80%, è ottenuto mediante le tre vasche citate in precedenza. I parametri numerici relativi alle fasi di digestione anaerobica e aerobica sono sinteticamente riportati nella seguente Tabella 3-35.

	COD in ingresso (g/l)	% COD abbattuta	COD in uscita (g/l)	massa cellulare formata (g/g _{COD} rimosso)	CH ₄ prodotto (g/g _{COD} rimosso)	CO ₂ prodotto (g/g _{COD} rimosso)	conversione rate (g _{COD} / litro giorno)	conversione tempo (h)
digestione anaerobica	15,3	90	1,5	2,72	0,229	0,420	12	28
digestione aerobica	1,5	90	0,15	0,33	-	0,67	0,55	60

Tabella 3-35 Dati di processo relativi alle fasi di trattamento biologico dei reflui (i valori numerici sono tratti da Merrick & Company, 1998)

A valle della digestione aerobica, il liquido è solitamente pompato in un bacino di decantazione, nel quale si separano per gravità i fanghi insolubili, rimossi dal fondo, e l'acqua che viene generalmente recuperata a stramazzo. Tale operazione, pur non riducendo sostanzialmente il contenuto di umidità dei fanghi, contribuisce a ridurre il volume da disidratare in seguito, attraverso i processi meccanici di filtrazione. In questo caso, dato il già alto contenuto di solidi nel liquido da trattare (4% rispetto agli usuali valori di 0,5% – 1,5% per i fanghi da depurazione), si ritiene di poter eliminare tale processo, passando direttamente alla fase di disidratazione meccanica dei fanghi.

Tale scelta impiantistica è avvalorata dalla disponibilità di un nuovo sistema di filtrazione meccanica, il quale è dotato esso stesso di un primo stadio di addensamento dei fanghi, seguito dalla vera e propria fase di filtrazione (Figura 3.7). In questo caso, un ulteriore e preliminare fase di decantazione statica dei fanghi potrebbe addirittura risultare sfavorevole per il normale funzionamento della macchina, in quanto questa si ritroverebbe a lavorare con contenuti iniziali di solidi superiori a quelli usuali per il suo corretto esercizio (0,5% – 3%).

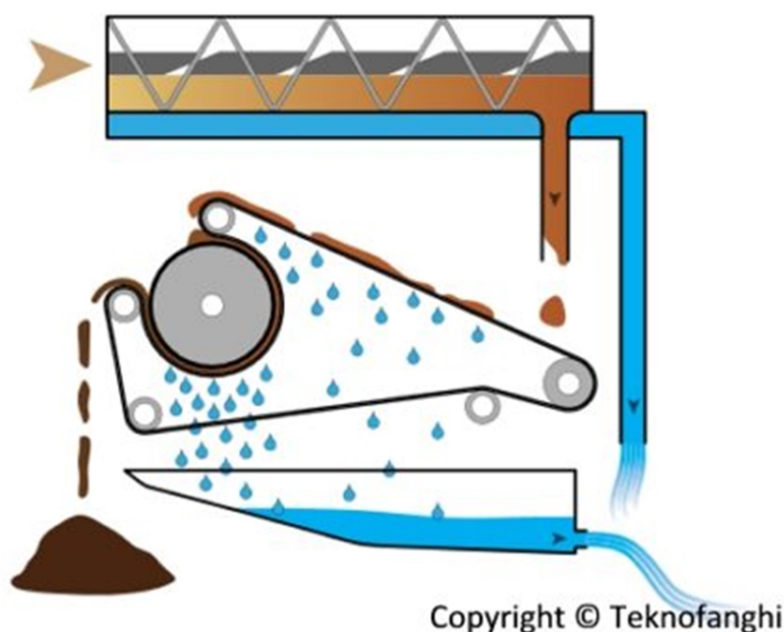


Figura 3-7 Schema funzionale del sistema di filtrazione meccanica dei fanghi biologici

Il nuovo sistema di filtrazione dei fanghi è stato quindi dimensionato in collaborazione con la casa costruttrice, in funzione delle portate effettive in uscita dalla fase di digestione aerobica (Tabella 3.36). La stessa casa costruttrice indica efficienze di ritenzione dei solidi per le fasi di addensamento e filtrazione rispettivamente pari a 98% e 96%, con particelle di dimensioni superiori a 0,34 mm.

Il modulo di filtrazione è principalmente costituito da (vedi inoltre scheda tecnica allegata):

- due tamburi pre-addensatori a coclea, ($d = 600$ mm, $l = 2000$ mm) rivestiti con tessuto filtrante in fibra di poliestere rinforzato, e dotati di motoriduttori per una velocità di rotazione variabile da 5 a 25 rpm;
- un telo filtrante ad anello chiuso, realizzato con fibra di poliestere rinforzata e resistente all'allungamento, dotato di speciale cucitura antistrappo, larghezza 2.000 mm, con velocità di avanzamento variabile tra 1 e 5 m/min (0,5 – 2,5 rpm);
- un cilindro forato di pressatura finale diametro 600 mm, larghezza 2.000 mm, realizzato in AISI 304L, rivestito con telo filtrante in fibra di poliestere, montato su supporti dotati di speciali cuscinetti orientabili a triplo labbro di protezione;
- un gruppo di contenimento e distribuzione fango realizzato in AISI 304L, composto da tre sponde di contenimento con guarnizione in gomma, tre deflettori-pressatori regolabili, due pettini frangifango con aste di solcatura in nylon;
- sistema ad aria compressa per attuazione valvole, tensione e allineamento telo mediante pistoni pneumatici (consumo aria = $0,1 \text{ m}^3/\text{h}$ a $p = 7$ bar);
- sistema di lavaggio dei tamburi pre-addensatori e dei teli di filtrazione, con pompe azionate manualmente e/o automaticamente, e una serie di ugelli con getto a lama piatta in numero pari a 96.

Il lavaggio dell'intero sistema avviene ad ogni fermo macchina per un periodo di 20 minuti, con una portata di $13,8 \text{ m}^3/\text{h}$ (al momento si esclude tale portata dal computo del consumo di acqua, in quanto non si hanno a disposizione sufficienti indicazioni in merito agli usuali tempi di fermo macchina). I teli filtranti sono invece regolarmente lavati durante lo stesso esercizio della macchina (in seguito al rilascio del fango) con acqua di ricircolo, per una portata di $10,8 \text{ m}^3/\text{h}$ e una concentrazione massima accettabile di solidi sospesi pari a 200 mg/l (dimensione massima 200 micron). All'acqua di lavaggio è inoltre aggiunta una soluzione acquosa di polielettrolita, con percentuali di diluizione comprese tra il 0,05% ed il 0,3%. Il consumo medio di elettrolita è 6 – 8 kg/ton fango, al quale corrisponde una portata di soluzione pari a 2217 kg/h, assumendo una concentrazione di 0,3%.

Mediante l'utilizzo della macchina su descritta, si ottiene un fango pressato con un contenuto di umidità stimabile intorno a 75%, e una corrente di acqua filtrata praticamente priva di solidi sospesi, che può essere quindi riutilizzata in ricircolo sia per la pulizia dello stesso modulo di filtrazione che per gli utilizzi interni dell'intero impianto.

Nella seguente tabella sono riportate le correnti in entrata e in uscita dal modulo di filtrazione dei fanghi biologici:

<i>IN</i>		<i>OUT</i>		
		<i>Fanghi</i>		<i>Acqua</i>
portata totale in ingresso (kg/h)	25971	<i>portata totale in uscita (kg/h)</i>	3798	22173
portata solidi totali in ingresso (kg/h)		<i>portata solidi totali in uscita (kg/h)</i>	949	
	950			1
percentuale solidi totali in ingresso (%)	3,7	<i>Percentuale solidi totali in uscita (%)</i>	25	
portata acqua in ingresso (kg/h)	25021	<i>portata acqua in uscita(kg/h)</i>	2849	22172
consumo elettrolita per lavaggio (kg/h)	6,7			
soluzione elettrolita per lavaggio (0,3%) (kg/h)	2217			
acqua di lavaggio in ricircolo (kg/h)	10800			

Tabella 3-36 Portate in ingresso e in uscita dal modulo di filtrazione dei fanghi biologici

La portata di acqua potenzialmente riutilizzabile all'interno dell'intero ciclo produttivo ammonta quindi a 22172 kg/h, mentre i fanghi con contenuto di umidità del 70% (3798 kg/h tot) sono destinati allo smaltimento o ad una ulteriore fase di stabilizzazione (esclusa dalla presente trattazione). Non si prevede per questi ultimi infatti una valorizzazione energetica, essendo essi caratterizzati da un potere calorifico relativamente basso (per via del precedente doppio sistema di trasformazione biologica), un elevato contenuto di ceneri e la presenza di composti inorganici che in fase di conversione termochimica complicherebbero notevolmente la sezione di reazione e di trattamento fumi.

Le potenze elettriche installate per la sezione di trattamento dei reflui fanno ovviamente riferimento sia ai processi di conversione biologica che di disidratazione meccanica. Oltre al funzionamento

della filtro pressa sono quindi da considerare gli agitatori, gli aeratori per la fase aerobica, e tutti i dispositivi di movimentazione e trasferimento.

Per la filtro pressa, sono state prese in esame le sue varie componenti funzionali, in maniera da stabilire per ciascuna di esse i corrispondenti coefficienti di utilizzo e di potenza.

La Tabella 3-37 sintetizza le potenze installate e i relativi coefficienti per tutti i maggiori dispositivi previsti per la sezione in esame.

	Pot. Unit. (kW)	Qu.	Pot. Inst. (kW)	Coeff. utilizzo (%)	Coeff. Pot. (%)
Pompa alimentazione condensato steam explosion	1,5	1	1,5	100	100
agitatore mixer (44 rpm)	1,5	1	1,5	100	54
Pompa alimentazione dal mixer	2,2	1	2,2	100	100
Pompa acqua di raffreddamento	2,0	1	2,0	100	100
agitatori dig. anaerobico (62 rpm)	2,2	3	6,6	100	82
Pompa di scarico dig. anaerobica	2,2	1	2,2	100	100
aeratori dig. aerobico (1,5 mgO ₂ /g, h; 4 kgO ₂ /kWh)			0,9	100	100
agitatori dig. aerobico (62rpm)	1,1	12	13,2	100	10
pompa scarico digestione aerobica	1,5	3	4,5	100	100
filtro pressa fanghi					
quadro elettrico	6	1	6	100	100
motoriduttori tamburi	1,1	2			
motoriduttore telo	0,75	1			
pompa lavaggio teli	3,7	1			
pompa fanghi	5,5	1	5,5	100	62
quadro el. elettrolita	2,7	1	2,7	100	74
dosatore elettrolita	0,18	1			
agitatori elettrolita	2,2	2			
resistenza anticondensa	0,03	1	0,03	100	100
pompa elettrolita	1,5	1	1,5	100	73,9
compressore	1,5	1	1,5	100	100
coclea alimentazione	1,5	1	1,5	100	100
pompa acqua	2	1	2	100	100
colea scarico fanghi	5,5	1	5,5	100	20
pompa acqua ricircolo	1,5	1	1,5	100	100
TOT (kW)			62		

Tabella 3-37 Stima delle potenze elettriche richieste per il trattamento dei reflui

3.11 Sezione di cogenerazione e recupero energetico

La sezione di recupero energetico del ciclo di lavorazione dei residui del cardo si compone di due moduli di cogenerazione, rispettivamente basati sull'utilizzo di un motore a combustione interna alimentato a biogas, e da un impianto di combustione con caldaia a vapore alimentato con il cake di idrolisi. La scelta di tali tecnologie, consolidate e con un elevato grado di maturazione, permette di prevedere un periodo di esercizio annuale per entrambi i sistemi di 8000 ore.

Lo schema di Figura 3-8 riporta in generale i componenti e gli step mediante i quali si è ipotizzato di utilizzare al meglio le risorse energetiche disponibili dal ciclo di produzione degli zuccheri.

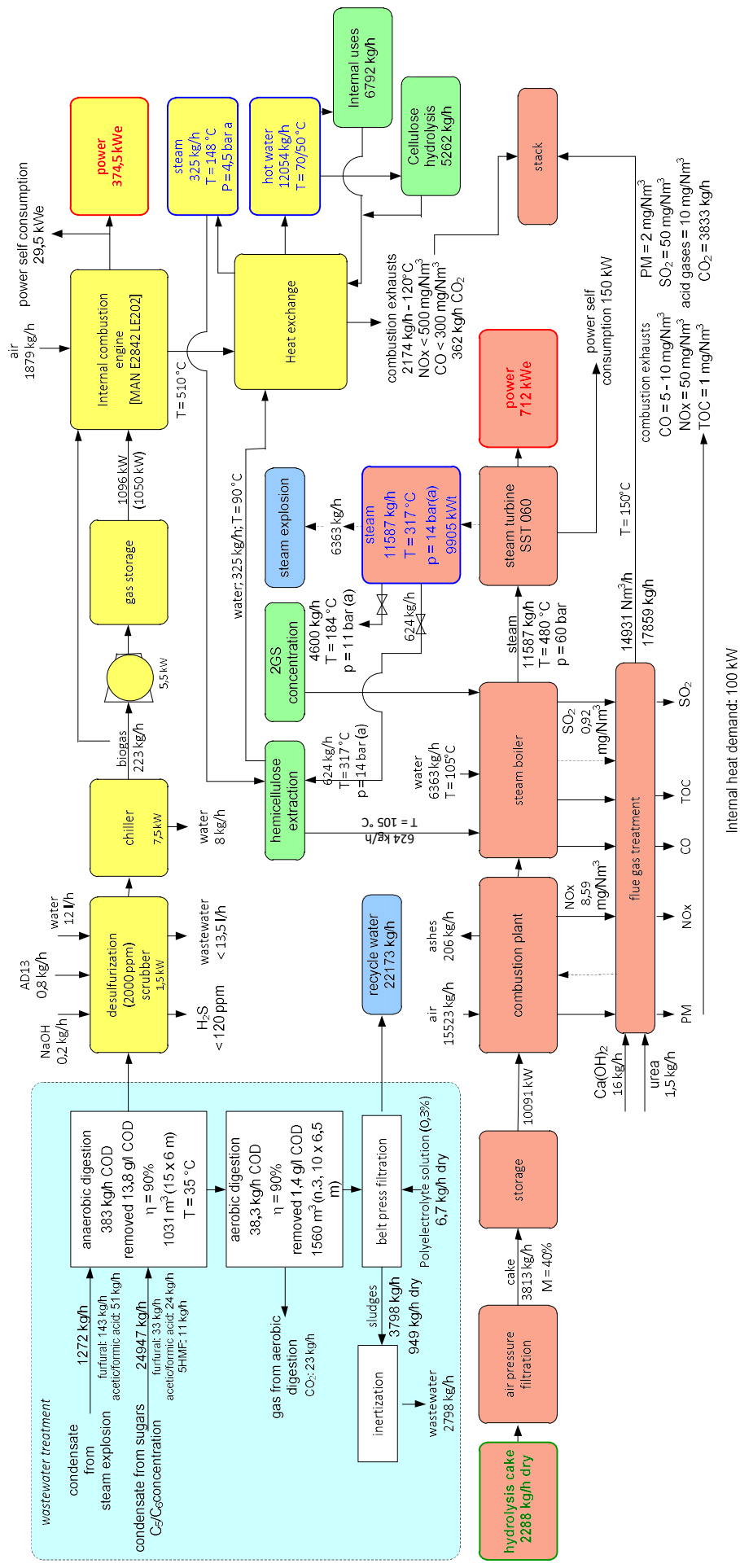


Figura 3-8 Schema a blocchi della sezione di recupero energetico

Cogenerazione da biogas

Il biogas prodotto nella fase di trattamento anaerobico dei reflui (vedi 3.9 *Modulo di Trattamento degli scarti liquidi*) è innanzitutto convogliato ad un sistema di purificazione, con il quale si provvede soprattutto ad eliminare il contenuto di idrogeno solforato (H_2S), la cui concentrazione è stimata pari a 2000 ppm.

Tale operazione viene effettuata mediante un sistema scrubber ad acqua, a cui vengono aggiunti particolari additivi, quali NaOH e AD13 (composto di tipo commerciale). Per ottenere una concentrazione in uscita di H_2S inferiore a 120 ppm⁷, nella sezione scrubber si registrano i seguenti consumi (Tabella 3-38):

	<i>consumi</i>
acqua (l/h)	12
NaOH (kg/h)	0,2
AD 13 (kg/h)	0,8

Tabella 3-38 Stima dei consumi richiesti la purificazione del biogas

A seguito della fase di purificazione, il biogas viene deumidificato mediante un processo di refrigerazione, grazie al quale il contenuto d'acqua presente nel gas condensa fino a raggiungere il livello di saturazione alla temperatura di raffreddamento di 5 °C. Supponendo che il biogas in uscita dallo *scrubber* abbia una temperatura di 35 °C e si trovi in condizioni di saturazione, il raffreddamento fino alla temperatura di 5 °C comporta una rimozione di acqua pari a 7 kg/h. Per l'operazione descritta si ipotizza di utilizzare un sistema *chiller* di raffreddamento di tipo commerciale appositamente adibito al trattamento del biogas.

