

ALMA MATER STUDIORUM  
UNIVERSITA' DI BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE

Corso di Laurea Magistrale in  
Analisi e Gestione dell'Ambiente

*VALUTAZIONE DEGLI IMPATTI AMBIENTALI DI UN  
PROCESSO BIOBASED NELLA PRODUZIONE DI  
ACIDO CROTONICO.*

Tesi di laurea in Sistemi di Gestione Ambientale, di Politica Ed Economia  
Ambientale

Relatore

Prof. Ivano Vassura

Presentata da

Luigi Saporito

Correlatore

Prof. Luca Ciacci

Sessione Unica Anno Accademico 2019/2020



## Sommario

<b>Premessa e Scopo</b> .....	6
<b>Capitolo 1: Caratterizzazione dell'acido crotonico e definizione dei relativi processi di produzione.</b> .....	8
1.1 Identificazione della sorgente di derivazione dell'acido crotonico: la crotonaldeide .....	8
1.2 Caratterizzazione dell'acido crotonico.....	9
1.3 Meccanismi di produzione dell'AC .....	10
1.4 Meccanismi di produzione del Bio-acido crotonico .....	12
1.5 Caso studio: la realtà B-PLAS.....	17
1.5.1 Innovazione e finalità del sistema .....	17
1.5.2 Modalità di gestione .....	17
1.5.3 Potenziale alternativa processuale .....	20
<b>Capitolo 2: Materiali e metodi</b> .....	21
2.1 Life Cycle Assessment (LCA): Descrizione metodologia.....	21
2.2 Definizione dell'obiettivo e dell'ambito di applicazione.....	23
2.3 Life Cycle Inventory (LCI).....	25
2.4 Life Cycle Impact Assessment (LCIA) .....	26
2.5 Interpretazione dei risultati .....	28
<b>Capitolo 3: Elaborazione e discussione dei dati</b> .....	29
3.1 L'unità funzionale (FU) e cut-off.....	29
3.2 Confini del sistema .....	30
3.2.1 Comparazione relativa al caso B-PLAS .....	30
3.2.1.1 Confini del processo estrattivo con solvente.....	32
3.2.1.2 Confini del processo termochimico di produzione dell'AC .....	33
3.2.2 Comparazione tra AC-fossilbased e AC-biobased.....	34
3.2.2.1 Confini del processo di sintesi convenzionale .....	35
3.3 Caratterizzazione dei flussi.....	35
3.3.1 Comparazione relativa al caso B-PLAS .....	36
3.3.1.1 Modellazione per lo scenario di estrazione.....	36
3.3.1.2 Modellazione per lo scenario di conversione termochimica.....	42
3.3.2 Comparazione tra AC-fossilbased e AC-biobased.....	49
3.3.2.1 Modellazione per lo scenario di sintesi convenzionale.....	49
3.4 Life Cycle Impact Assessment (LCIA) .....	50
3.4.1 Le categorie d'impatto e i metodi di valutazione selezionati.....	50
3.4.2 Comparazione relativa al caso B-PLAS .....	52
3.4.2.1 La valutazione energetica (CED) del processo estrattivo con solvente.....	52
3.4.2.2 La valutazione ambientale (GWP) del processo estrattivo con solvente .....	55

3.4.2.3	La valutazione energetica (CED) dell'alternativa termochimica.....	58
3.4.2.4	La valutazione ambientale (GWP) dell'alternativa termochimica .....	63
3.4.2.5	Comparazione tra la metodologia estrattiva e quella di conversione termochimica.....	64
3.4.3	Comparazione tra AC-fossilbased e AC-biobased.....	68
3.4.3.1	La valutazione energetica (CED) del processo di sintesi convenzionale .....	68
3.4.3.2	La valutazione ambientale (GWP) del processo di sintesi convenzionale.....	71
3.4.3.3	Comparazione tra la metodologia di sintesi convenzionale e quella alternativa .....	72
3.5	Interpretazione dei risultati: analisi di sensibilità.....	77
3.5.1	Analisi di sensibilità per lo scenario di estrazione con solvente.....	78
3.5.2	Analisi di sensibilità per lo scenario di conversione termica .....	80
3.5.3	Analisi di sensibilità per lo scenario di sintesi convenzionale .....	82
	Conclusioni .....	84
	Bibliografia .....	86
	Indice delle figure .....	87
	Indice delle tabelle.....	89
	Ringraziamenti.....	91



## Premessa e Scopo

Il pressante problema del cambiamento climatico associato all'emissione di gas serra e la sempre minor disponibilità di petrolio ha spinto negli ultimi decenni la Comunità Scientifica a ricercare processi industriali sostenibili con l'uso di risorse rinnovabili.

L'utilizzo di biomasse come fonte di *chemicals* nell'industria chimica va nella direzione di rendere maggiormente sostenibili i processi industriali e i materiali prodotti. Inoltre, si prospetta che la domanda per i prodotti *biobased*, cioè i prodotti derivati in tutto o parzialmente dalla biomassa (sottoposta a trattamento fisico, chimico e biologico), dovrebbe aumentare nel futuro a causa di problemi sociali, ambientali ed economici relativi alle risorse fossili che rendono il metodo di produzione a base biologica più attraente e favorito. Fra i tanti, un prodotto *biobased* su cui è posta l'attenzione della ricerca scientifica è il poli-idrossi-butirrato (PHB), un polimero sintetizzato naturalmente e biodegradabile appartenente alla famiglia dei poli-idrossi-alcanoati (PHAs), dato che il suo mercato è cresciuto da 10mila tonnellate/annue nel 2013 a 34mila tonnellate/annue nel 2018 per via del loro impiego in ambito medico, biologico<sup>1</sup> e nel settore degli imballaggi<sup>2</sup>, valorizzando la caratteristica della biodegradabilità.

Per via di tali trend risulta inevitabile che il mercato dei prodotti a base biologica è destinato a crescere annualmente, favorendo la transizione dai prodotti a base di petrolio ai prodotti bioderivati per diversi motivi<sup>3</sup>: abbondanza di biomassa ed economia rinnovabile e sostenibile, inquinamento causato dall'industria petrolifera, disponibilità limitata e prezzo elevato delle risorse fossili. Quest'ultimo aspetto non è sicuramente irrilevante dato che l'incremento della domanda energetica per la produzione di prodotti chimici ha comportato un maggior tasso di consumo del petrolio che, seppur identificando costantemente nuovi pozzi, si stima una disponibilità in diminuzione nei prossimi decenni<sup>4</sup>. Tra i tanti processi convenzionali industriali ricade l'attuale produzione dell'acido crotonico (AC), un acido carbossilico insaturo, che trova un largo utilizzo in vari processi, principalmente nella sintesi di co-monomeri adoperati nella produzione di vernici e resine adesive e sintetizzato principalmente da fonti energetiche non rinnovabili. Si stima una

---

<sup>1</sup> GoodFellow, 2016. <http://www.goodfellow.com/E/Polyhydroxybutyrate-Biopolymer-Granule.html>.

<sup>2</sup> SmithersRapra, 2016. <http://www.smithersrapra.com/SmithersRapra/media/Sample-Chapters/Mouldable-Particle-Foams.pdf>.

<sup>3</sup> Mamat M., Ariffin H., Hassan M., Zahari M., 2014, Bio-based production of crotonic acid by pyrolysis of poly(3-hydroxybutyrate) PHB inclusions. *Journal of Cleaner Production* 83 463e472.

<sup>4</sup> Arpe, H.J., 2010. *Industrial Organic Chemistry*, fifth ed. Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim, Germany.

produzione annuale di circa 100 tonnellate e per via delle migliori performance riscontrate nelle vernici contenente l'intermedio, si prevede una domanda crescente nei prossimi anni. Ad oggi, però, l'iter produttivo mediante la via petrolchimica mostra differenti limiti:

- Non rinnovabile, in quanto derivato dalla risorsa petrolio;
- Passaggi complessi a cui si associano elevati impatti ambientali;
- Basso rendimento dal punto di vista economico.

L'obiettivo che si propone questo studio è quello di valutare l'impronta di Carbonio o *Carbon Footprint* di una potenziale alternativa alla produzione dell'intermedio "acido crotonico", in funzione degli impatti ambientali annessi ad ogni fase del ciclo di vita. Tra le differenti tecnologie che possono fornire precursori di natura biologica utili a produrre acido crotonico, sarà approfondito l'uso di Poli-idrossi-Butirati (PHB). I PHB, infatti, se sottoposti a trattamento termico possono convertirsi in acido crotonico. Questa possibilità di sintesi è attualmente studiata presso i laboratori di Ricerca del CIRSA di Ravenna (Centro Interdipartimentale di Ricerca per le Scienze Ambientali - Università di Bologna). La ricerca si inserisce in un altro importante progetto di sviluppo tecnologico che ha sede presso tali laboratori, il progetto B-PLAS, che ha portato alla realizzazione di un impianto pilota per la produzione di PHB da biomasse di scarto come il digestato.

Complessivamente lo studio si pone 2 obiettivi:

1. Valutare se la produzione di acido crotonico può essere una valida alternativa dal punto di vista ambientale alla produzione di PHB per l'intero processo B-PLAS;
2. Valutare se la produzione di acido crotonico da PHB è potenzialmente più sostenibile rispetto alla produzione da via fossile.

## Capitolo 1: Caratterizzazione dell'acido crotonico e definizione dei relativi processi di produzione.

### 1.1 Identificazione della sorgente di derivazione dell'acido crotonico: la crotonaldeide

La crotonaldeide o 2-butenale è un composto esistente nelle due forme stereoisomeriche: *cis*-crotonaldeide e *trans*-crotonaldeide, con quest'ultimo presente in forma predominante (>95%) dovuta alla sua stabilità termodinamica. Essa si presenta come un liquido incolore, con un forte odore pungente ed elevate proprietà lacrimatorie. Inoltre, si trova naturalmente in molte piante e prodotti vegetali, ad esempio nei fagioli, olio di colza e olio di soia. Le relative proprietà fisiche e la struttura molecolare sono riportate rispettivamente nella Tabella 1 e Figura 1.

Boiling point	102.2°C
Melting point	- 76°C
Density (20°C)	0.852 g/cm <sup>3</sup>
Refractive index n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1.438
Heat of vaporization	515 J/g
Crotonaldehyde – water azeotrope	24.8 wt% H <sub>2</sub> O
Azeotrope <i>bp</i>	84°C
Solubility in water (20°C)	181 g/L
Solubility of water in crotonaldehyde (20°C)	9.5 g/100 g
Flash point	13°C
Auto ignition temperature	165°C
Explosion limits in air	
	lower 2.1 vol%
	upper 15.5 vol%

Tabella 1: Proprietà chimico-fisiche della crotonaldeide.

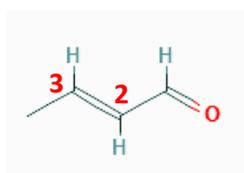


Figura 1: Struttura molecolare della crotonaldeide.