A valle del processo di deumidificazione, il biogas è infine alimentato ad un motore a combustione interna, accoppiato ad un generatore per la produzione di energia elettrica. Per stabilizzare la portata al motore e disaccoppiare l'alimentazione dalla produzione di biogas, è prevista l'adozione di un gasometro in materiale plastico ignifugo (pvc) a volume variabile ($p = cost$), per lo stoccaggio intermedio e l'alimentazione automatizzata del combustibile.

A seguito di un'accurata analisi di mercato e attraverso colloqui tecnici con le case costruttrici per la particolare applicazione in esame, si è scelto come modello di motore a biogas da considerare nella presente simulazione il motore *MAN E2842 LE202*, il cui input termico in ingresso (portata di biogas) corrisponde quasi totalmente alla portata di biogas ottenibile dal processo di digestione anaerobica (223 kg/h a secco). Le caratteristiche tecniche e prestazionali del modello prescelto sono riportate nella seguente Tabella 3-39.

⁷ 150 ppm è il limite massimo di concentrazione consentito per l'utilizzo del bioagas nel motore endotermico.

Motore MAN E 2842 LE202 (Biogas: 60% CH₄ - 40% CO₂)		
Numero cilindri e disposizione		12 V
Cilindrata totale	dm ³	21,93
Alesaggio	mm	128
Corsa	mm	142
Ciclo di lavoro e velocità nominale	rpm	1500
frequenza	Hz	50
Accensione		Elettronica
rapporto di compressione		12:1
pressione media	bar	15,32
velocità media pistoni	m/s	7,1
pressione di alimentazione	mbar	40 - 60
lambda		1,45
Potenza introdotta	kW	1050
Consumo (Potere Calorifico 6kWh/Nm ³)	m ³ /h	175
Consumo carburante a pieno carico	kg/h	214
Potenza Meccanica albero motore	kW	420
Potenza elettrica (riferita a cos Ø1)	kW	404
Potenze termiche disponibili:		
1° Stadio Intercooler (Intercooler "HT")	kW	38
Circuito Camicie	kW	257
Fumi Raffreddati a 120°C	kW	233
Potenze Termiche da dissipare:		
2° Stadio intercooler (Intercooler "LT")	kW	22
irraggiamento (max)	kW	44
Temperatura max in ingresso acqua di raffreddamento HT	°C	82
portata minima acqua di raffreddamento	l/min	185
Rendimento totale	%	90,2
Rendimento meccanico	%	40
Rendimento Termico	%	50,2
Rendimento Elettrico	%	38
Autoconsumi elettrici	kW	15
aria di combustione	kg/h	1879
fumi di combustione (tq)	kg/h	2174
temperatura fumi di combustione	°C	510
Nox riferiti a 5% di O ₂	mg/Nm ³	< 500
CO riferiti a 5% di O ₂ (con ausilio di catalizzatore Ossidante)	mg/Nm ³	< 300

Tabella 3-39 Caratteristiche tecniche del motore a combustione interna per biogas

Si ipotizza di poter utilizzare tale dispositivo in cogenerazione ad isola, a pieno carico e per un periodo di esercizio di 8000 ore/anno. E' possibile quindi produrre una potenza elettrica lorda pari a 404 kW, a cui vanno sottratti gli autoconsumi elettrici (15 kW) e le potenze installate sulla linea di purificazione del biogas (Tabella 3-40). La potenza elettrica netta erogabile ammonta quindi a 374,5 kWe.

	kW
autoconsumi motore IC	15
scrubber ad acqua	1,5
chiller di raffreddamento	7,5
soffiante di alimentazione	5,5
TOT	29,5

Tabella 3-40 Autoconsumi elettrici linea biogas

Per quanto riguarda la produzione di energia termica, si prevede di effettuare il recupero energetico sia dal raffreddamento dei fumi di combustione che dal circuito di raffreddamento del motore.

Nel primo caso, assunta una portata di fumi pari a 2093 kg/h (da scheda tecnica del motore) e previsto un raffreddamento degli stessi da $T = 510^{\circ}\text{C}$ a $T = 120^{\circ}\text{C}$, è possibile ottenere una produzione di vapore saturo a $p = 4,5 \text{ bar(a)}$ ($T = 148^{\circ}\text{C}$) pari a 325 kg/h⁸. A tal scopo, è necessario alimentare il generatore di vapore con la stessa portata di acqua calda a $T = 90^{\circ}\text{C}$ (26,5 kW in ingresso). L'energia termica prodotta ammonta in tal modo a circa 195 kWt, corrispondenti a 1562 MWh. Nella presente simulazione è previsto l'utilizzo di tale apporto di vapore per la termostatazione del serbatoio di estrazione dell'emicellulosa, a $T = 65^{\circ}\text{C}$ (vedi par. 3.3)

I fumi, come detto, fuoriescono dallo scambiatore di calore ad una temperatura di $T = 120^{\circ}\text{C}$, con concentrazioni di inquinanti fornite dalla casa costruttrice pari a $\text{CO} < 300 \text{ mg/Nm}^3$ (con l'ausilio di catalizzatore ossidativo) e $\text{NO}_x < 500 \text{ mg/Nm}^3$. La CO_2 prodotta ammonta a circa 362 kg/h. Essi sono quindi convogliati al camino.

Attraverso il circuito idraulico di raffreddamento del motore è possibile inoltre produrre un secondo circuito di produzione di acqua calda, con temperature di mandata e ritorno pari rispettivamente a 50°C e 70°C , e una portata di 12054 kg/h (assumendo un'efficienza di scambio termico pari a 95%). La potenza termica erogata in questo caso ammonta a 280 kWt, corrispondente a un apporto energetico annuale di 2242 MWh. Si prevede di utilizzare tale circuito idraulico in parte per la termostatazione dei reattori di liquefazione nella fase di idrolisi della cellulosa e in parte per ulteriori utilizzi termici interni del processo.

Cogenerazione da combustione a turbina a vapore

Il *cake* proveniente dalla PneumaPress[®] è alimentato ad un impianto di combustione, appositamente dimensionato e concepito per la valorizzazione energetica di tale materiale. Infatti, attraverso la stretta collaborazione con la casa costruttrice (vedi scheda tecnica allegata), è stata individuata la tecnologia e la configurazione impiantistica migliore (impianto *OptiCOM*) per poter trattare un combustibile dalla composizione e dalle caratteristiche di seguito riportate⁹ (Tabella 3-41).

⁸ Da indicazioni direttamente fornite dalla casa costruttrice e verificate calcolando un'efficienza di scambio termico pari a 84%.

⁹ Dati ENEA su campione Novamont: ReBiochem - 004

<i>cake di idrolisi</i>	
Portata (kg/h)	3813
Portata sul secco (kg/h dry)	2288
contenuto idrico (%)	0,4 ¹⁰
contenuto di ceneri (dry %)	9,0
materia volatile (dry %)	72,4
Carbonio fisso (dry %)	18,6
C (dry %)	45,6
H (dry %)	5,4
O (dry %)	38,1
N (dry %)	1,7
S (dry %)	0,2
Potere cal. inf. (kJ/kg dry)	15880
Potere cal. sup. (kJ/kg dry)	17180
Input termico (kW)	10091

Tabella 3-41 Composizione e caratteristiche del combustibile inviato in caldaia

L'impianto prescelto consente di alimentare il combustibile in camera di combustione con il contenuto idrico già assunto a valle della fase di filtrazione ($w = 40\%$), per cui non è necessario un ulteriore stadio di essiccazione. E' quindi previsto solo lo stoccaggio del materiale con gli adeguati sistemi di trasporto e alimentazione.

La tecnologia si basa su un reattore a letto fluido bollente (sabbia di quarzo con granulometria media di 0,8 mm e altezza standard del letto di circa 80 cm), tenuto in sospensione dall'aria primaria di combustione e dal ricircolo dei fumi, i quali vengono alimentati dal basso tramite ugelli posti in corrispondenza della griglia.

Il combustibile solido viene invece alimentato al di sopra del letto fluido e fatto ricadere nello stesso, con percentuali minime (1% – 2%) rispetto al materiale inerte (sabbia). Esso viene quindi parzialmente ossidato nel letto in condizioni substechiometriche, in maniera così da limitare e controllare l'innalzamento della temperatura in tale zona di reazione (750 – 800 °C).

Il processo è poi completato nella camera di post combustione, posta al di sopra del letto, in corrispondenza della quale è presente un bruciatore ausiliario di avviamento e ulteriori sistemi di immissione di aria secondaria e di fumi in ricircolo, collocati rispettivamente su quattro differenti livelli lungo l'altezza del reattore. In tale zona le particelle più piccole di combustibile subiscono la piena ossidazione, mentre le particelle di dimensioni ancora relativamente grandi rimangono all'interno del letto per un periodo maggiore. Tale distribuzione e controllo dei tempi di residenza permette di ottenere delle ceneri allo scarico del reattore praticamente prive in carbonio. L'uniformità e i valori contenuti della temperatura nel letto ne impediscono inoltre la fusione.

¹⁰ Contenuto idrico previsto in uscita dal modulo di filtrazione PneumaPress®

In camera di post combustione si registra una temperatura media compresa tra 900 °C e 950 °C, e l'intero sistema è progettato per garantire un tempo di residenza dei gas nel reattore di almeno 2 secondi a 850 °C, secondo i termini di legge per la riduzione delle emissioni inquinanti.

In Figura 3-9 è riportato uno schema indicativo del reattore di combustione.

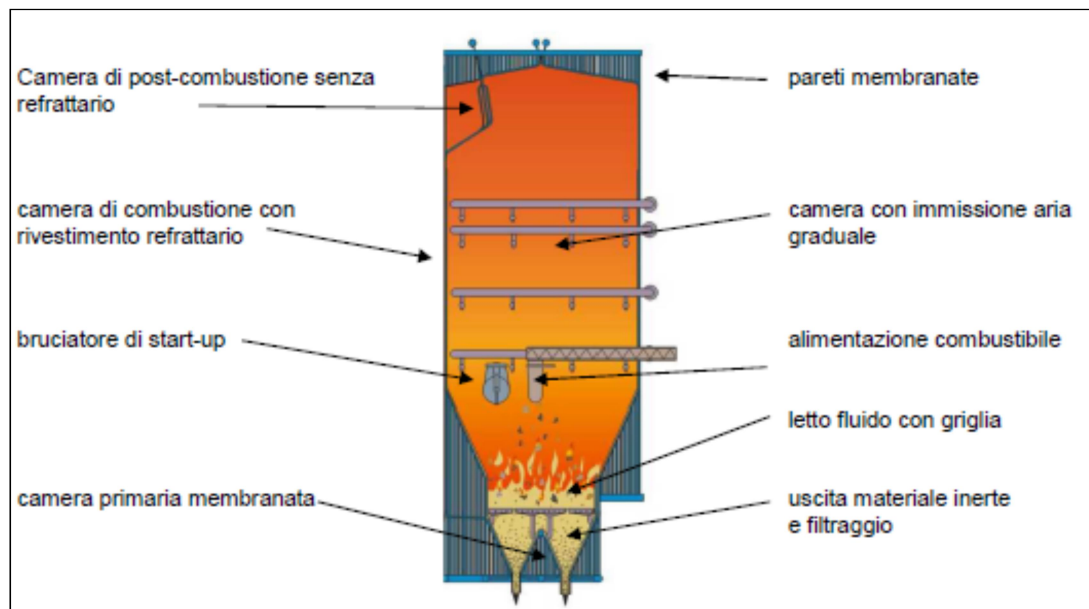


Figura 3-9 Schema indicativo dell'impianto di combustione del *cake*.

L'eccesso d'aria complessivo utilizzato nel reattore di combustione è circa pari a $e = 0,2$, con una corrispondente percentuale di O_2 nei fumi di 3,2 %. A partire dalla portata di combustibile alimentato, si calcola quindi una portata complessiva di aria immessa in camera di combustione pari a 15523 kg/h, e una produzione di CO_2 di 3833 kg/h. La portata complessiva dei fumi raggiunge invece 17859 kg/h. Questi ultimi presentano una composizione complessiva, derivante da calcoli stechiometrici e a partire dalla composizione del combustibile, come di seguito riportata (Tabella 3-42). Si trascurano in questo caso i composti presenti in tracce, di cui si farà riferimento in seguito, relativamente al sistema di pulizia dei fumi.

<i>fumi di combustione.</i>	O_2	N_2	CO_2	H_2O
vol %	3,2	70,0	14,3	12,5

Tabella 3-42 Composizione dei fumi di combustione

In uscita dalla camera di combustione, essi sono convogliati in una caldaia per la produzione di vapore surriscaldato, con $T = 480$ °C e $p = 65$ bar. La caldaia è dotata di economizzatori e sistemi automatici di pulizia tubi, cosicché il rendimento termico indicato dalla casa costruttrice per combustibili ad alto contenuto di umidità è pari a 93,4% (percentuale del potere calorifico inferiore del combustibile convertito in vapore).

Data la potenza termica in ingresso di 10091 kWt, si ottiene di conseguenza una potenza di vapore pari a 9425 kWt. Con quest'ultima è possibile ottenere una portata di vapore di 11587 kg/h, alle condizioni su

citare e alimentando in caldaia la stessa portata di acqua surriscaldata a $T = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ (con ulteriore input energetico di 1416 kWt).

Il vapore così prodotto è convogliato in una turbina a contropressione, con la quale si provvede alla produzione di energia elettrica e al recupero del vapore in uscita, in condizioni di pressione tali da poter essere ancora utile per gli ulteriori scopi del processo. Nel caso della presente simulazione, tale valore è stato fissato a $p = 14\text{ bar}$, ossia al valore di pressione più alto per il vapore utilizzato nel ciclo produttivo degli zuccheri, corrispondente in questo caso alla corrente di vapore alimentata al reattore di *Steam Explosion*.

Alternativa alla turbina in contropressione sarebbe potuta essere una turbina a vapore multistadio a spillamento. Tuttavia, nel caso in esame, la taglia di impianto relativamente piccola (circa 1 MWe) e soprattutto l'entità della portata di vapore da spillare (6363 kg/h), non trascurabile rispetto a quella totale producibile (11587 kg/h), hanno reso meno percorribile tale ipotesi impiantistica. Il contenuto entalpico apportato in turbina sarebbe infatti risultato troppo basso, anche per le taglie più basse relative a tali sistemi di cogenerazione.

Per il dimensionamento del sistema è stata quindi interpellata la casa costruttrice *Siemens AG*, la quale ha proposto il modello di turbina *SST – 060* dalle seguenti caratteristiche e prestazioni (Tabella 3-43).

<i>SST - 060</i>	
velocità a regime (g/min)	22737
tensione (V trifase)	400
potenza continua (KVA)	1350
frequenza (Hz)	50
portata vapore (kg/h)	11587 ¹¹
pressione di alimentazione (bar a)	65
temperatura di ingresso ($^{\circ}\text{C}$)	480
pressione di scarico vapore (bar a)	14
temperatura di uscita vapore ($^{\circ}\text{C}$)	316,6
salto entalpico in turbina	937
rendimento elettrico sul salto entalpico (%)	92
potenza elettrica lorda (kW)	862

Tabella 3-43 Caratteristiche e prestazioni della turbina a vapore

I componenti e le caratteristiche principali del sistema di cogenerazione a vapore, indicate dalla casa costruttrice, sono:

- turbina a vapore con involucro del vapore integrato alla *gear box*;
- girante della turbina a sbalzo, per la riduzione delle perdite di vapore e dei tempi di start up;

¹¹ Valore differente da quanto riportato nella relativa scheda tecnica, per via di una successiva rimodulazione della portata disponibile del combustibile in ingresso all'impianto di combustione

- convogliamento dei fumi in direzione assiale;
- valvole di controllo con *trip functions* ridondate;
- isolamento termico del piping del vapore con lana di roccia;
- cuscinetti a manicotto per il miglioramento dell'efficienza della *gear box*;
- sistema integrato alla *gear box* per la lubrificazione e il controllo dell'olio;
- alimentazione dell'olio meccanica, con pompa ausiliaria elettrica;
- sistema di raffreddamento dell'olio ad acqua;
- filtro dell'olio duplex, per switch automatico durante il funzionamento;
- generatore di corrente ad alta efficienza, raffreddato ad acqua e ottimizzato sul range di energia prodotta;
- pannello di controllo locale;

Come precedentemente detto, parte della portata di vapore in uscita della turbina è utilizzata come corrente di processo per l'alimentazione del reattore di *Steam Explosion* (6363 kg/h). La corrente di reintegro di tale portata è immessa nel circuito della caldaia già calda ($T = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$), previo il necessario trattamento di demineralizzazione. Tale apporto energetico corrisponde a 1416 kW, che nell'ambito della presente simulazione rappresenta un input termico non soddisfatto dal recupero energetico interno.