Per via della presenza del doppio legame tra il carbonio (2) e il carbonio (3) e il gruppo carbonile, la molecola risulta molto reattiva. Le principali reazioni che coinvolgono la crotonaldeide sono reazioni di idrogenazione, riduzione, ossidazione e addizione. Nelle prime due sia il doppio legame che il gruppo carbonile possono essere ridotti portando alla conversione dell'aldeide in n-butanolo; invece un'idrogenazione selettiva, che interessa il gruppo carbonile, consente la conversione in alcol crotonico. In quelle di addizione vi è la possibilità di aggiungere una grande varietà di molecole come alcoli e tioli.

## 1.2 Caratterizzazione dell'acido crotonico

La crotonaldeide è utilizzata principalmente per la produzione di intermedi chimici, come l'acido crotonico, la cui struttura è riportata nella Figura 2, attraverso reazioni di ossidazione della crotonaldeide.

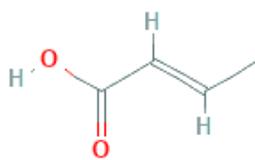


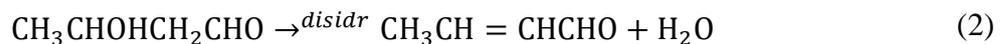
Figura 2: Struttura molecolare dell'acido crotonico.

L'AC è l'isomero trans dell'acido 2-butenoico, che si presenta in condizioni ambientali come un solido bianco giallastro, mentre l'isomero cis è chiamato acido iso-crotonico, un liquido oleoso incolore con un odore simile a quello dello zucchero di canna. In natura l'AC si presenta nel distillato di legno grezzo o come metabolita durante la degradazione degli acidi grassi. Queste due sostanze sono solubili in solventi polari e la miscela di entrambi gli isomeri produce una miscela eutettica (ovvero con un punto di ebollizione più basso rispetto a quelle delle sostanze singole) pari a -3°C. L'acido iso-crotonico può isomerizzare ad acido crotonico e l'equilibrio tra i due è raggiunto nel range termico di 140-180°C ed entrambi possono subire reazioni di idrogenazione, di addizione ed esterificazione.

### 1.3 Meccanismi di produzione dell'AC

L'acido crotonico ad oggi disponibile sul mercato è di origine petrolchimica, un sottoprodotto dell'Etilene<sup>5</sup> derivato dalla reazione di *thermal* (400-500°C) o *steam cracking* (1050°C) del petrolio, che converte gli idrocarburi pesanti in altri prodotti. L'etilene ottenuto subisce un processo di ossidazione (Hoechst-Wacker) formando l'acetaldeide, in cui si aggiungono dei catalizzatori metallici come il cloruro di palladio (PdCl<sub>2</sub>) e cloruro di rame (CuCl<sub>2</sub>) al fine di aumentare la resa di produzione.

Come mostrato nella Figura 3, il *pathway fossil-based* per ottenere l'AC prevede la sintesi del precursore crotonaldeide partendo dalla reazione 1 **aldolica** (reazione in cui reagiscono due aldeidi o due chetoni) di due molecole di acetaldeide, seguite dalla reazione 2 di **disidratazione** del 3-idrossibutanale (acetaldolo) e susseguente distillazione. Con tale metodologia si ottiene un prodotto con una purezza pari al 99%:



La prima reazione può essere catalizzata da differenti catalizzatori basici come idrossido di sodio (NaOH) o anche metalli alcalino terrosi (Ca, Mg).

---

<sup>5</sup> Mamat M., Ariffin H., Hassan M., Zahari M., 2014, Bio-based production of crotonic acid by pyrolysis of poly(3-hydroxybutyrate) PHB inclusions. Journal of Cleaner Production 83 463e472.