La restante corrente di vapore è invece utilizzata per la termostatazione del reattore di estrazione dell'emicellulosa (624 kg/h) e per la concentrazione della soluzione zuccherina (4600 kg/h), previa laminazione fino a $p = 10\text{ barg}$. Tali correnti rappresentano circuiti idraulici interni al processo, per cui l'acqua è recuperata e ricircolata in caldaia, secondo il presente modello, alla stessa temperatura di $105\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Sia tali portate che la corrente di reintegro per il vapore consumato nel reattore di steam explosion sono immesse al *degasatore*, operante in condizioni di leggereo surriscaldamento, il quale, oltre a svolgere la funzione di pozzo caldo e “polmone idrico” per il sistema di generazione di energia, è un efficace e necessario “sfiato” che rimuove i gas eventualmente disciolti in acqua (come l'ossigeno, corrosivo ad alte temperature) e altri non condensabili.

La corrente di reintegro deve essere inoltre *dolcificata*, per eliminare il calcio ed altri sali ed evitare rischi di incrostazioni: possono essere aggiunte a tal scopo dell'ammoniaca, per controllare il pH, e dei fosfati, sempre per controllare la formazione di incrostazioni. L'apporto di simili reagenti è stato trascurato nella presente simulazione.

Nella seguente Tabella 3-44 vengono riportate le portate e le condizioni termodinamiche delle correnti di vapore in uscita dalla turbina:

portata	T mandata	P mandata	utilizzo	Reintegro	T ritorno	P ritorno
---------	-----------	-----------	----------	-----------	-----------	-----------

	(kg/h)	(°C)	(bar)		(kg/h)	(°C)	(bar)
1.	6363	317 °C	14	steam explosion	6363	105 °C	>1,2
2.	4600	184	11	concentration	-	105 °C	>1,2
3.	624	317 °C	14	hemicellulose extraction	-	105 °C	>1,2

Tabella 3-44 Correnti di vapore in uscita dalla turbina

In definitiva, l'impianto di recupero energetico dal *cake*, così congeniato, risulta avere i seguenti rendimenti complessivi (Tabella 3-45).

<i>rendimenti complessivi impianto</i>	
rendimento elettrico lordo complessivo (%)	7,9
potenza elettrica lorda erogata (kW)	862
autoconsumi elettrici (kW)	150
potenza elettrica netta (kW)	712
rendimento elettrico netto complessivo (%)	6,5
portata vapore uscita (kg/h)	11587
pressione di scarico vapore (bar a)	14
temperatura di uscita vapore (°C)	316,6
output termico vapore (kW)	9905
rendimento termico lordo complessivo (%)	91,1
fabbisogni energia termica (kW)	100
input termico acqua surriscaldata 105°C (kW)	1416
rendimento termico netto complessivo (%)	90,2

Tabella 3-45 Rendimenti e prestazioni dell'impianto di combustione del *cake*

I fumi di combustione che fuoriescono dal generatore di vapore sono convogliati alla sezione di pulizia e trattamento, nella quale si abbattano i contenuti delle maggiori sostanze inquinanti. Dati forniti dalla stessa casa costruttrice riportano i seguenti valori di concentrazione in uscita al camino ($T_{\text{fumi}} = 150\text{ °C}$, $O_2 = 11\%$).

<i>emissioni</i>	<i>mg/Nm³</i>
CO	5 - 10
NO _x	100 - 150
NO _x (con SNCR)	50
TOC	1
polveri	1 - 2
HCl	10
SO ₂	50

Tabella 3-46 Emissioni inquinanti dell'impianto di combustione del *cake*

Per quanto riguarda le emissioni di monossido di carbonio e di idrocarburi totali (TOC), la casa costruttrice garantisce che le concentrazioni su indicate sono raggiunte esclusivamente grazie alle costanti condizioni di combustione, all'alta turbolenza e ad un sufficiente tempo di permanenza dei fumi all'interno della camera di combustione.

Le moderate temperature di combustione impediscono inoltre la formazione di ossidi di azoto termici. L'atmosfera riduttiva all'interno del letto fluido ed in ampie zone della camera di combustione consente anche alle particelle di azoto contenute nel combustibile di essere in gran parte convertite in azoto molecolare e non in ossidi di azoto.

Il sistema a letto fluido produce normalmente emissioni di NO_x comprese tra 100 e 150 mg/Nm³ con una percentuale di ossigeno pari all' 11% nei fumi anidri senza l'utilizzo di un sistema DeNO_x. Attraverso l'impiego di un sistema SNCR (in opzione), è possibile ridurre la concentrazione di NO_x fino a valori di 50 mg/Nm³. A tal scopo verrebbe iniettata in camera di combustione urea, che, nell'ambito della presente simulazione, ammonterebbe ad una portata di 1,5 kg/h.

Il sistema di trattamento fumi prevede inoltre un filtro a maniche per la rimozione delle ceneri fini e del particolato. I fumi attraversano le maniche dall'esterno verso l'interno. La polvere rimane quindi sulla superficie delle maniche e forma uno strato di polvere che, con l'aumento dello spessore, produce un incremento delle perdite di carico fino ai valori limite. A tal punto è azionato automaticamente il sistema di pulizia, solitamente a getti di impulso di azoto. Il consumo di azoto è stato in questo caso trascurato, non essendo possibile in maniera teorica (data anche al particolarità del combustibile di partenza) stimare il contenuto di particolato nei fumi e le modalità di formazione e consistenza dello strato di particelle sulle maniche.

Il filtro a maniche è tuttavia utilizzato anche per la rimozione dei composti dello zolfo eventualmente presenti nei fumi. A tal scopo, nella stessa corrente dei fumi viene iniettato idrossido di calce (Ca(OH)₂) che reagisce con i componenti acidi (SO₂) formando dei sali solidi. Questi ultimi vengono quindi ritenuti dalle stesse maniche del filtro. Considerando che l'intero contenuto di zolfo nel combustibile di partenza venga convertito in SO₂ durante il processo di combustione, il quantitativo di idrossido di calcio necessario per il suo abbattimento ammonta a 16 kg/h.

Le ceneri prodotte e scaricate dal fondo del reattore producono una portata solida di 206 kg/h. Data l'assenza di contenuto di carbonio nella loro composizione, esse possono essere considerate rifiuti solidi speciali non pericolosi, che vanno adeguatamente smaltiti. I codici CER ad esse assimilabili sono: 10 01 01 / 10 01 05 / 10 01 24 / 10 02 07 / 10 02 08).

4. I BILANCI DI MASSA E DI ENERGIA DI UNA BIORAFFINERIA DA CARDO

In questo Capitolo, vengono descritti i passaggi fondamentali che hanno portato alla formulazione dei bilanci di massa e di energia relativi al processo di produzione degli zuccheri di II generazione (Z2G) in una bioraffineria alimentata da biomassa residuale di cardo.

Considerata la disponibilità potenziale di residui all'interno di bacini di approvvigionamento locali, la taglia di riferimento dell'impianto di bioraffineria è stata scelta pari a 60.000 t/anno di biomassa in ingresso; questo valore corrisponde all'incirca a 20.000 t/anno di zuccheri prodotti in uscita. Inoltre, la progettazione dei singoli moduli dell'impianto di bioraffineria, e quindi il loro dimensionamento di massima, è stata possibile grazie all'esperienza maturata presso il Centro Ricerche ENEA Trisaia sul pretrattamento della biomassa, l'estrazione dell'emicellulosa e l'idrolisi enzimatica e all'attività di consulenza svolta direttamente dalle aziende costruttrici. L'intera progettazione è stata orientata al recupero energetico e al riutilizzo dell'acqua di processo.

I dettagli dell'analisi sono riportati di seguito.

4.1 Il processo industriale di produzione degli Z2G da cardo

In primis, è stato costruito il *layout* del processo di produzione degli Z2G da cardo seguendo un approccio sistemico. Lo **schema a blocchi** ha permesso di individuare i singoli moduli del processo e caratterizzare, per ognuno di essi, i flussi di materia e di energia in ingresso e in uscita rispettivamente.

La Figura 4-1 restituisce il layout di processo nella sua configurazione ottimizzata (*filiera lignocellulosica*, parte colorata), mettendo in evidenza tutti i moduli ed i relativi *input/output*.

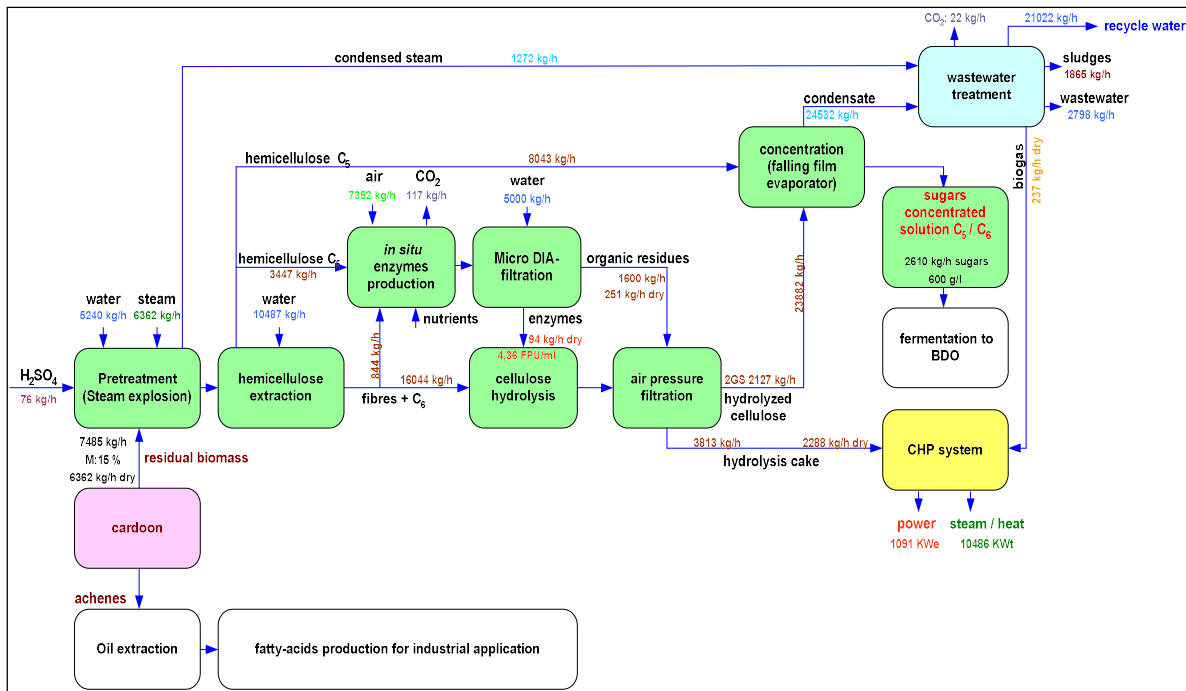


Figura 4- 1 Layout del processo di produzione degli Z2G da cardo

Come si evince dalla figura, il residuo di cardo viene alimentato alla bocca dell'impianto di bioraffineria seguendo i passaggi descritti nel seguito.

Pretrattamento via *Steam Explosion*

La biomassa viene alimentata al digestore attraverso un tappo a vite e messa sotto pressione di vapore (14 bar_g; 200 °C) per circa 5-7 minuti. Subito dopo, viene rilasciata istantaneamente alle condizioni ambiente in modo che la sua struttura lignocellulosica venga frammentata nelle sue tre componenti principali: cellulosa, emicellulosa e lignina. Il rapporto vapore/biomassa secca in ingresso è di 1:1 mentre l'acqua e l'acido solforico H₂SO₄ (12g per kg di biomassa secca) vengono aggiunti per facilitare il processo di degradazione della biomassa.

Estrazione dell'emicellulosa

Tra i tre macro-componenti della biomassa, l'emicellulosa è quella più facile da sciogliere in acqua. La cellulosa e l'emicellulosa potrebbero essere idrolizzate nello stesso bioreattore. Tuttavia, in questo modello vengono considerati processi separati per i due flussi in modo da garantire un utilizzo più flessibile degli zuccheri C₅. In particolare, la poltiglia esplosa con vapore viene alimentata in un serbatoio di estrazione dove la soluzione di emicellulosa viene riciclata (rapporto S/L = 0,15) mentre le fibre di cellulosa e lignina sospese vengono lavate e filtrate all'uscita dell'estrattore. La temperatura di estrazione è di 65 °C ed il tempo di permanenza dell'emicellulosa all'interno del serbatoio è di circa 30 min.

Produzione di enzimi *in situ*

La particolarità di questo lavoro consiste nell'aver considerato la produzione di enzimi *in situ* per l'idrolisi enzimatica della cellulosa in glucosio. In particolare, è stata formulata l'ipotesi di utilizzare *Trichoderma Reesei* come fungo per la secrezione degli enzimi e parte della cellulosa e delle fibre (rispettivamente il 30% ed il 5% in peso) come substrato organico per la loro crescita. L'efficienza del processo biologico verso la produzione di enzimi attivi è stimata pari al 70%. In questo caso, gli enzimi producono sul substrato di carbonio (C5 + C6) 0,33 g/gC. Il processo è ottimizzato per produrre un dosaggio finale di 19 FPU/gC6 per la fase di idrolisi della cellulosa.

Separazione degli enzimi

Il brodo enzimatico viene chiarificato durante il processo di micro filtrazione DIA per separare gli inorganici, le sostanze organiche e la massa cellulare dagli enzimi e le sostanze disciolte nella soluzione acquosa.

Idrolisi della cellulosa

Il brodo enzimatico chiarificato viene aggiunto al flusso di cellulosa e fibre (circa il 55% di cellulosa in peso) per la produzione di glucosio mediante il processo di idrolisi enzimatica. Questo processo viene eseguito mediante due diversi passaggi: liquefazione, con elevata agitazione e tempo di permanenza relativamente breve (200 giri/min; 5 ore; T = 50 °C) e completamento della saccarificazione, con minore agitazione e tempi di permanenza più elevati (100 giri/min; 48 ore; T = 45 °C). Il rapporto solido/liquido del flusso iniziale è 0,16 e l'efficienza del processo biologico è stimata pari all'80% nella produzione di zucchero.

Filtrazione ad aria compressa

Dopo l'idrolisi della cellulosa, la corrente di glucosio viene sottoposta a una fase di filtrazione in pressione ad alte prestazioni, mediante la quale i residui solidi (lignina, residui organici ed enzimi residui dalla filtrazione DIA, inorganici) vengono separati con il contenuto minimo di umidità (40% in peso, in questo caso), al fine di ridurre le perdite di glucosio ed ottenere un materiale organico con caratteristiche idonee come combustibile solido. La fase di filtrazione a pressione d'aria separa il glucosio dalla cellulosa non convertita e dalle proteine cellulasi esauste incorporate nelle fibre.

Concentrazione degli zuccheri

Le correnti di emicellulosa (xilano e xilosio) e di glucosio vengono infine miscelate insieme al fine di ottenere una soluzione singola di zuccheri di concentrazione totale pari all'incirca a 90 g/l. Per gli scopi industriali di interesse specifico di questo lavoro (fermentazione degli zuccheri a BDO), è necessario concentrare la soluzione fino a 600 g/l. A questo scopo, è previsto l'utilizzo di un evaporatore a vapore a film discendente, con cinque livelli di concentrazione, pressione iniziale del vapore di 10 bar e fase finale a 0,125 bar.

Trattamento delle acque reflue

Gli scarti liquidi derivanti dal processo di produzione complessivo degli zuccheri consistono principalmente nel rilascio di vapore dal pretrattamento della biomassa via *Steam Explosion* e condensa dal processo di concentrazione degli zuccheri. Entrambi questi flussi dovrebbero contenere composti organici disciolti (furfurale, 5HMF, acido acetico e formico) che possono essere convertiti in biogas (35% di CH₄ e 65% di CO₂ in peso) mediante digestione anaerobica. La sezione di trattamento delle acque reflue è stata immaginata quindi come composta da una prima fase di trattamento anaerobico, mediante la quale il 90% di COD (14,6 g/l) viene convertito in biogas (0,229 gCH₄/gCOD), e da una seconda fase aerobica biologica, mediante la quale viene rimosso ancora il 90% di COD residuo (con rilascio di CO₂). Infine, le acque reflue vengono convogliate in un bacino di sedimentazione, dove i fanghi vengono interrati sul fondo mentre l'acqua pulita viene recuperata dall'alto. Questo flusso d'acqua viene quindi riciclato per gli usi interni del processo generale, mentre il fango viene filtrato a cinghia e inviato all'inerte.