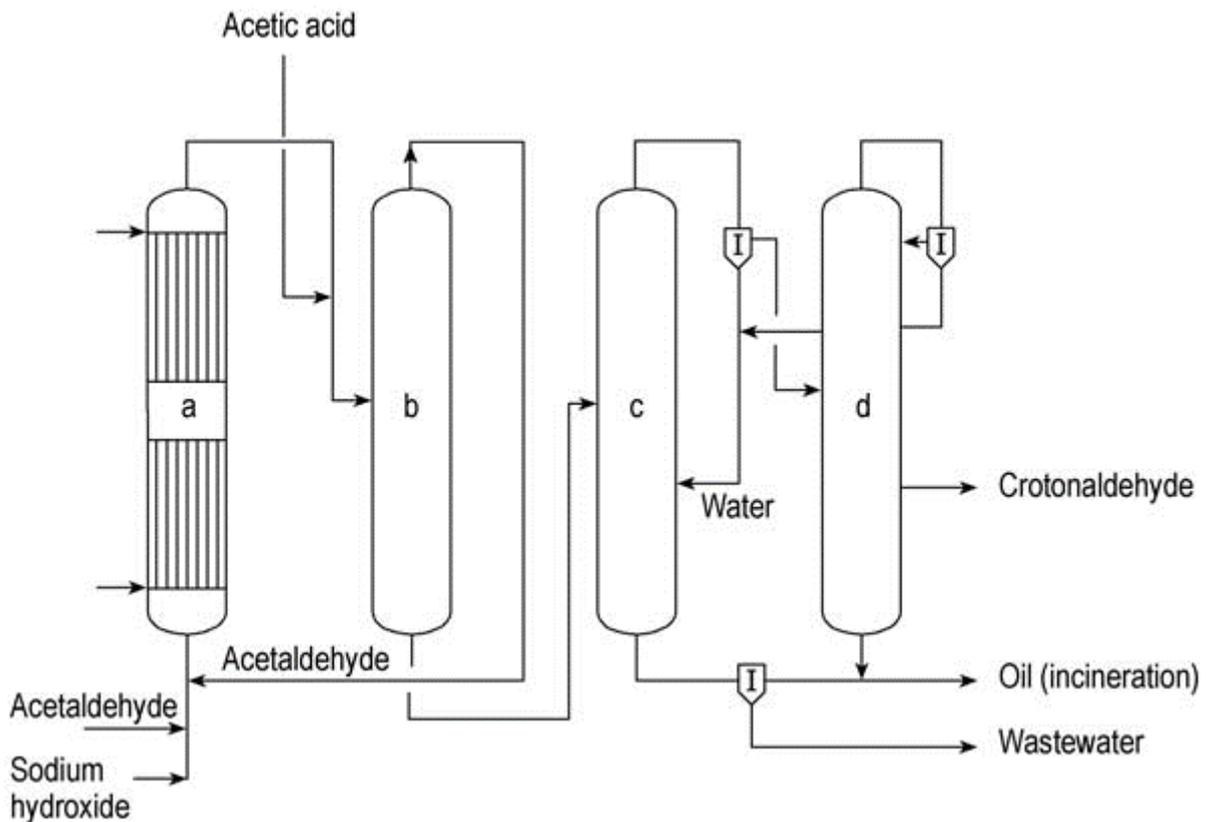


Figura 3: Flowchart produzione convenzionale crotonaldeide. Fonte: Ullmann's Encycl. (2015)

L'impiantistica è caratterizzata da cospicue unità di processo: nella sezione (a) avviene l'introduzione dell'acetaldeide nel reattore aldolico con l'aggiunta di NaOH come catalizzatore per produrre 3-idrossibutanale (acetaldo); prima di essere portato nella sezione (b) il flusso è neutralizzato con acido acetico ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) e nella colonna di stripping avviene la separazione dall'acetaldeide non convertita dal top della colonna e mandato nuovamente in testa alla sezione iniziale. L'acetaldo, come corrente di bottom è inviata alla sezione (c) dove avviene la distillazione azeotropica, in cui si separano i componenti di una miscela ma le proprietà dei prodotti nella fase gassosa sono le medesime di quelle presentate nella fase liquida. In questa sezione l'acetaldo è disidratato ottenendo acqua che viene rimandata in circolo e crotonaldeide acquoso (contenente circa il 10% di acqua); quest'ultimo prodotto è alimentato nella colonna di rettifica (d) con lo scopo di allontanare il contenuto di acqua e ottenere 2-butenale (crotonaldeide) puro. L'acqua in eccesso fuoriesce come corrente di bottom dalle due ultime sezioni, gestita come *wastewater* e separata dalla componente olefinica (idrocarburi) inviata ad incenerimento.

Un'ultima ossidazione, condotta a basse pressione (2-5bar) e temperatura (20-45°C) è necessaria per ottenere l'acido crotonico, il cui schema processuale è riportato nella Figura 4, in cui inizialmente

è prodotto un intermedio di reazione, l'acido perossicrotonico; quest'ultimo reagisce con una seconda molecola di acetaldeide, portando alla sintesi dell'AC.

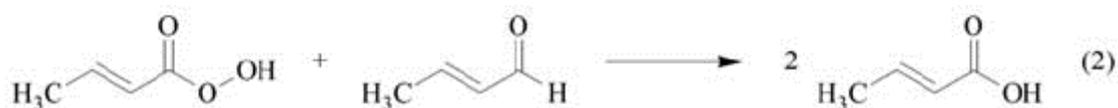


Figura 4: Processo di sintesi convenzionale su scala industriale dell'acido crotonico. Fonte: Ullmann's Encycl. (2015)

Con l'obiettivo di ridurre la quantità di accumulo dell'intermedio di reazione, vengono immessi nel reattore dei sali di magnesio, svolgendo il ruolo di catalizzatori. Chiaramente sono generati anche dei sottoprodotti di reazione quali acido formico, acido acetico e come risultato della completa ossidazione, acqua e anidride carbonica.

#### 1.4 Meccanismi di produzione del Bio-acido crotonico

Per quanto riguarda le alternative *biobased* di produzione dell'acido crotonico, ad oggi risultano brevettati e comprovati due processi. Tali processi di produzione dell'AC si basano sull'uso di cellule transgeniche (il cui genoma interno è modificato) di ceppi batterici come *Ralstonia eutropha*, *Escherichia coli*, *Corynebacterium glutamicum* e *Clostridium acetobutylcum*, anche se risultano mancanti le informazioni relative alle rese di produzione e al grado di purezza.

La Letteratura Scientifica fornisce diverse soluzioni percorribili, che fanno riferimento ad una coltura batterica mista o selezionata, le quali possono essere valide candidate per la delineazione di un metodo ecosostenibile. Difatti, molti metodi di produzione del Bio-AC prevedono l'applicazione di un trattamento termochimico al precursore poli-3-idrossibutirrato (PHB), un biopolimero appartenente alla famiglia dei poli-idrossi-alcanoati (PHA). Essi sono poliesteri a base biologica prodotti da una vasta gamma di batteri aerobi, in grado di accumulare tali polimeri in forma di granuli all'interno di cellule, utilizzandoli come fonte energetica e stoccaggio di carbonio. Il degrado

termico del PHB comporta essenzialmente l'innescò di processi di  $\beta$ -eliminazione, producendo dei monomeri disidratati, tra cui l'acido crotonico definito prodotto rilevante. Dunque, la rottura e il riarrangiamento dei legami dei poliesteri appare una strategia potenzialmente competitiva.