Sistema di recupero dell'energia

Il sistema di recupero di energia è finalizzato alla produzione di energia, vapore ed acqua calda (70 °C) per gli usi interni del processo di produzione globale degli zuccheri. Si compone principalmente di due linee: centrale di cogenerazione basata su motore a combustione interna a biogas e impianto di combustione di combustibili solidi accoppiata a caldaia a vapore e turbina. Nella prima linea viene utilizzato il biogas del trattamento delle acque reflue e vengono prodotte energia e acqua calda. La seconda linea viene alimentata con residui solidi organici dalla fase di filtrazione a pressione d'aria (*cake* di idrolisi), che ha il 40% di umidità, circa il 9% di ceneri secche e un potere calorifico inferiore a 16.000 kJ/kg di peso. Un reattore di combustione (combustore a letto fluido) è stato progettato opportunamente per questo speciale materiale organico (efficienza termica fino al 95%). All'uscita della caldaia il vapore surriscaldato viene prodotto a 480 °C e 65 bar_g, e la turbina in contropressione viene utilizzata per la produzione di energia, al fine di ottenere 14 bar_g di vapore a valle, da utilizzare per il pretrattamento di *Steam Explosion*. Quindi viene utilizzato vapore residuo per concentrare la soluzione di zucchero e infine viene prodotta acqua calda (70 °C).

4.2 I bilanci di materia e di energia

Lo schema di bioraffineria appena descritto è stato utilizzato per la formulazione dei bilanci di materia e di energia associati al processo di produzione degli Z2G da cardo. L'impianto è stato dimensionato per trattare 60.000 t/anno di biomassa residuale in ingresso e restituire in uscita all'incirca 20.000 t/anno di zuccheri, lavorando per un monte ore complessivo pari a 8016 ore/anno.

Il dimensionamento di massima e la progettazione preliminare di ciascun modulo sono stati effettuati tenendo conto della maturata esperienza ENEA nel campo del pretrattamento della biomassa via *Steam Explosion*, dell'estrazione dell'emicellulosa, dell'idrolisi enzimatica e sulla base dei principali dati di letteratura e delle numerose soluzioni tecniche fornite direttamente dalle aziende costruttrici. Tutti gli apparecchi ed i dispositivi sono stati scelti e dimensionati in base alle portate ed alle proprietà fisiche (densità, viscosità, contenuto di acqua e solidi, attività biologica) dei flussi elaborati, alle condizioni di lavoro e di esercizio delle macchine ed ai tempi di residenza nei reattori di conversione.

Oltre ai metodi convenzionali di progettazione ingegneristica, sono state consultate molte schede tecniche specifiche di apparecchiature commerciali industriali e, in alcuni casi, è stato ottenuto il supporto diretto dei produttori.

Per l'analisi energetica, è stata stimata la potenza installata di ciascun dispositivo elettrico e/o meccanico ed il suo coefficiente di utilizzo durante l'intero processo produttivo. Anche la richiesta di energia termica è stata calcolata per tutte le fasi del processo in termini di vapore saturo di processo a 14 bar_g (per la *Steam Explosion*), vapore a 10 bar_g di pressione (per la concentrazione della soluzione di zuccheri) e produzione di acqua calda a 70 °C per il resto delle operazioni termiche. I bilanci di potenza e di energia termica sono stati quindi effettuati mediante l'analisi della capacità netta (al netto dell'autoconsumo) di un sistema di recupero di energia opportunamente progettato. Infine, è stata effettuata anche una stima complessiva del consumo di acqua dolce, tenendo conto della possibilità di riciclo di acqua pulita dalla sezione di trattamento delle acque reflue.

4.3 Flussi di massa

I flussi di massa all'interno del processo di produzione degli Z2G da cardo sono tutti rappresentati, e facilmente individuabili, in Figura 4-1. A titolo esemplificativo, si riportano in Tabella 4-1 i soli flussi in ingresso ed in uscita al modulo di pretrattamento.

	Input	Output
Residual biomass	7485 kg/h	
Steam	6362 kg/h	
Water	5240 kg/h	
H ₂ SO ₄	76 kg/h	
Condensed steam		1272 kg/h

Tabella 4-1 Input/Output al modulo di *Steam Explosion*

4.4 Fabbisogni di energia termica ed elettrica

Dall'analisi fatta, la domanda complessiva di energia per l'intero processo di produzione degli zuccheri (sistema di recupero di energia escluso) risulta pari a 9.365 MWh/anno, la cui distribuzione percentuale tra le diverse fasi del processo è riportata in Figura 4-2. La potenza installata globale ammonta a 1.732 kW.

Oltre metà del fabbisogno totale di energia elettrica è dovuto alla produzione degli enzimi *in situ*, principalmente a causa dell'aerazione del brodo enzimatico durante la crescita biologica e della separazione degli enzimi mediante la tecnologia di microfiltrazione.

Per quanto riguarda l'energia termica, l'intero processo produttivo richiede circa 76.004 MWh/anno, distribuiti come:

- 39.547 MWh / anno per vapore di processo a pressione di 14 bar_g
- 28.488 MWh / anno per ciclo di vapore a pressione da 10 bar_g
- 7.969 MWh / anno per acqua calda (70 ° C)

In termini percentuali, la domanda di energia termica è ripartita percentualmente tra le diverse fasi del processo così come rappresentato in Figura 4-3.

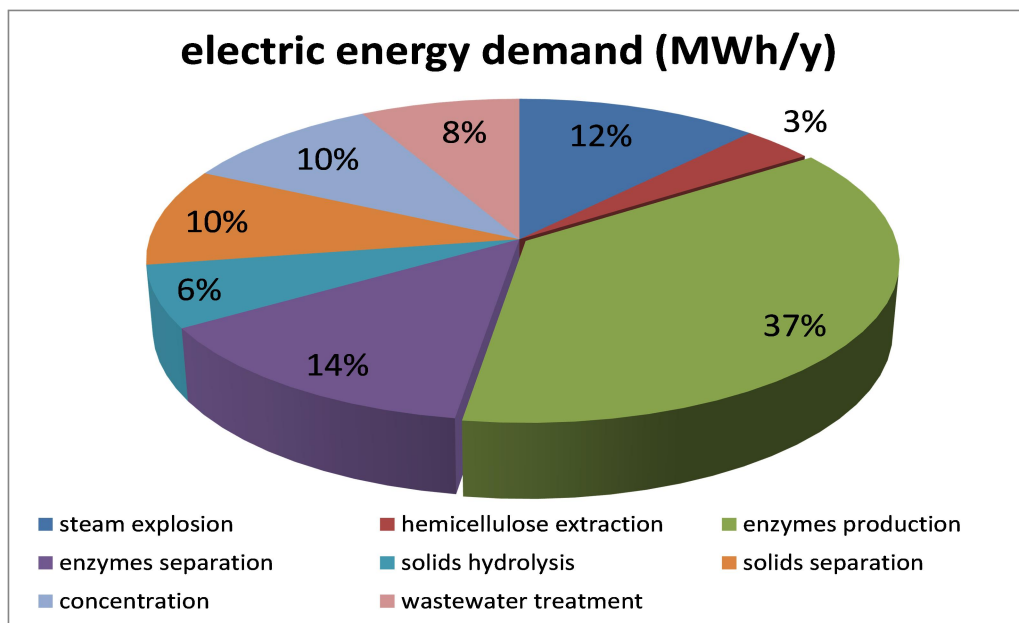


Figura 4-2 Ripartizione dei fabbisogni elettrici (MWh/anno) nella produzione di Z2G da cardo

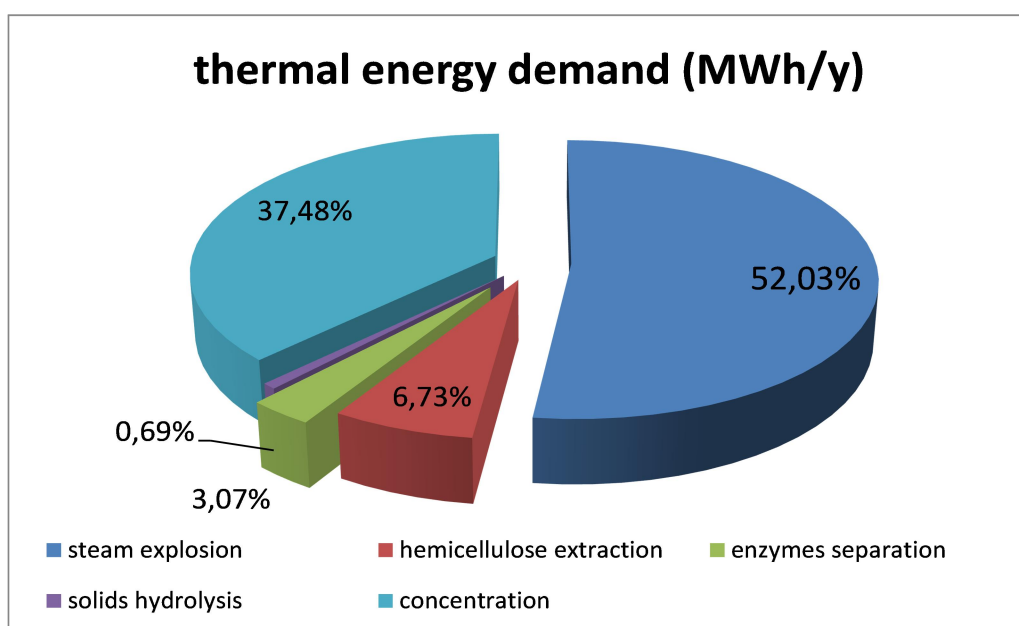


Figura 4-3 Ripartizione dei fabbisogni termici (MWh/anno) nella produzione di Z2G da cardo

4.5 Bilanci di acqua ed energia

Come più volte ribadito, il sistema di recupero energetico è stato progettato in modo da coprire quasi completamente l'intero fabbisogno energetico del processo di produzione degli zuccheri. In accordo con la capacità del processo di produrre biogas e combustibile solido (rispettivamente 236 kg/h e 3.813 kg/h), la potenza netta ottenibile è pari a 1.091 kWe, dei quali 375 kWe provengono dal motore a combustione interna e 716 kWe dalla turbina a vapore. Nonostante la minore fornitura di energia elettrica, il sistema di recupero energetico è in grado di coprire circa il 93% del fabbisogno totale di energia elettrica, generando circa 8.724

MWh/anno su 8000 h/anno di esercizio. La Figura 4-4 mostra le stime sul bilancio di energia elettrica, divise per le diverse fasi del processo.

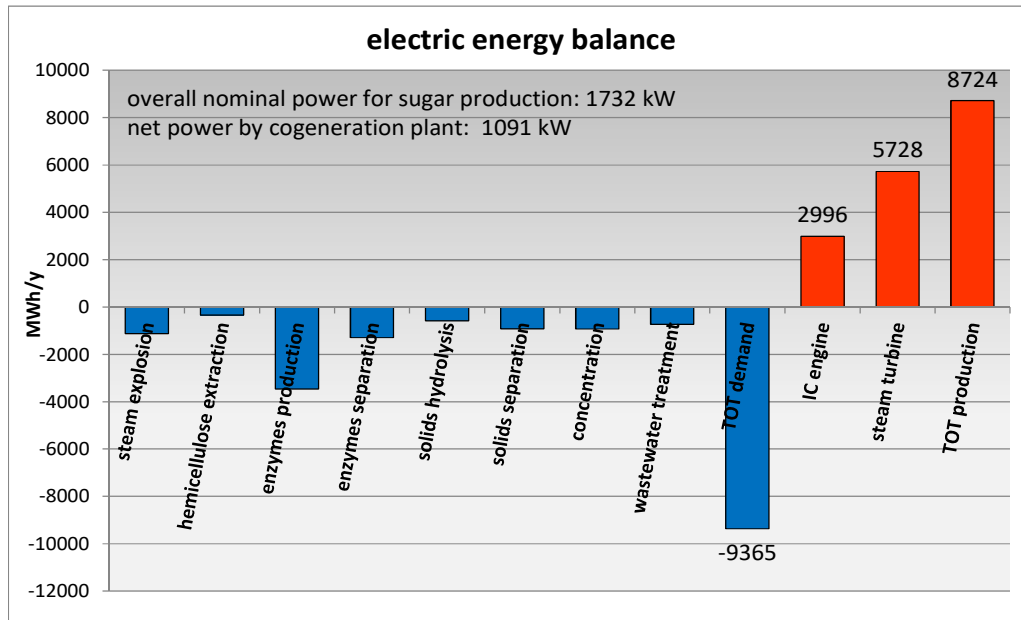


Figura 4-3 Bilancio di energia elettrica per le diverse fasi del processo

Per quanto riguarda l'energia termica, il sistema di recupero energetico è invece in grado di soddisfare completamente la domanda complessiva del processo di produzione degli zuccheri. In totale vengono prodotti 84.064 MWh/anno contro i 76.004 MWh/anno richiesti. La turbina a vapore a contropressione produce circa 11.650 kg/h di vapore alla pressione di 14 barg. Di questi, circa 6.363 kg/h vengono utilizzati per il pretrattamento di *Steam Explosion*; altri 4.600 kg/h vengono decompressi fino a 10 barg di pressione e quindi utilizzati per la concentrazione degli zuccheri. Il resto del flusso di vapore viene utilizzato per la produzione di acqua calda; un'ulteriore portata di acqua caldo viene prodotta anche dal sistema di cogenerazione a biogas. La Figura 4-5 mostra i risultati appena descritti.

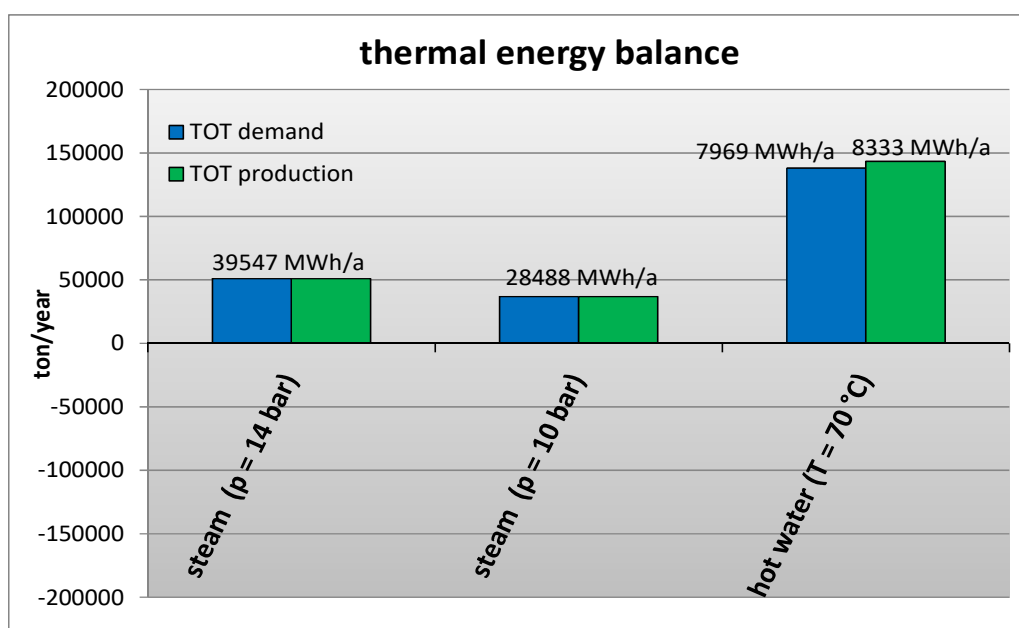


Figura 4-4 Bilancio di energia termica ripartito per fabbisogno di calore

In termini di consumo di acqua, la quantità totale di acqua “pulita” (acqua di rete) necessaria per il processo è stata stimata pari a 27.089 kg/h, di cui è possibile riciclare, attraverso la sezione di trattamento delle acque reflue, circa 21.022 kg/h. Pertanto, la configurazione complessiva di impianto presenta un fabbisogno netto di acqua dolce pari a 6.067 kg/h, corrispondenti a 48.633 ton/anno.

Per quanto riguarda invece il consumo di combustibili, nel complesso vengono consumati dal processo 113.106 l/anno di gasolio.

Concludendo, utilizzando il materiale residuale come combustibile solido per il sistema di recupero di energia, è stato stimato che è possibile raggiungere la completa autosufficienza per la domanda di energia termica, e circa il 93% della domanda totale di energia elettrica può essere soddisfatta dalla stessa unità di cogenerazione.

5. LA VALUTAZIONE DEL CICLO DI VITA

La consapevolezza dell'importanza della protezione degli ecosistemi ha determinato la crescente attenzione, da parte del mondo politico, industriale e dell'opinione pubblica, verso i possibili impatti ambientali associati ad un qualsiasi prodotto o servizio offerto dal nostro sistema economico.

L'impatto ambientale consiste sostanzialmente in una serie di **effetti e modificazioni degli ecosistemi, generati su uno o più comparti ambientali** come aria, acqua e suolo, causati dalle emissioni e dal prelievo di materie prime ed energia, conseguenza dei processi produttivi dei suddetti prodotti/servizi. La sua valutazione consiste nella individuazione e quantificazione di tali effetti e modifiche e costituisce una fase di importanza strategica nel processo di costruzione di sistemi produttivi più sostenibili. Una volta noto l'impatto ambientale di un prodotto/servizio, infatti, è possibile modificare gli assetti produttivi ed elaborare nuovi modelli di consumo, attraverso delle opportune azioni di miglioramento.