Vi sono diverse sorgenti da cui ottenere il precursore utile per la sintesi dell'acido crotonico e in funzioni di essi ne conseguono differenze in termini di rese, costi ed impatti ambientali. Attraverso studi è stata osservata una maggior complessità nell'applicazione di processi estrattivi da cellule batteriche derivate da colture batteriche miste rispetto ad una coltura singola selezionata. Difatti nel primo caso sono necessari differenti solventi a cui si associano impatti ambientali ed inoltre una resa di recupero del precursore pari al 60%. Allo stesso modo, però, l'uso di colture microbiche miste (MMC) rappresentano una strategia alternativa ed economica, poiché le MMC non richiedono condizioni sterili e hanno un potenziale metabolico più ampio rispetto ai singoli ceppi. Per questi motivi l'utilizzo di una degradazione termica dei PHAs consente di oltrepassare i limiti relativi alle tecniche di estrazione e recupero del polimero e di generare differenti prodotti chimici drop-in a cui si associa un mercato preferito sia dal punto di vista economico che ambientale. Inoltre questi vantaggi potrebbero consentire di ridurre i costi delle apparecchiature e di sfruttare un gran numero di flussi di rifiuti e sottoprodotti a basso costo o addirittura a costo zero come substrati<sup>6</sup>. In tale categoria si collocano substrati biologici di scarto da colture dedicate o acque reflue fermentabili. Nel primo caso si ottimizza la gestione dei materiali di scarto multipli prodotti dalle industrie agricole e di trasformazione alimentare, come ad esempio le fronde della palma da olio convertite negli intermedi interessati mediante una fermentazione da coltura batterica dedicata (*Cupriavidus necator*), seguita da un trattamento termochimico di pirolisi diretta delle inclusioni cellulari<sup>7</sup>. La scelta nell'utilizzo di tali substrati fermentabili riscontra numerosi vantaggi, rendendo tale strategia economicamente attrattiva, riuscendo a valorizzare uno scarto che dovrebbe essere gestito come rifiuto, diminuendo quindi i volumi e i costi dei flussi destinati alla discarica ed, inoltre, l'utilizzo del suolo per la coltura dedicata. In ogni caso le rese di conversione in acido crotonico dipendono dalla quantità di PHB accumulato nei batteri e, per massimizzare l'accumulo del precursore all'interno delle cellule, ai microrganismi si rende disponibile il glucosio come fonte di carbonio e fosfati in concentrazioni limitate. Successivamente, le cellule interessate sono sottoposte a centrifugazione e

---

<sup>6</sup> Samorì, C.; Kiwan, A.; Torri, C.; Conti, R.; Galletti, P.; Tagliavini, E. Polyhydroxyalkanoates and Crotonic Acid from Anaerobically Digested Sewage Sludge. ACS Sustain. Chem. Eng. 2019, 7, 10266–10273.  
Acid from Anaerobically Digested Sewage Sludge. ACS Sustain. Chem. Eng. 2019, 7, 10266–10273.

<sup>7</sup> Mamat M., Ariffin H., Hassan M., Zahari M., 2014, Bio-based production of crotonic acid by pyrolysis of poly(3-hydroxybutyrate) PHB inclusions. Journal of Cleaner Production 83 463e472

congelate prima di subire la liofilizzazione per l'estrazione del polimero il cui contenuto è stimato attraverso l'analisi gas-cromatografica, mostrando un valori intorno al  $66\pm 3\%$  in peso.

Un'altra metodologia, con uno schema processuale analogo a quello precedente, differisce per l'utilizzo di un pre-trattamento prima del trattamento termochimico di pirolisi, basata sull'approccio '*Non-solvent pretreatment*'<sup>8</sup>. Il pretrattamento, che ha la finalità di incrementare la purezza del precursore, può essere di differenti tipologie come ad esempio un trattamento leggermente alcalino con idrossido di sodio (NaOH) 0.05M. L'elevato grado di purezza del precursore ottenuto si proietta di conseguenza nei successivi processi di conversione, ottenendo un acido crotonico *biobased* con l'89% di purezza. Le evidenze sull'efficacia del pretrattamento si riscontrano dalla purezza del PHB potenzialmente ottenibile dall'olio delle fronde di palma non trattate, la quale raggiunge una percentuale prossima al 75% in peso.

Per ciò che riguarda il comportamento del precursore quando sottoposto ad uno stress termico, l'analisi termogravimetrica (TGA) evidenzia che il PHB degrada in un range di temperatura compreso tra i 270 e i 350 °C, con un tasso di degradazione massimo a 310°C.

Al termine del trattamento termochimico il recupero dei prodotti di pirolisi più elevato è quello ottenuto dal PHB trattato mediante idrossido di sodio seguito dal PHB non trattato con una resa di conversione in acido crotonico pari a 80%. Quest'ultimo rappresenta un'informazione prioritaria nel confronto con la metodologia convenzionale, da cui si registra una percentuale di recupero massima pari al 30%, il 50% in meno rispetto alla metodologia biologica. Le motivazioni per cui rese maggiori si associano al PHB che ha subito il pretrattamento alcalino sono dovute, innanzitutto, alla purezza del polimero ottenuta, ma anche la maggior propensione degli anioni carbossilati, in presenza dell'idrossido di sodio, di accelerare la scissione della catena mediante reazioni di  $\beta$ -eliminazione<sup>9</sup>, come riportato dalla Figura 5.

---

<sup>8</sup> N. F. S. M. Farid, H. Ariffin, M. R. Z. Mamat, M. A. K. Mohd Zahari, M. A. Hassan, Non-solvent-based pretreatment of poly(3-hydroxybutyrate) for improved bio-based crotonic acid production. RSC Advances. 5, 33546–33553 (2015).

<sup>9</sup> Jian Yu, David Plackett, Lilian X.L. Chen, Kinetics and mechanism of the monomeric products from abiotic hydrolysis of poly[(R)-3-hydroxybutyrate] under acidic and alkaline conditions, Polymer Degradation and Stability, Volume 89, Issue 2, 2005, Pages 289-299, ISSN 0141-3910.

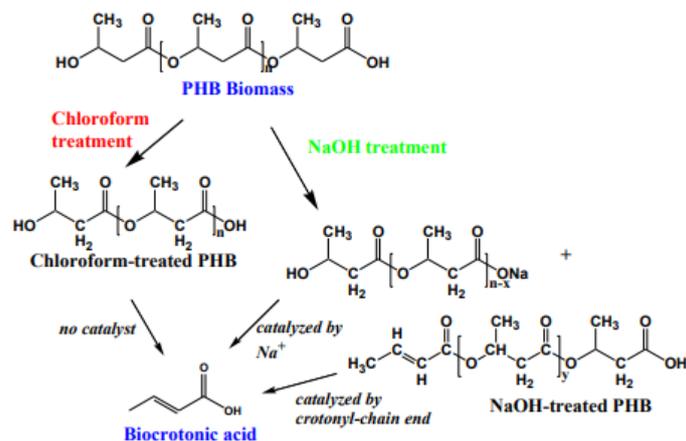


Figura 5: Rappresentazione grafica della catalisi nel processo di conversione del PHB in acido crotonico in presenza della componente alcalina. Fonte: Farid N. F. S. M. et al. (2015)

Infine, l'utilizzo di un precursore con una minor massa molare facilita la rottura del polimero, come nel caso del PHB trattato con NaOH, comportando una maggior produzione di acido crotonico. Di seguito, nella Tabella 2, si riportando le peculiari differenze tra i due precursori nella sintesi dell'acido crotonico.

	PHB Biomass	NaOH-treated PHB
<b>Amount (%)</b>		
Initial PHB purity	75	92
Pyrolyzate recovery	70	84
CA recovery yield	65	80
<b>GC-MS analysis</b>		
<b>Component</b>		
<i>Trans</i> -crotonic acid	57.1 ± 4.8	86.6 ± 2.5
<i>Cis</i> -crotonic acid	5.0 ± 0.6	1.9 ± 0.2
Oligomer	37.9 ± 5.4	11.5 ± 2.7

Tabella 2: Resa di recupero e composizione dei prodotti di pirolisi del PHB. Fonte: Farid N. F. S. M. et al. (2015)

Nel secondo caso la sorgente alternativa da cui ottenere il PHB come *chemical platform* per la sintesi dell'acido crotonico, è rappresentata dalle acque reflue fermentabili. Quest'ultime sono considerate una materia prima alternativa in quanto presentano numerosi vantaggi, riducendo i flussi di rifiuti e

portando risparmi sui costi di produzione delle materie prime e di conseguenza quelli del PHB a causa dell'utilizzo di colture batteriche miste. In tale ambito la letteratura riporta anche un utilizzo alternativo dei fanghi prodotti dal trattamento delle acque reflue. Difatti le comuni pratiche gestionali di tali materiali sono incentrate per il 53% nel riutilizzo nel settore agricolo diretto o attraverso il compostaggio, seguite dall'incenerimento per il 21% e dal conferimento in discarica per il 15%. Tali alternative, però, trascurano il potenziale utilizzo dei fanghi come materia prima per la produzione di sostanze chimiche o di materiali a valore aggiunto e l'energia chimica immagazzinata in essi. Invece, una valorizzazione dei fanghi mediante processi termochimici abbinati a conversioni biologiche costituisce un'opzione preziosa per evitare la perdita di materiale ed energia e ridurre la quantità di rifiuti da gestire a fine vita. In dettaglio il metodo è legato alla conversione del Carbonio immagazzinato all'interno di fanghi di depurazione anaerobicamente digeriti (ADSS, a fine ciclo di vita quindi fanghi di depurazione esausti) attraverso l'applicazione del trattamento termochimico, il quale funge da pre-trattamento con lo scopo di liberare il contenuto di Carbonio nei fanghi, accumulandolo in una fase acquosa arricchita in *Chemical Oxygen Demand* (COD). A quest'ultimo è applicato il processo di fermentazione microbica acidogenica con l'obiettivo di convertire il contenuto di COD in acidi grassi volatili (VFAs), successivamente estratti ed utilizzati come materia prima per la sintesi dei PHB. Infine, è applicato un processo di termolisi ( $T < 300^{\circ}\text{C}$ ) per una valorizzazione del PHB "non estraibile" convertito in acidi alchenoici come l'acido crotonico.

Aspetti oggettivi relativi alla resa di produzione dell'acido crotonico, indipendentemente dalla sorgente adoperata, sono correlati soprattutto alla dipendenza del contenuto di polimero all'interno delle inclusioni cellulari ed alle condizioni di reazione relative al trattamento termochimico. Difatti, alcuni studi mostrano come a seconda delle condizioni scelte si evidenziano forti discrepanze in termini di resa di recupero e consumi energetici<sup>10</sup>, evidenziando come alcune modalità possano massimizzare la produzione dell'acido trans-crotonico, diminuendo quella degli isomeri indesiderati attraverso una modellistica processuale più semplice, per numero di processi richiesti e meno energivori, rendendole maggiormente sostenibili in termini di impatti ambientali generati.