Una delle tecniche di valutazione dell'impatto ambientale è il **Life Cycle Assessment** o **LCA** (in italiano, Valutazione del Ciclo di Vita). Esso consiste nella determinazione degli impatti ambientali di un prodotto/servizio, attraverso l'identificazione e quantificazione dei flussi di materia e di energia in ingresso (*input*), e dei rifiuti e delle emissioni (immissioni nell'aria, nell'acqua e nel suolo) generati in uscita (*output*), secondo un approccio cosiddetto “dalla culla alla tomba”, ossia prendendo in considerazione tutte le fasi varie fasi del ciclo di vita, dalla pre-produzione, e quindi dall'estrazione e acquisizione delle materie prime, al fine vita, attraverso tutte le attività di trasformazione, distribuzione, uso (eventualmente riuso, riciclo e manutenzione), smaltimento e dismissione finale. I flussi di materia ed energia, una volta determinati, vengono infine quantificati in termini di indicatori di impatto ambientale.

Allo scopo di pervenire ad una valutazione dell'impatto ambientale degli *zuccheri di II generazione (Z2G)* da cardo, nel seguito, verrà in primo luogo illustrato in via generale il metodo LCA, e in particolare la sua applicazione per la determinazione di due indicatori di impatto: l'impronta di carbonio (*carbon footprint*) e l'impronta idrica (*water footprint*). Infine, verrà effettuato il calcolo di questi due indicatori per il processo di produzione di Z2G oggetto del presente studio.

5.1 Evoluzione e storia della metodologia per la quantificazione degli impatti ambientali: la Life Cycle Assessment (LCA)

L'idea di seguire un prodotto lungo tutte le fasi del suo ciclo di vita risale al periodo che va dalla fine degli anni 60 agli inizi degli anni 70, quando cominciarono ad essere elaborati i primi studi sulle implicazioni ambientali delle produzioni industriali. Tuttavia, per approdare al primo tentativo di standardizzazione metodologica dell'LCA, occorre arrivare agli inizi degli anni 90 con la definizione da parte della “Society of

Environmental Toxicology” (SETAC) di un documento, il “Code of Practice”, sullo sviluppo e l’armonizzazione di un metodo per la quantificazione degli impatti ambientali. Solo successivamente, l’“International Standard Organization” (ISO) ha assunto il compito formale di elaborare uno standard internazionale per l’LCA attraverso la stesura di due norme fondamentali: la ISO 14040 (*Environmental management – LCA – Principles and framework*) e la ISO 14044 (*Environmental management – LCA – Requirements and guidelines*) [30].

All’inizio del XXI secolo poi, a seguito del crescente interesse verso i temi ambientali e l’applicazione della metodologia LCA per la quantificazione degli impatti, la “United Nations Environment Programme” (UNEP) e la SETAC insieme hanno lanciato una partnership, nota come Life Cycle Initiative che, attraverso il miglioramento dei dati, degli indicatori e degli strumenti (tools) di supporto a disposizione, si è posta l’obiettivo della diffusione ed effettiva messa in pratica del Life Cycle Thinking (LCT) riferita alle produzioni industriali di beni di consumo e all’erogazione di servizi al pubblico.

L’LCT rappresenta l’attitudine a pensare in termini di “ciclo di vita” e racchiude una vera e propria filosofia di pensiero che analizza la sostenibilità ambientale, economica e sociale di un prodotto in modo circolare, progettando e riprogettando l’intero percorso in modo da aumentarne la sostenibilità. In ambito europeo, la Commissione Europea ha sottolineato l’importanza dell’LCA con la promozione della cosiddetta “Politica Integrata di Prodotto” (in inglese, Integrated Product Policy o IPP), parte integrante della strategia comunitaria per lo sviluppo sostenibile. L’obiettivo dell’IPP è quello di ridurre l’impatto ambientale di un prodotto implementando azioni di miglioramento lungo tutte le fasi del suo ciclo di vita.

Gli sviluppi più recenti della metodologia LCA sono riconducibili ad un suo “ampliamento” (*broadening*) che consiste principalmente nell’inclusione, nell’analisi LCA, di tutti e tre gli aspetti della sostenibilità: ambientale, sociale ed economica. Suoi ulteriori sviluppi riguardano l’“approfondimento” (*deepening*) della metodologia attraverso l’inclusione, oltre che di modelli di analisi di tipo tecnologico anche di quelli di tipo fisico (bilanci di massa), economico e comportamentale. Il metodo con il quale viene “ridisegnato” il prodotto secondo il suo ciclo di vita perseguendo la sostenibilità ambientale, economica, sociale è riconosciuto in letteratura come *Life Cycle Sustainability Analysis (SLCA)*. Il *Life Cycle Assessment (LCA)*, il *Life Cycle Costing (LCC)* e il *Social-LCA (s-LCA)* sono gli strumenti principali per l’applicazione di tale approccio.

Per gli scopi di questo lavoro, analizzeremo esclusivamente il metodo LCA, tralasciando lo studio degli altri due strumenti operativi per la valutazione della sostenibilità.

5.2 La struttura di una LCA secondo le ISO 14040/14044

La metodologia che descrive le procedure standard per la conduzione di una LCA è definita attraverso le norme ISO 14040/14044. Tali norme stabiliscono che l'LCA può essere utilizzata per:

- identificare opportunità di miglioramento delle *performance* ambientali delle varie fasi che compongono il ciclo di vita di prodotti/servizi;
- fornire informazioni ai *decision makers* in ambito industriale, politico e delle associazioni non governative;
- selezionare indicatori di *performance* ambientali rilevanti;
- operazioni di *marketing*.

Le fasi del ciclo di vita di un prodotto/servizio prese in considerazione dalle norme ISO sono quelle illustrate nella Figura 5-1. Esse possono essere sintetizzate come segue. 1) estrazione/acquisizione delle materie prime; 2) fabbricazione del prodotto o erogazione del servizio; 3) utilizzo, recupero e manutenzione, 4) riciclo e smaltimento.

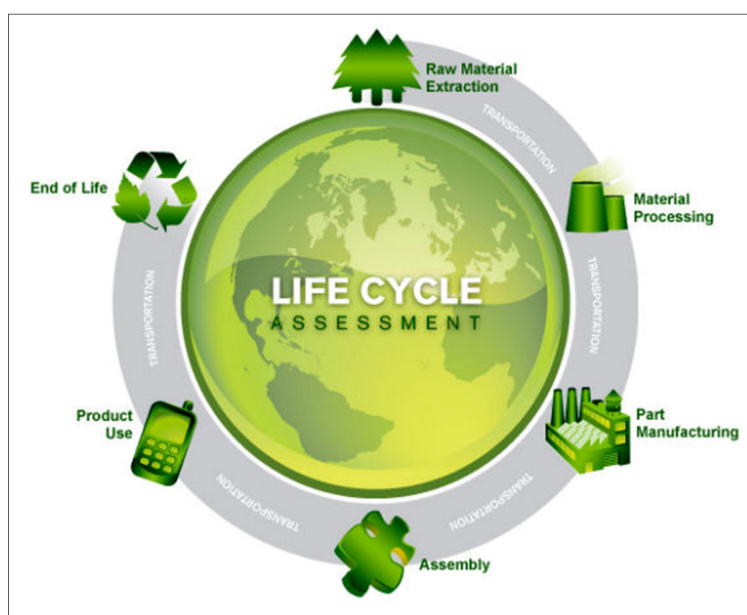


Figura 5-1 Fasi del ciclo di vita

Invece, sempre secondo quanto espresso dalle norme, le fasi in cui si articola uno studio di LCA sono le quattro rappresentate in Figura 5-2. Ciascuna di esse è per sua natura iterativa, cioè può essere migliorata e modificata iterativamente alla luce dei dati, delle informazioni e dei risultati ottenuti nelle fasi successive.

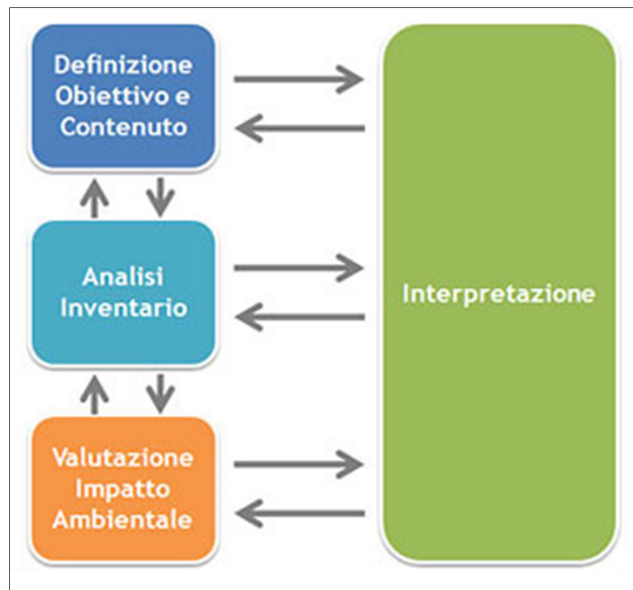


Figura 5-2 Struttura fondamentale dell'LCA

Le quattro fasi di una LCA sono:

1. **Definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione (*Goal and scope definition*)** – è la fase preliminare in cui vengono definiti gli obiettivi dello studio, l'unità funzionale, i confini del sistema, il fabbisogno e l'affidabilità dei dati, i limiti e le assunzioni.
2. **Analisi dell'inventario (*Life Cycle Inventory Analysis, LCI*)** – è la fase in cui viene ideato un modello del sistema reale e vengono quantificati i flussi di materia e di energia in ingresso e in uscita per ciascuna fase del ciclo di vita.
3. **Valutazione degli impatti (*Life Cycle Impact Assessment, LCIA*)** – è la fase in cui le informazioni ottenute durante la fase di inventario vengono classificate ed aggregate nelle diverse categorie di impatto, muovendo verso la comprensione e la quantificazione del danno ambientale.
4. **Interpretazione e miglioramento (*Lyfe Cycle Interpretation*)** – è la fase conclusiva in cui tutte le informazioni ed i risultati ottenuti vengono interpretati, mettendo in correlazione i dati fisici con dell'inventario con i problemi di carattere ambientale, e tradotti in raccomandazioni ed interventi per aumentare l'efficienza complessiva e le performance ambientali.

Definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione

La norma ISO 14044 afferma che in questa fase “*l'obiettivo ed il campo di applicazione dell'LCA devono essere definiti chiaramente e devono essere coerenti con l'applicazione prevista*”. La natura iterativa

dell’LCA comporta che l’obiettivo ed il campo di applicazione possano richiedere, nel corso dell’analisi, una successiva revisione.

La definizione dell’**obiettivo** prevede la chiara descrizione dell’applicazione prevista, delle motivazioni che inducono ad effettuare lo studio, del tipo di pubblico a cui esso è destinato e se i risultati sono finalizzati ad essere usati per asserzioni comparative e divulgati pubblicamente.

Nella definizione del **campo di applicazione** occorre invece considerare e descrivere chiaramente i seguenti aspetti:

- il *sistema prodotto* ovvero l’insieme di unità di processo con *flussi elementari*¹² e *flussi di prodotti*¹³ usato per modellizzare il ciclo di vita di un prodotto;
- le *funzioni del sistema* ovvero le sue caratteristiche prestazionali;
- l’*unità funzionale* ovvero la misura o quantità di prodotto presa come riferimento per l’analisi e la valutazione dell’impatto;
- i *confini del sistema* ovvero l’ampiezza del sistema considerato;
- le *procedure di allocazione* ovvero la ripartizione dei flussi in ingresso o in uscita da un processo unitario o da un sistema di prodotto, tra il prodotto considerato e uno o più suoi coprodotti;
- le *metodologie di valutazione dell’impatto* ovvero i tipi di impatto e l’interpretazione da utilizzare;
- i *requisiti dei dati e la loro qualità* ovvero la loro precisione, completezza, rappresentatività, coerenza e riproducibilità;
- le *ipotesi e le limitazioni*.

Analisi dell’inventario (Life Cycle Inventory Analysis, LCI)

La seconda fase di una LCA è la cosiddetta **analisi dell’inventario**, ovvero la fase in cui si procede alla raccolta dei dati ed alla definizione delle procedure di calcolo utili a quantificare i flussi in entrata e quelli in uscita relativi al *sistema di prodotto* oggetto di studio. Come le altre, anche questa fase è iterativa: i dati raccolti vanno ad aumentare la conoscenza del sistema e quindi possono richiedere una successiva revisione.

Per agevolare la raccolta dei dati è utile tracciare un diagramma di flusso che evidenzia la successione e l’interconnessione delle unità di processo, corrispondenti ai singoli stadi di trasformazione o a loro raggruppamenti, che compongono il ciclo di vita del prodotto; per ogni singola unità di processo si identificheranno quindi i relativi flussi elementari e di prodotto. Per quanto possibile, i dati raccolti dovrebbero essere *dati primari*, ovvero raccolti direttamente sul campo, ed eventualmente in mancanza di

¹² *Flusso elementare*: flusso di materia o energia che entra nel sistema (quindi prelevato dall’ambiente senza alcuna trasformazione operata dall’uomo) o che esce dal sistema (quindi scaricato nell’ambiente senza alcuna trasformazione operata dall’uomo)

¹³ *Flusso di prodotto*: prodotti in ingresso e in uscita da un altro sistema di prodotti

essi si farà ricorso all'uso di *dati secondari*, cioè provenienti dalla letteratura o da banche dati, di cui è necessario citare la fonte e la data di pubblicazione. In caso di indisponibilità anche di questi ultimi, si può fare riferimento a *dati terziari*, ovvero ricavati da stime o valori medi, per i quali è necessario indicare invece il metodo di calcolo.

Una problematica che spesso insorge nell'LCI è la cosiddetta **allocazione**, che si presenta nel caso di processi multifunzionali quali sono appunto le bioraffinerie. In un sistema prodotto può accadere infatti che vi siano una o più unità di processo che realizzano più di una funzione, e di conseguenza presentino dei coprodotti in uscita. Quando questo accade, bisogna ripartire i consumi e le emissioni tra il prodotto oggetto dello studio e i suoi coprodotti attraverso una determinata metodologia di allocazione. Ci sono diversi modi di affrontare la questione, ma sostanzialmente si possono definire due approcci fondamentali ovvero:

- la **sostituzione/espansione** in cui si introduce un “processo evitato” ossia quello di produzione del (o dei) coprodotti e si sottraggono i relativi impatti a quelli del sistema in esame;
- la **partizione** in cui suddivide il processo multifunzionale oggetto dello studio in due o più sottoprocessi monofunzionali. In pratica ciò si traduce nel fatto che l'impatto ambientale del sistema in esame si suddivide tra i diversi coprodotti in base alle loro caratteristiche fisiche (massa, volume, energia) o in base ad altre grandezze ad essi associate (valore economico).

Sono stati studiati inoltre, in particolar modo per le bioraffinerie, dei metodi di allocazione che prevedono un assetto ibrido che coinvolge entrambi i metodi sopra indicati.

Valutazione degli impatti (Life Cycle Impact Assessment, LCIA)

Nella fase di **Valutazione degli Impatti**, le informazioni ottenute durante la fase di inventario vengono classificate ed aggregate nelle diverse categorie di impatto allo scopo di pervenire ad una comprensione e quantificazione degli effetti ambientali.

La ISO 14044 articola questa fase nei seguenti step:

- **selezione e definizione** delle categorie di impatto, ossia dei fenomeni fisici che suscitano interesse e preoccupazione, e delle loro rappresentazioni quantificabili costituite dagli eco-indicatori;
- **classificazione** dei flussi elementari di inventario nelle diverse categorie di impatto ossia secondo il fenomeno fisico di cui sono responsabili;
- **caratterizzazione** basata su modelli matematici che permettono di ottenere dei fattori di caratterizzazione che convertono i flussi di inventario nelle unità di riferimento della categoria di

impatto a cui afferiscono (ad es. GWP - Potenziale per il riscaldamento globale, AP - Potenziale di acidificazione). Una volta convertiti nella stessa unità, i vari flussi attinenti alla medesima categoria di riferimento possono essere aggregati in un unico eco-indicatore;

- **normalizzazione**, fase in cui gli indicatori ottenuti vengono confrontati con un valore di riferimento dello stesso indicatore. In genere esso consiste nel valore globale annuale associato ad una nazione o una regione eventualmente diviso per il relativo numero di abitanti;
- **aggregazione e/o pesatura**. Gli indicatori di impatto vengono moltiplicati per dei fattori di peso e fra loro sommati per ottenere uno o più indicatori globali.

Secondo le norme ISO i primi tre step sono obbligatori mentre gli ultimi due facoltativi.

Interpretazione e miglioramento

Nella quarta ed ultima fase dell'LCA, tutti i risultati ottenuti nelle fasi precedenti vengono valutati in base all'obiettivo ed al campo di applicazione stabiliti, con lo scopo di trarre conclusioni e raccomandazioni.

La norma UNI EN ISO 14044 specifica che l'interpretazione deve prevedere tre tipologie di controllo:

- controllo di **completezza** con cui garantire la disponibilità e la completezza di tutte le informazioni e dei dati;
- controllo di **sensibilità** per stabilire l'attendibilità dei risultati finali e delle conclusioni;
- controllo di **coerenza** per determinare la coerenza delle ipotesi, dei metodi e dei dati con l'obiettivo ed il campo di applicazione.

Le conclusioni, le raccomandazioni e l'elenco dei possibili miglioramenti costituiscono poi la parte finale della fase.

5.3 Metodi semplificati per l'LCA

La metodologia stabilita nelle norme ISO 14040/44 e descritta nei paragrafi precedenti comporta un'alta complessità di analisi e un elevato costo degli studi completi di LCA.

Per questo motivo, negli ultimi anni sono stati sviluppati dei metodi semplificati per l'LCA, sia a livello di metodologia di calcolo sia a livello di comunicazione verso l'esterno. Alcuni di questi metodi offrono, rispetto ad uno studio LCA completo, il vantaggio di evidenziare le prestazioni ambientali riferite ad una sola categoria ambientale tramite la valutazione di specifici indicatori di sostenibilità ambientale, i cosiddetti eco-

indicatori. La loro introduzione ha prodotto il risultato, da un lato, di facilitare e rendere semplice e veloce lo studio e, dall'altro, di rendere facili e immediate la comunicazione e l'interpretazione del suo risultato.

Per gli scopi di questo lavoro, sono stati presi in considerazione due metodi per l'LCA semplificata, riconducibili a due validissimi strumenti per la misura dell'impatto ambientale e la comunicazione della sostenibilità associata agli Z2G da cardo: l'impronta di carbonio (*carbon footprint*) e l'impronta idrica (*water footprint*) – (Figure 5-4 e 5-5 rispettivamente).

5.4 La *carbon footprint*

La *carbon footprint* o impronta di carbonio (Figura 5-3) è un eco-indicatore che valuta l'assorbimento e l'emissione di gas clima-alteranti nell'arco dell'intera vita di un prodotto/servizio ossia i gas ad effetto serra disciplinati dal Protocollo di Kyoto: anidride carbonica (CO₂), metano (CH₄), ossido nitroso (N₂O), il gruppo degli idrofluorocarburi (HFCs), dei perfluorocarburi (PFCs) e l'esfluoruro di zolfo (SF₆) e si esprime in tonnellata di anidride carbonica equivalente (tCO₂eq).

Nel calcolo della *carbon footprint* si tiene conto di tutti i gas a effetto serra, attraverso il potenziale di riscaldamento globale (Global Warming Potential, GWP) di ognuno, che rappresenta il rapporto fra il riscaldamento causato dallo specifico GHG in uno specifico intervallo di tempo (ad es. 100 anni) e il riscaldamento causato nello stesso periodo dalla stessa quantità di CO₂. La *carbon footprint* sarà calcolata quindi come la somma di tutti i flussi di gas serra, rilasciati o rimossi, ciascuno moltiplicato per il proprio GWP a 100 anni fornito dalla IPCC.

Negli ultimi tempi, l'importanza sempre maggiore assunta a livello industriale da questo indicatore ha portato alla pubblicazione di una norma dedicata, la ISO 14067. Anche il British Standard Institution (BSI) si è occupato della definizione di uno standard volto alla compilazione e pubblicazione di risultati del calcolo della carbon footprint, il cui lavoro è confluito nella pubblicazione delle linee guida del PAS (Publicly Available Specification) 2050:2011.

Un'altra metodologia per il calcolo dell'impronta di carbonio è quella riportata nella direttiva Europea 2009/28/CE "Renewable Energy Directive" (RED). Essa, legata sempre ad un approccio al ciclo di vita, nasce per quantificare le emissioni di gas GHG provenienti dalla produzione e dall'uso di biocarburanti e bioliquidi che vengono calcolate attraverso la seguente formula:

$$E = E_{EC} + E_L + E_P + E_{TD} + E_U - E_{SCA} - E_{CCS} - E_{CCR} - E_{EE}$$

dove:

E = il totale delle emissioni derivanti all'uso di carburante;

E_{EC} = le emissioni derivanti dall'estrazione e dalla coltivazione delle materie prime;

E_L = le emissioni annualizzate risultanti da modifiche degli stock di carbonio a seguito del cambiamento della destinazione dei terreni;

E_P = le emissioni derivanti dai processi di lavorazione delle materie prime;

E_{TD} = le emissioni derivanti dal trasporto e dalla distribuzione di materie prime, intermedi e carburante;

E_U = le emissioni derivanti dall'uso del biocarburante;

E_{SCA} = la riduzione delle emissioni grazie all'accumulo di carbonio nel suolo mediante una migliore gestione agricola;

E_{CCS} = la riduzione delle emissioni grazie alla cattura e allo stoccaggio geologico del carbonio;

E_{CCR} = la riduzione delle emissioni grazie alla cattura e alla sostituzione del carbonio;

E_{EE} = la riduzione delle emissioni grazie all'elettricità eccedentaria prodotta dai sistemi di cogenerazione che forniscono calore al processo di produzione del biocombustibile.

Tutte le emissioni, espresse in tCO_2eq sono riferite ad un MJ di energia ottenibile dal biocarburante.

E' importante sottolineare che nella metodologia non si tiene conto della CO_2 catturata durante la fase di crescita della biomassa e nello stesso tempo sono considerate pari a zero le emissioni relative alla fase d'uso del biocombustibile.

I valori di emissione di CO_2eq sopra riportati vengono ottenuti moltiplicando i valori di input dell'intero processo produttivo per degli opportuni coefficienti ricavati da studi LCA, effettuati da un consorzio guidato dal Joint Research Centre, allo scopo di ottenere dei valori di riferimento (standard values) per le emissioni di GHG legati alla produzione di alcuni biocombustibili. Questi valori standard sono stati divulgati grazie al progetto europeo BioGrace il cui scopo è stato quello di armonizzare i calcoli delle emissioni GHG che devono essere effettuati in ottemperanza alle direttive RED e Fuel Quality (FQD) [31, 32].

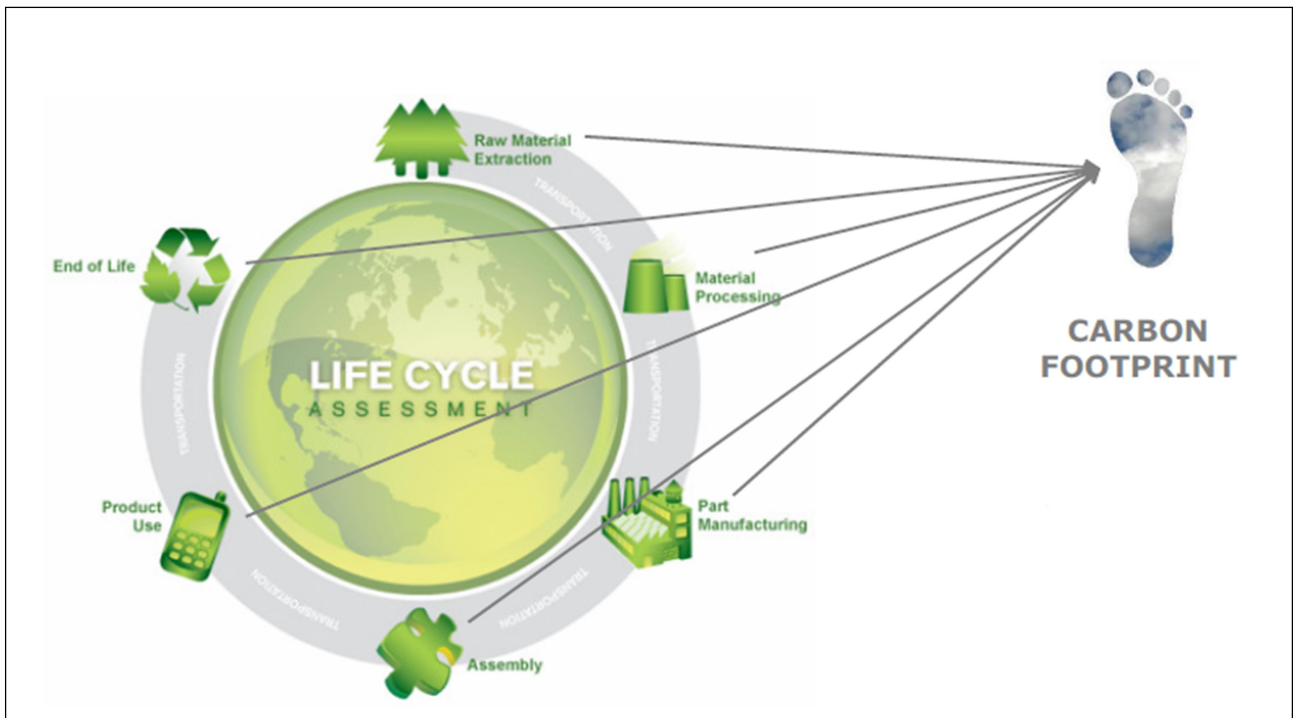


Figura 5-3 Carbon footprint sul ciclo di vita

5.5 La water footprint

La **water footprint** – in italiano, *impronta idrica* – (Figura 5-4) è un indicatore del consumo e della degradazione di acqua associati, direttamente o indirettamente, ad un prodotto o servizio. Essa rappresenta il volume totale di acqua dolce consumata, evaporata e/o inquinata per unità di tempo nel corso dello svolgimento delle attività legate alla fabbricazione di un prodotto o all'erogazione di un servizio. Oltre ad essere un indicatore quantitativo, è un indicatore geografico esplicito, misurabile nel luogo esatto in cui il prodotto/servizio viene fabbricato o erogato e riferibile a ciascuna singola fase del processo di fabbricazione e/o erogazione.

Come per un servizio, la **water footprint** di un prodotto è data dalla somma di tre componenti, identificate come:

- **water footprint blu**
- **water footprint verde**
- **water footprint grigia**

e descritte in dettaglio di seguito.

La ***water footprint blu*** (*impronta d'acqua blu*) rappresenta il volume totale di **acqua superficiale e sotterranea**, consumata o evaporata durante il processo di produzione di un prodotto o incorporata nel prodotto stesso. Include l'acqua estratta dalla superficie o dalla falda acquifera in un bacino di utenza e tornata ad un altro bacino di utenza o al mare.

La ***water footprint green*** (*impronta d'acqua verde*) rappresenta il volume totale di **acqua piovana** (che non contribuisce al ruscellamento superficiale o sotterraneo) evaporata o traspirata attraverso le piante o il suolo e successivamente utilizzata nel processo di produzione di un prodotto. Il ruolo di questa frazione è particolarmente rilevante nel caso dell'agricoltura e della silvicoltura non irrigue in termini di risparmio di *acqua blu*.

La ***water footprint gray*** (*impronta d'acqua grigia*) rappresenta il volume totale di **acqua inquinata** misurata come il volume di acqua dolce necessario a diluire il carico di inquinanti generato dal processo di produzione di un prodotto in modo che la qualità delle acque torni ai livelli di concentrazione ottimali e agli standard qualitativi originali.

Così definita, la *water footprint* è una misura volumetrica del consumo, dell'evaporazione e dell'inquinamento dell'acqua. Non misura quindi la gravità dell'impatto a livello locale, ma fornisce un'indicazione della sostenibilità spazio-temporale (in quel posto e in quell'arco di tempo) della risorsa acqua utilizzata per fini antropici.

Il concetto di *water footprint* è stato introdotto nel 2002 da Arjen Hoekstra professore di Water Managment all'Università di Twente in Olanda al fine di misurare la quantità di acqua consumata e/o degradata lungo l'intero ciclo di vita di beni e servizi.

Nel luglio del 2014, la International Organization for Standardization ha pubblicato la norma ISO 14046 (Environmental Management Water Footprint Principles, Requirements and Guidelines) per soddisfare l'esigenza di assicurare trasparenza, omogeneità e credibilità nell'analisi della Water Footprint e nel reporting dei risultati.

La WF dovendo includere sia l'utilizzo che l'inquinamento della risorsa lungo l'intero ciclo di vita ha introdotto due componenti per la sua valutazione:

- la ***Water Availability Footprint***, che riguarda il consumo vero e proprio di acqua in rapporto alla sua reale disponibilità.
- La ***Water Degradation Footprint***, che riguarda invece il rilascio di sostanze inquinanti nelle acque di scarico e i potenziali impatti associati.

La metodologia di calcolo della ISO 14046, nel caso di applicazione ai prodotti, è analoga a quella riportata nella ISO 14044, essa prevede infatti:

- la *Water Footprint Inventory Analysis* dove si effettua la quantificazione dei flussi di acqua prelevata, consumata e scaricata lungo il ciclo di vita del prodotto
- la *Water Footprint Impact Assessment*, che sulla base dei risultati della fase precedente, approda alla valutazione degli impatti relativi al consumo alla degradazione della risorsa.

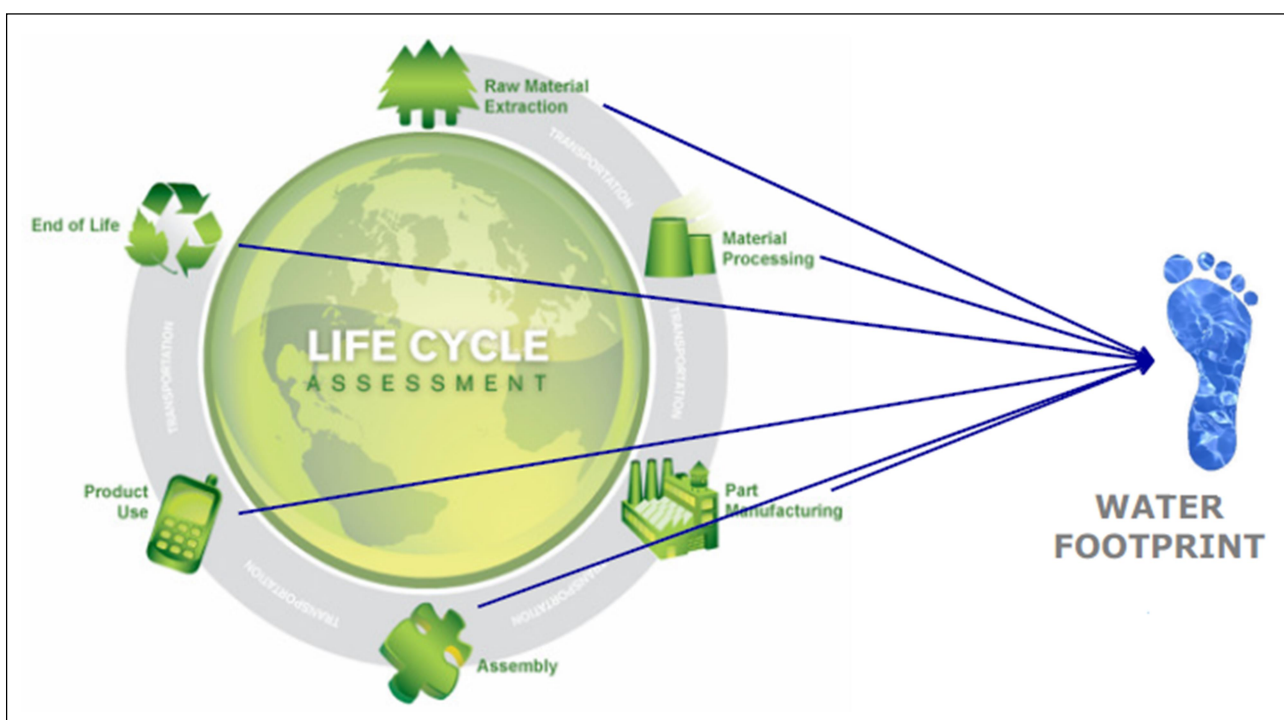


Figura 5-4 *Water footprint* sul ciclo di vita

6. L'IMPATTO AMBIENTALE DEGLI Z2G DA CARDO

In questo Capitolo vengono riportati i risultati della valutazione dell'impatto ambientale del processo di produzione degli Z2G da cardo. L'impatto è stato misurato tenendo conto di due tra i principali indicatori di sostenibilità ambientale: l'impronta di carbonio (*carbon footprint*), per il calcolo delle emissioni e delle rimozioni di gas serra in atmosfera, e l'impronta idrica (*water footprint*), per il calcolo dei volumi di acqua consumati o degradati.