Dunque, ad oggi, è possibile riscontrare la presenza di diversi approcci transdisciplinari circa la sintesi dell'acido crotonico che sfruttano le peculiarità dei trattamenti termochimici, le potenzialità delle conversioni biologiche o integrano entrambe in contrapposizione a quella convenzionale. Il

---

<sup>10</sup> Dati 'unpublished'.

fine di tale elaborato è quello di individuare le potenzialità e i limiti di esse dal punto di vista degli impatti ambientali, tradotti come domanda energetica ed emissioni.

## 1.5 Caso studio: la realtà B-PLAS

### 1.5.1 Innovazione e finalità del sistema

L'attenzione di tale elaborato è concentrata anche sulla conoscenza del processo B-PLAS, progetto sperimentale di recupero di materiali biologici di scarto. Tale realtà innovativa, promossa principalmente dall'Università di Bologna, mira ad un modello Smart per il riciclo e la circolarità, con nuovi materiali e nuove tecnologie. Il progetto pone l'attenzione sui poli-idrossi-alcanoati (PHA), più specificamente sul poli-idrossi-butirato (PHB), sfruttando il carbonio residuo contenuto nei fanghi o digestati come materia prima per produrre i poliesteri, trasformando il costo di smaltimento (30-150€/t) in un guadagno reale sul profitto aziendale, realizzando un risultato multiplo:

- Incentivare la diffusione e lo sfruttamento delle bioplastiche, che prodotte in questo modo sono più "economiche";
- Valorizzare un rifiuto come materia prima;
- Completare il ciclo produttivo in logica di economia circolare.

Questi poliesteri risultano facilmente biodegradabili, sia in condizioni aerobiche che anaerobiche, e il loro utilizzo come materiale plastico potrebbe soddisfare sia la domanda di materiali da risorse rinnovabili sia di materiali la cui gestione, a fine vita, può fare affidamento a strategie sostenibili come il compostaggio o la digestione anaerobica.

### 1.5.2 Modalità di gestione

In dettaglio, l'innovazione gestionale dei fanghi di B-PLAS è basata su un approccio integrativo (Figura 6) di differenti tecnologie consolidate, come la carbonizzazione idrotermale, la digestione anaerobica, la produzione di poli-idrossi-butirati tramite colture microbiche miste e la loro estrazione.

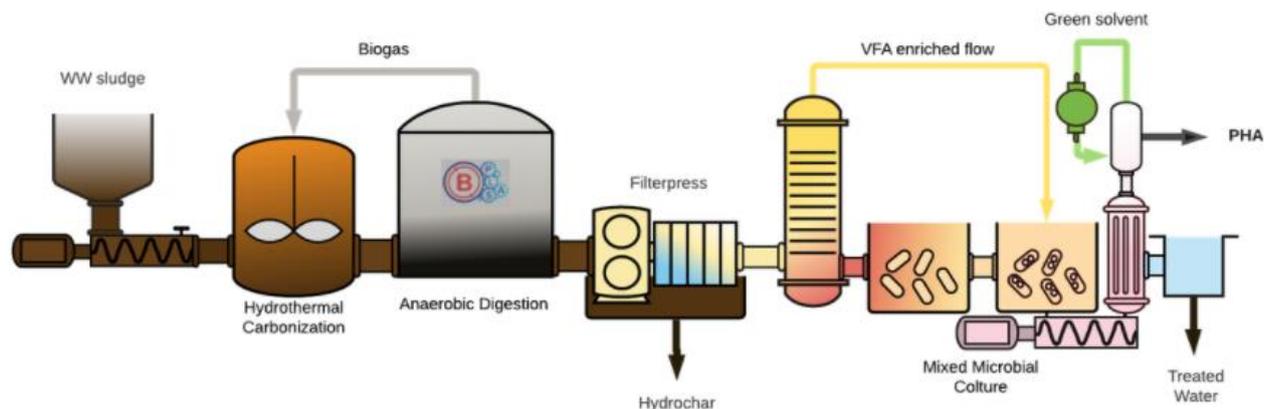


Figura 6: Pathway attualmente in uso. Fonte: <https://b-plas.it/process/>

In virtù delle caratteristiche chimico-fisiche del substrato in input, un fango di risulta della digestione anaerobica, il cui contenuto di Carbonio risulta stabilizzato e non biodisponibile (Tabella 3), risulta necessario stimolare e valorizzare la quantità di Carbonio solubile, ovvero quella parte di sostanza organica che può essere utilizzata dai microrganismi nelle conversioni biologiche.

Fango di depurazione CAVIRO	
Sostanza secca (%)	4-5
Contenuto di ceneri (%)	>50
COD tot g/L	40
COD sol g/L	2-3

Tabella 3: Caratteristiche chimico-fisiche substrato in input.

A tal proposito, dunque, il substrato è convogliato nel reattore in cui avviene la carbonizzazione idrotermale o *Hydro Thermal Carbonization* (HTC), un trattamento termico che rende biodisponibile circa il 50% della materia organica del fango in input (18-20 g/L CODsol.). Il sistema pressurizza il fango a 16-18 bar e lo porta ad una temperatura di 200°C, lo mantiene miscelato e recupera il calore sensibile tramite uno scambiatore controcorrente (al fine di ridurre il consumo energetico). Il fango entra a temperatura ambiente e fuoriesce dal reattore a 60-65°C, alimentando direttamente il digestore anerobico. Inoltre, mediante il trattamento termico, sono incrementate le performance

del fango, reso maggiormente idrofobico e, di conseguenza, facilmente separabile dalla frazione liquida. Dunque, l'applicazione del HTC presenta un impatto significativo sulla riduzione dei volumi di fanghi che sarebbero dovuti essere destinati a smaltimento (circa 60-70% in meno).