Il calcolo della *carbon footprint* è stato eseguito seguendo il metodo illustrato nell'Allegato V della Direttiva 2009/28/EC sulle energie rinnovabili (RED). Benché tale metodo si applichi alla produzione di biofuel e bioliquidi, è stato qui preso in considerazione in virtù della sua semplicità di applicazione e, allo stesso tempo, perché non si limita solo a fornire raccomandazioni ma offre una descrizione dettagliata di come esso debba essere applicato [31]. Per il calcolo della *water footprint* si è deciso invece di seguire le indicazioni fornite dal manuale “*The Water Footprint Assessment Manual*” [32].

Entrambi i metodi seguono un approccio “al ciclo di vita”, considerando tutte le fasi del processo produttivo e quantificando, per ognuna di esse, i flussi di materia e di energia in ingresso (*input*) ed in uscita ed i rilasci nell'ambiente (*output*). In quest'ottica, l'intero processo produttivo degli Z2G da cardo è stato scomposto in tre fasi, dal campo alla bioraffineria, che includono la fase di coltivazione, la fase di trasporto e quella di bioraffineria. Non è stata inclusa nell'analisi la fase finale di fermentazione degli zuccheri a 1,4-biobutandiolo (1,4-BDO) per la produzione di *bioplastiche* e l'eventuale fase di recupero e fine vita, limitando l'analisi ad un'analisi di tipo “*dalla culla al cancello*” (in inglese, “*from cradle to gate*”). L'interesse economico ed industriale nell'estrarre Z2G dalla biomassa lignocellulosica e dalle radici di cardo è legato principalmente alla possibilità di ottenere bio-BDO rinnovabile da impiegare in sostituzione dell'1,4-BDO fossile nella produzione di alcune tipologie di bioplastiche. Tuttavia, negli ambiti e per gli scopi di questo lavoro, tale aspetto non è stato preso in considerazione.

Tutti i dettagli dell'analisi sono riportati nel seguito.

6.1 Definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione

L'obiettivo di quest'ultima parte del lavoro è stato quello di valutare l'impatto ambientale della produzione di Z2G in una bioraffineria da cardo in termini di *carbon footprint* e *water footprint*.

I valori ottenuti, soprattutto in termini di *carbon footprint*, sono stati poi confrontati con quelli riportati in letteratura per gli zuccheri di I generazione (Z1G), da destinare sempre alla produzione di BDO.

Per raggiungere l'obiettivo prefissato, il processo di produzione degli Z2G è stato suddiviso in tre fasi, ciascuna caratterizzata da flussi di materiali ed energia in ingresso (*input*) e flussi di materiali ed energia in uscita (*output*).

Le fasi considerate sono:

- la fase di **coltivazione** che comprende la coltivazione e la raccolta in campo della biomassa residuale di cardo;
- il **trasporto** che prevede il trasporto della biomassa raccolta dal campo all'impianto di bioraffineria;
- la fase di **bioraffineria** ovvero la fase di trasformazione del residuo lignocellulosico in Z2G.

Lo schema semplificato del processo è descritto in Figura 6-1 [34, 35].

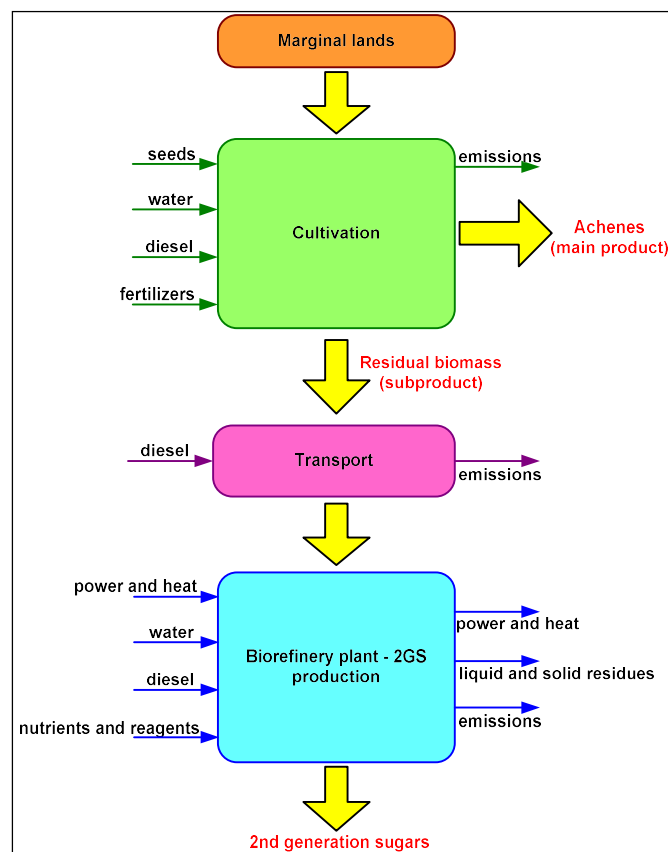


Figura 6-1 Schema semplificato del processo produttivo degli Z2G da cardo

Tra i principali *input* ed *output* alle varie fasi, ci sono i materiali e l'energia necessari allo svolgimento delle operazioni agricole, di trasporto e di processo, i prodotti ed i sottoprodotti, l'eventuale energia recuperata sotto forma di energia termica o elettrica, le emissioni ed i residui nell'ambiente.

L'**unità funzionale**, data dalla quantità di prodotto presa come riferimento per l'analisi di impatto, è stata definita pari ad **1 kg di Z2G** prodotti all'uscita dell'impianto di bioraffineria. I confini del sistema, ovvero la

sua ampiezza, sono stati rappresentati dalla linea continua di Figura 6-1 e includono le tre fasi menzionate prima.

La fase di coltivazione e quella di bioraffineria rappresentano le fasi più complesse. Diversamente dalla fase di trasporto, caratterizzata da un solo *input*, un solo *output* e da un'unica operazione (il trasporto stesso), sono caratterizzate da un numero maggiore di dati in ingresso e in uscita e da più operazioni, più o meno complesse.

Per la fase di coltivazione, le operazioni sono le comuni operazioni agricole: aratura del campo, semina, fertilizzazione, irrigazione (se prevista), raccolta ed andatura della biomassa.

Per la fase di bioraffineria, le operazioni sono quelle individuate nel *layout* ottimizzato di processo (Figura 6-2): pretrattamento della biomassa, estrazione dell'emicellulosa, idrolisi della cellulosa, filtrazione, concentrazione, produzione di enzimi in situ, micro/ultra filtrazione, trattamento degli effluenti, recupero energetico.

La maggior parte dei dati usati nello studio sono **dati primari o secondari** e questo ha consentito di ottenere dei risultati caratterizzati da un elevato grado di precisione ed affidabilità.

L'**allocazione** infine è stata eseguita applicando il *metodo della partizione su base economica*, essendo il prodotto oggetto di studio (il residuo lignocellulosico) ed il suo co-prodotto (i semi ricavabili dal cardo) entrambi collocabili sul mercato come intermedi per la produzione di prodotti *bio-based*. Il **fattore di allocazione** è pari a $AF=0,66$ ed è stato calcolato sulla base dei rispettivi prezzi di mercato.

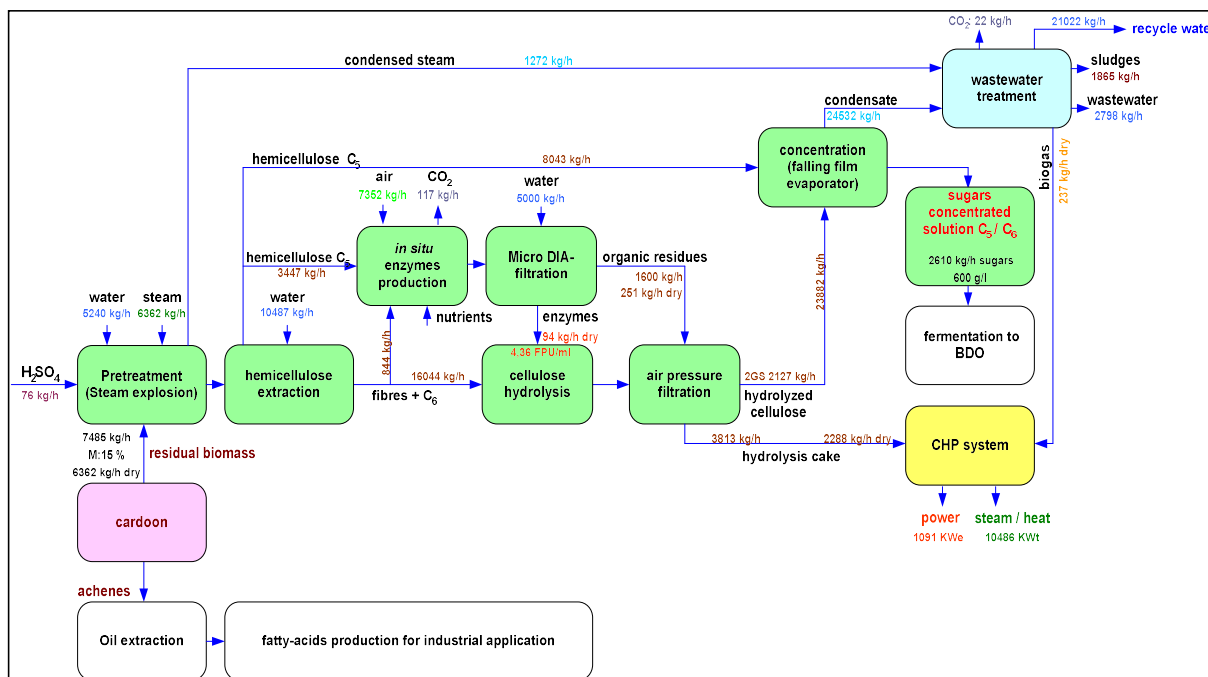


Figura 6-2 Layout ottimizzato della bioraffineria da cardo

6.2 Analisi di inventario (LCI)

Per ciascuna fase del processo produttivo degli Z2G da cardo, è stato costruito l'inventario (LCI) dei flussi di ingresso (materiali ed energia) e di uscita (materiali, energia, emissioni e rilasci nell'ambiente).

1. Coltivazione

Gli inventari contenenti rispettivamente i flussi in ingresso e in uscita dalla fase di coltivazione sono riassunti nelle Tabelle 6-1 e 6-2 rispettivamente.

I dati relativi alla fase di coltivazione provengono da pregresse attività di ricerca in campo agronomico condotte da ENEA su campi sperimentali di cardo [36]. Il punto di partenza di queste attività è stato un terreno agricolo lasciata incolto per anni. I dettagli del sito sperimentale sono riportati nella Tabella 6-3.

Input	Unità	Quantità
Semi	kg/ha	5
Fertilizzanti		
N	kg/ha	200
P	kg/ha	100
K	kg/ha	200
Pesticidi	kg/ha	0
Erbicidi	kg/ha	0
Combustibile	kg/ha	41,8

Tabella 6-1 Lista degli input per la fase di coltivazione

Output	Unità	Quantità
Acheni (prodotto principale)	kg/ha	1124
Biomassa residuale (sottoprodotto)	t/ha	9,675

Tabella 6-2 Lista degli output per la fase di coltivazione

Ubicazione del sito	ENEA C.R. Trisaia S.S. 106 Jonica 75025 Policoro (MATERA), ITALIA
Latitudine	40° 09' N
Longitudine	16° 38' E
Altitudine	30 m s.l.m.
Clima	Clima secco
Terreni	Argilla ± sabbia, buona profondità e consistenza, bassa sostanza organica

Tabella 6-3 Dettagli del sito sperimentale

Il terreno è stato preparato all'impianto con una fertilizzazione di base (eseguita due volte nel primo anno) seguita da una lavorazione intensa (aratura profonda ed erpicatura). Le piantine di cardo, precedentemente ricavate in un semenzaio, sono state poi trapiantate nel terreno, con una densità di 1 pianta/m². Dopo il primo anno di coltivazione, il cardo è stato fatto accrescere per due anni per raggiungere il suo pieno potenziale produttivo. Alla fine del terzo anno, la produzione è stata di 12,9 t/ha (corrispondente a circa 9.675 t/ha di biomassa residuale) in condizioni standard non irrigue. La biomassa epigea è stata raccolta una sola volta nell'arco del terzo anno, alla fine dell'estate, ed è stata andanata in rotoballe. Tutti i dati agronomici provengono da misure sperimentali effettuate direttamente in campo e sono pertanto **dati primari**. Solo il dato sul consumo medio di combustibile utilizzato per lo svolgimento delle operazioni agricole in campo è stato ricavato considerando i valori medi dei consumi delle macchine agricole ricavati dalla letteratura di settore e sono, pertanto, **dati secondari**.

2. Trasporto

Il trasporto della biomassa residuale di cardo dal campo all'impianto di bioraffineria è stato modellizzato immaginando di trasportare la biomassa con un camion di portata massima a pieno carico pari a 40 t (27 t carico) su una distanza pari a 100 km A/R. Tale distanza è stata fissata arbitrariamente tenendo conto di una serie di parametri: 1) distanza massima di 70 km nella fornitura di biomassa per usi energetici (schema di sostegno per la filiera corta in Italia); 2) limite superiore di 100 km per garantire la convenienza economica della catena di approvvigionamento. L'inventario relativo alla fase di trasporto è riportato nella Tabella 6-4.

Input	Unità	Quantità
Distanza (A/R)	km	70-100
Efficienza del trasporto	MJ/t,km	0,94
Fattore di emissione del combustibile	kgCO _{2eq} /MJ	0,08764

Tabella 6-4 Lista degli input per la fase di trasporto

Tutti i dati sul trasporto provengono dalla letteratura di settore e sono, pertanto, **dati secondari**.

3. Bioraffineria

La fase di bioraffineria è stata modellizzata considerando tutti gli input di materiali e di energia delle singole operazioni (*sottounità*) di processo nella sua configurazione ottimizzata di Figura 6-2.

Fatta eccezione per la prima e l'ultima sottounità, i flussi in uscita da ciascuna sottounità rappresentano flussi in ingresso per la sottounità successiva, con conseguente annullamento degli effetti in termini di rilascio di emissioni in atmosfera e consumo di acqua. Tutti i dati di processo sono stati ricavati da lavori sperimentali pregressi condotti da ENEA e da informazioni di dettaglio sul funzionamento delle macchine, direttamente fornite dai produttori. A titolo esemplificativo, si riporta la lista degli input e degli output per la sola sottounità di pretrattamento della biomassa via *Steam Explosion* (Tabelle 6-5 e 6-6).

Input	Unità	Quantità
Biomassa residuale di cardo (15% U, 6362 kg/h dry)	kg/h	7486
H ₂ SO ₄	kg/h	76
Vapore	kg/h	6362
Acqua	kg/h	6240
Energia elettrica	kWh	192

Tabella 6-5 Lista degli input per la sottounità di pretrattamento

Input	Unità	Quantità
Esploso	kg/h	17884 (5344 dry)
Sostanze volatili	kg/h	1272 (1018 dry)

Tabella 6-6 Lista degli output per la sottounità di pretrattamento

Nello schema di processo riportato in Figura 6-2 sono invece evidenziati i valori dei flussi di materiali e di energia per l'intero processo. Da questi, è possibile risalire agli altri inventari.

6.3 Valutazione degli impatti (LCIA)

Dopo aver costruito gli inventari, sono stati valutati gli impatti ambientali. La fase di valutazione degli impatti (LCIA) è stata condotta separatamente per la *carbon footprint* e la *water footprint* come riportato nel seguito.

▪ Carbon footprint

L'impronta di carbonio (*carbon footprint*) riferita alla produzione di **1 kg di Z2G da cardo** è stata calcolata utilizzando la formula delineata nella Direttiva RED descritta nei paragrafi precedenti dove però E è espressa in termini di $\text{CO}_{2\text{eq}}/\text{kgZ2G}$ e non in termini di $\text{CO}_{2\text{eq}}/\text{MJbiofuel}$. Nel nostro caso l'equazione assume la forma:

$$E = E_{\text{EC}} + E_{\text{L}} + E_{\text{P}} + E_{\text{TD}} \quad (\text{Equazione 6-1})$$

essendo stati considerati nulli i termini:

- E_{U} : in quanto, poiché il nostro prodotto non essendo un biocombustibile non sarà soggetto a combustione, le emissioni relative alla sua fase d'uso come intermedio verranno computeate nell'ambito dei processi di trasformazione nel prodotto finito;
- E_{SCA} : non essendo disponibili dati su possibili interventi migliorativi nella gestione agricola nel caso della coltivazione del cardo;
- E_{CCS} : non essendo previste all'interno dei confini del sistema processi di cattura e stoccaggio geologico della CO_2 prodotta nel processo;
- E_{CCR} : non essendo previste all'interno dei confini del sistema processi di utilizzo dell'anidride carbonica prodotta nel processo nella produzione di prodotti e servizi;

- E_{EE} : la ragione di tale assunzione, in questo caso, risiede nel fatto che, nonostante all'interno della bioraffineria sia presente un impianto di cogenerazione dimensionato sulla base del vapore richiesto dal processo, elettricità da esso prodotta è interamente utilizzata all'interno dal processo coprendone parzialmente i consumi totali e quindi non essendo spendibile all'esterno non produce crediti di CO_2 .

Inoltre, in ottemperanza alla metodologia RED, sono state considerate pari a zero le emissioni relative alla CO_2 biogenica emessa durante le fasi di processo (combustione del biogas e della lignina e digestione aerobica dei condensati) essendo compensate dalla CO_2 sequestrata durante la fase di crescita della biomassa, il cui credito non è stato tenuto in considerazione.

Nella fase di coltivazione sono state computate le emissioni dirette di N_2O legate all'applicazione di fertilizzanti azotati, così come previsto dalla metodologia RED mentre, nella fase di bioraffineria, si è tenuto conto delle emissioni legate ai processi di trattamento dei reflui in maniera da rendere questi ultimi idonei allo smaltimento.

Non sono state considerate le emissioni relative alla produzione di $NaOH$, $AD13$, $CaOH_2$ e urea utilizzati nei processi di trattamento degli effluenti a causa dei flussi esigui coinvolti e la mancanza di dati a disposizione.

E_L è stato calcolato utilizzando i dati forniti in letteratura riguardanti il *carbon stock* di riferimento, misurato per un'area erbosa rappresentativa della Sardegna, e il *carbon stock* associato alla coltivazione del cardo sempre per la stessa area [37].

Sulla base di queste assunzioni le emissioni di gas ad effetto serra associate alla fase di coltivazione per 1 kg di biomassa residuale prodotta sono pari a $0,23 \text{ kgCO}_{2eq}$, laddove questo valore tiene conto del fattore di allocazione ($AF=0,66$) calcolato sulla base del valore economico dei semi e del residuo lignocellulosico, materia prima del processo considerato.

Le emissioni di gas serra associate al trasporto di 1 kg di biomassa sono risultate invece pari a $0,0082 \text{ kgCO}_{2eq}$ nell'ipotesi di percorrere, dal campo alla bioraffineria, una distanza teorica massima di 100 km (A/R) e trasportare la biomassa residuale con un camion di portata massima a pieno carico di 40 t (27 t carico).

Le emissioni legate alle fasi di trasporto e coltivazione, una volta rapportate a 1 kg di zuccheri prodotti, sommate alle emissioni associate ai processi di lavorazione dell'impianto di bioraffineria ($0,076 \text{ kgCO}_{2eq}/\text{kgZ2G}$), forniscono un valore complessivo di **$0,79 \text{ kgCO}_{2eq}/\text{kgZ2G}$** .

▪ Water footprint

Il calcolo dell'**impronta idrica** (*water footprint*) è stato suddiviso in due parti: la prima riferita alla fase di coltivazione (W_C) e la seconda riferita alla fase di bioraffineria (W_B). La somma dei due contributi (W_{TOT}) restituisce il volume totale di acqua consumata o degradata nel processo di produzione degli Z2G da cardo:

$$W_{TOT} = W_C + W_B \quad (\text{Equazione 6-2})$$

La fase di coltivazione è caratterizzata dall'assenza di irrigazione. Questo equivale a dire che il consumo di acqua "pulita" (*acqua blu*) per la coltivazione del cardo è nullo. Non è invece nullo il contributo di acqua evapo-traspirata attraverso la pianta ed il suolo (*acqua verde*) nella fase di impianto e accrescimento della stessa. Dai dati sperimentali ENEA sulla coltivazione del cardo, le precipitazioni annue calcolate nel terzo anno di coltivazione sono state pari a 722 mm [36].

Il consumo di acqua riferito alla fase di bioraffineria è stato calcolato pari a 27089 kg/h di acqua pulita (*acqua blu*), dei quali, attraverso la sezione di trattamento delle acque, è possibile riciclare all'incirca 21.022 kg/h. Pertanto, nella configurazione completa di impianto, l'impronta idrica della fase è pari all'incirca di 6.067 kg/h di acqua "pulita" (*water footprint blue*), corrispondenti a 48.633 ton/anno.

6.4 Interpretazione e miglioramento

Il valore della *carbon footprint* calcolato per l'intero processo di produzione degli Z2G da cardo è pari a 0,79 kgCO₂eq/kgZ2G. La fase di coltivazione conta per un valore pari 0,69 kgCO₂eq per kgZ2G prodotto, quella di trasporto incide pochissimo, solo per lo 0,025 kgCO₂eq/ kgZ2G, mentre la fase di bioraffineria contribuisce per lo **0,076 kgCO₂eq/kgZ2G**. Possibili azioni di miglioramento possono essere intraprese lungo tutta la filiera; tra queste vi sono: una gestione ottimizzata della fase di coltivazione (minore uso di fertilizzanti azotati, minore uso di carburanti, cattura e stoccaggio del carbonio) ed una maggiore attenzione al risparmio e al recupero energetico nella fase di bioraffineria.

Il calcolo dell'impronta di carbonio sull'intero ciclo di vita degli Z2G da cardo (ovvero prodotti da materie prime di natura lignocellulosica) risulta inferiore a quella riportata in letteratura per la produzione di zuccheri di I generazione (Z1G) pari all'incirca a 1 kgCO₂eq/kgZ1G [38]. Questo permette di concludere che, sotto il profilo delle emissioni di gas serra, la produzione di Z2G è meno impattante di quella di Z1G prodotti da materie prime di natura zuccherina e amidacea derivanti da colture dedicate. Inoltre, l'analisi condotta ha

permesso di constatare che la fase di coltivazione è quella più impattante; per ottenere un risparmio in termini di emissioni di gas serra occorre implementare tecniche agronomiche più efficienti.

Analogamente per l'acqua, l'ottimizzazione dei consumi, unita all'ottimizzazione dell'unità di trattamento acque nella fase di raffinaria, può contribuire a ridurre l'impronta idrica dell'intero processo.

CONCLUSIONI

In questo rapporto tecnico vengono presentati i risultati di un lavoro condotto nell'ambito del progetto REBIOCHEM (*Biochemicals da biomasse: integrazioni di bio-conversioni per la produzione e l'applicazione di biochemicals da biomasse di II generazione da fonti rinnovabili*) e incentrato sulle potenzialità e sulle diverse fasi di sviluppo della filiera agroindustriale innovativa e sostenibile del cardo, dal recupero del residuo lignocellulosico di scarto in campo alla produzione di zuccheri di II generazione (Z2G) in una bioraffineria integrata nel territorio. L'importanza industriale strategica degli Z2G è legata alla loro possibilità di impiego come materia prima nel processo di produzione di *bio-Butandiolo* (bio-BDO), uno dei principali precursori nella formazione delle bioplastiche.

Dopo una breve illustrazione dei concetti di bioraffineria, come vera e propria infrastruttura di Bioeconomia, e di chimica verde, come base di partenza scientifica per lo sviluppo di bioprodotto, è stato dato uno sguardo d'insieme all'ecosistema integrato della Bioeconomia in Italia ed in Europa, fornendo i principali dati numerici sui risultati ottenuti e sugli obiettivi futuri. Poi, concentrandosi sulla filiera del cardo, sono state descritte le principali caratteristiche agronomiche della coltura ed è stato illustrato lo schema generale del processo di produzione degli zuccheri da biomassa residuale di cardo. Infine, partendo dalle considerazioni di carattere generale, è stato definito ed ottimizzato il layout di processo, sono stati dimensionati gli impianti e, per ogni step di processo, sono stati individuati e descritti i principali flussi di materiali e di energia al fine di fornire i relativi bilanci. Da ultimo, sull'intera filiera, è stata applicata un'analisi semplificata di tipo LCA (*Life Cycle Assessment*) per la valutazione delle impronte ambientali, rispettivamente *carbon footprint* e *water footprint*.

I risultati ottenuti hanno evidenziato che, considerando una capacità teorica dell'impianto di bioraffineria pari a 60 kton/anno di biomassa residuale in ingresso (pari all'incirca a 20 kton/anno di Z2G in uscita) – dato compatibile con le disponibilità teoriche stimate di biomassa residuale proveniente da bacini di approvvigionamento locali – la produzione di Z2G si autosostiene e che circa il 93% della domanda totale di energia elettrica può essere soddisfatta dall'unità di cogenerazione. Inoltre, il contributo complessivo alle emissioni di gas serra dato dalla produzione di Z2G in una bioraffineria da cardo è pari a 0,79 kgCO₂eq per kg di zuccheri prodotti (kgZ2G). La fase di coltivazione impatta per un valore pari a 0,69 kgCO₂eq/kgZ2G. La fase di trasporto, ipotizzando una distanza teorica tra il campo e l'impianto pari a 100 km A/R (ipotesi di filiera corta), contribuisce per un valore pari a 0,025 kgCO₂eq/kgZ2G. Da ultima, la fase di bioraffineria incide complessivamente per un valore pari a 0,076 kgCO₂eq/kgZ2G.

In conclusione, la produzione di Z2G è energeticamente sostenibile e l'impatto ambientale ad essa associato è inferiore a quello riportato in letteratura per la produzione di zuccheri di I generazione (Z1G). I risultati del lavoro svolto sono di grande utilità per lo sviluppo di nuovi modelli di filiere integrate e suggeriscono nuovi sviluppi ed approfondimenti.

RINGRAZIAMENTI

Questo lavoro è stato condotto nell'ambito del progetto REBIOCHEM (*Biochemicals da biomasse: integrazioni di bio-conversioni per la produzione e l'applicazione di biochemicals da biomasse di II generazione da fonti rinnovabili*) coordinato da Novamont e finanziato dal Ministero dell'Istruzione dell'Università e della Ricerca (MIUR) all'interno del Cluster Tecnologico Nazionale della Chimica Verde nato nel 2012 su iniziativa di BioChemtex, Novamont, Versalis e Federchimica per lo sviluppo di processi chimici e biotecnologici per la produzione di energia e biochemicals da biomasse di scarto delle filiere agroindustriali. Nello specifico, come più volte detto, esso ha riguardato lo sviluppo di un nuovo modello di bioraffineria orientata alla produzione di Z2G da cardo da impiegare nella produzione di *bio-BDO*, un importante precursore nel processo di formazione di alcuni monomeri per le bioplastiche.

Per questo motivo, il primo sentito ringraziamento va a Novamont S.p.A., in qualità di coordinatore del progetto REBIOCHEM, per aver continuamente e utilmente supportato il lavoro svolto e abilmente coordinato tutte le attività progettuali.

Un ringraziamento speciale va al dott. Francesco Razza, Responsabile della Sostenibilità del Gruppo Novamont, e alla dott.ssa Alessandra Novelli per i continui scambi e i preziosi suggerimenti forniti nel corso dello svolgimento del lavoro.

Un sincero ringraziamento va anche all'ing. Aristide Giuliano per la rilettura del lavoro e gli spunti finali.

BIBLIOGRAFIA

1. Bastioli C., *Un approccio circolare alla Bioeconomia*, Edizioni Ambiente (2017).
2. Motola V. *et al.*, Bioeconomy and biorefining strategies in the EU Member States and beyond, IEA Bioenergy (2018).
3. Campanini L. *et al.*, La Bioeconomia in Europa, Direzione Studi e Ricerche Intesa San Paolo (2019).
4. Decreto Legislativo n. 387 del 29 dicembre 2003.
5. Star-COLIBRI 2011 Project, Strategic Targets for 2020 - Collaboration Initiative on Biorefineries. Joint European Biorefinery Vision for 2030.
6. De Bari I. *et al.*, Biorefineries: Biofuels, Biochemicals And Bioproducts in Biofuels Production and Processing Technology, M.R. Raze, David Chiaramonti, CRC Press (2017).
7. Erickson B. *et al.*, 2012, Perspective on opportunities in industrial biotechnology in renewable chemicals. *Biotechnology Journal*, 7, 176-85.
8. Decreto Legislativo n. 139 del 9 ottobre 2013.
9. Una bioeconomia sostenibile per l'Europa: rafforzare il collegamento tra economia, società e ambiente (2018), European Commission.
10. D'Andrea L., Palumbo A. D. , 2012, *Cardo da energia in ambiente caldo-arido*, Sherwood – Foreste ed Alberi Oggi, Supplemento n. 2 al numero 183.
11. Wiklund A., 1992, The genus *Cynara* L. (*Asteraceae-Carduaceae*), *Botanical Journal of the Linnean Society* 109: 75-123.
12. Pari L. *et al.*, 2009, Il prototipo che abbate i costi della raccolta del cardo. *Informatore Agrario - Agroenergie dall'impianto alla raccolta*, Supplemento n. 1 al numero 29.
13. Pari L. *et al.*, L'innovazione meccanica per la raccolta del cardo in ambiente arido, Valorizzazione delle risorse agricole nell'ottica del concetto di bioeconomia, Progetti di Ricerca SUSCACE E FAESI. Sherwood 203, Supplemento 3 (2014).

14. Curt M. D. *et al.*, 2002, The potential of *Cynara cardunculus* L. for seed oil production in a perennial cultivation system. *Biomass Bioenergy* 23, 33-46.
15. Fernández J., Curt M. D., 2004, Low-cost biodiesel from *Cynara cardunculus*. In: Second world conference and exhibition on biomass for energy, industry and climate protection. Rome, Italy, May 2004.
16. Fernández J. *et al.*, 2006, Industrial applications of *Cynara cardunculus* L. for energy and other uses. *Ind. Crop. Prod.* 24, 222-229.
17. Gominho J. *et al.*, 2009, Characterization of hairs and pappi from *Cynara cardunculus* capitula and their suitability for paper production. *Ind. Crops Prod.* 29, 116-125.
18. Raccuia S.A., Melilli M.G., 2004, *Cynara cardunculus* L., a potential source of inulin in Mediterranean environment: screening of genetic variability. *Austr J Agri Res.* 55:693–698.
19. De Bari I. *et al.*, *Bioetanolo da residui della lavorazione del mais*, ENEA Technical Report RT/2008/41/TER (2008).
20. Glasser *et al.*, 1998, Steam-assisted biomass fractionation. II. 105 Fractionation behaviour of various biomass resources, *Biomass and Bioenergy* 14, n. 3, 219-235.
21. Kim *et al.*, 2001, Continuous countercurrent extraction of hemicellulose from pretreated wood residues. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 91–93, 253–267.
22. Kadam L. K. *et al.*, Wastewater treatment for a biomass-to-ethanol process: system design and cost estimates, National Renewable Energy Laboratory, (1999).
23. Schell D. *et al.*, SERI Technical Report, (1991).
24. De Bari I. *et al.*, 2013, Hydrolysis of concentrated suspensions of steam pretreated *Arundo donax*, *Applied Energy*, 102: 179-189.
25. Peculyte A. *et al.*, 2014, Morphology and enzyme production of *Trichoderma reesei* Rut C-30 are affected by the physical and structural characteristics of cellulosic substrates. *Fungal Genet Biol.* 72:64–72.

26. Aden A. *et al.*, 2002, Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis for corn stover, National Renewable Energy Laboratory TP-510-32438, June 2002.
27. Wyman C.E. *et al.*, 1995, Ethanol production from lignocellulosic biomass, in Solar Engineering, Pubblicato da American Society of Mechanical Engineers , 359-366.
28. Wooley *et al.* , 1996, Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components, NREL task n. BF521004.
29. Shimizu *et al.*, 1998, Integrated process for total utilization of wood components by steam explosion pretreatment, Biomass and Bioenergy 14, n. 3, 195-203.
30. UNI EN ISO 14040-14044:2006 Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework.
31. Direttiva del Parlamento Europeo e del Consiglio del 23 aprile 2009 sulla Promozione e l'Uso dell'Energia da Fonti Rinnovabili (RED 2009/28/EC).
32. www.biograce.net
33. Hoekstra A.Y. *et al.*, 2011, *The water footprint assessment manual: Setting the global standard*, Earthscan, London, UK.
34. F. Cherubini, G. Jungmeier, LCA of a biorefinery concept producing bioethanol, bioenergy, and chemicals from switchgrass, (2010).
35. S. Alberici, C. Hamelinck, Annotated example of a GHG calculation using the EU Renewable Energy Directive methodology, (2010).
36. Piscioneri I. *et al.*, Promising industrial energy crop, *Cynara cardunculus*: a potential source for biomass production and alternative energy. *Energy Convers Manage.* 2000;41:1091–1105.
37. Cocco *et al.*, LCA Study of Oleaginous Bioenergy Chains in a Mediterranean Environment, *Energies* **2014**, 7, 6258-6281.
38. Vercauteren A., Boonen K., Life Cycle Assessment study of starch products for the European starch industry association (Starch Europe): sector study, Study accomplished under the authority of Starch Europe (the European starch industry association) 2015/SMAT/R/0083.

ENEA
Servizio Promozione e Comunicazione
www.enea.it

Stampa: Laboratorio Tecnografico ENEA - C.R. Frascati
agosto 2019