Il fango, trattato termicamente, è inviato al digestore anaerobico in cui avviene una fermentazione acidogenica, nel quale i microrganismi anaerobici trasformano la materia organica solubile (CODsol.) in acidi grassi volatili (VFA). La conversione in questa fase del processo è rapida, caratterizzata da un tempo di residenza idraulico (*Hydraulic residence time - HRT*) di 4 giorni, ovvero il tempo medio di residenza del substrato nel reattore con rese di produzione dei VFA in relazione alla quantità di materia potenzialmente convertibile di circa il 50% (VFA/CODsol.). Al termine della fermentazione, il fango è trattato con la tecnologia della filtropressa per la separazione solido/liquido ottenendo, da una parte un residuo solido caratterizzato da un 35% di sostanza secca con caratteristiche idonee allo spandimento nel settore agricolo, dall'altra una frazione liquida arricchita in VFA e destinata alle due vasche di fermentazione aerobica per la produzione dei PHB.

Le due vasche di fermentazione sono costituite da comunità batteriche miste (MMC) sottoposte, inizialmente, ad un processo di selezione mediante cicli di "*feast-&-famine*" (letteralmente di abbondanza e carestia). Diversi studi di alcuni gruppi di ricerca hanno dimostrato che in determinate condizioni, ovvero laddove ci siano delle oscillazioni molto ampie nella disponibilità di substrato, le comunità batteriche dei fanghi attivi tendono ad utilizzare (e ad accumulare) grandi quantità di poli-idrossi-alcanoato come riserva energetica per sopravvivere. Pertanto, per indurre questo adattamento ecologico in modo controllato è necessario fornire alle colture un substrato facilmente degradabile (i.e. VFA) in modo intermittente (impulsi distanti dalle 4 alle 12h). Tale operazione determina la produzione di un fango attivo, nel quale predominano procarioti dei generi *Azoarcus sp.*, *Amaricoccus sp.*, *Tahuera sp.*, *Rhodobacter sp.*, in grado di degradare tale substrato e di accumulare PHB. Successivamente, il secondo reattore serve a determinare l'arricchimento in PHB del fango e la produzione di una sospensione con un elevato contenuto del polimero all'interno delle inclusioni cellulari con una produzione variabile tra 0.5-3 kgPHB/day.

Al termine del ciclo, viene interrotta l'aerazione e la miscelazione del recipiente, causando la sedimentazione della sospensione. Conclusa la sedimentazione, la sospensione viene prelevata e inviata al modulo di estrazione, che consiste in un sistema in flusso pressurizzato, ovvero un insieme di reattori tubolari e scambiatori di calore. All'interno di tale sistema avviene l'immissione del "fango rosa" già pressurizzato, il dosaggio del solvente organico utilizzato per l'estrazione (il

dimetilcarbonato), la miscelazione delle fasi eterogenee, il riscaldamento e il raffreddamento della miscela alla temperatura necessaria alla fase successiva, ovvero una filtrazione. Quest'ultima separa la frazione contenente i batteri estratti, che costituisce il residuo del processo, da una frazione liquida che contiene il PHB disciolto all'interno del solvente organico. Il filtrato è ulteriormente separato mediante un essiccatore sotto vuoto che consente la sedimentazione del PHB in forma di frammenti, rimossi al termine del processo.

### 1.5.3 Potenziale alternativa processuale

Nell'intero *pathway* per la gestione dei fanghi adoperato è possibile, però, delineare una potenziale alternativa processuale: l'utilizzo di un particolare trattamento termochimico piuttosto che l'estrazione con solvente organico del PHB contenuto nelle inclusioni cellulari batteriche. Questa alternativa è rappresentata da una termolisi condotta a bassa temperatura (180°C) e bassi regimi di pressione (15mmbar), che incentivi la produzione di un prodotto singolo (AC) con rese elevate. La definizione della '*best strategy*', rivolta ad una metodologia gestionale più sostenibile in termini di impatti ambientali per la gestione del processo stesso, rappresenta un obiettivo della Tesi. Tale valutazione confinata al caso studio B-PLAS si avvale di strumenti di modellistica, in grado di valutare i risultati ottenuti in laboratorio proiettandoli su scala industriale ed analizzare gli impatti generati da un prodotto o servizio in ogni fase del ciclo di vita. L'analisi, tecnicamente denominata *Life Cycle Assessment* (LCA), è adottata seguendo gli approcci definiti dalle Direttive ISO 14040: 2006<sup>11</sup> e ISO14044: 2006<sup>12</sup>, maggiormente applicati e consolidati.

---

<sup>11</sup> ISO (International Organization for Standardization). ISO 14040: Environmental Management—Life Cycle Assessment—Principles and Framework; ISO: Geneve, Switzerland, 2006.

<sup>12</sup> ISO (International Organization for Standardization). ISO 14044: Environmental Management—Life Cycle Assessment—Requirements and Guidelines; ISO: Geneve, Switzerland, 2006.

## Capitolo 2: Materiali e metodi

### 2.1 Life Cycle Assessment (LCA): Descrizione metodologia

Con il fine di seguire i principi dello “Sviluppo Sostenibile”, che comprende le sfere di sviluppo economico, sociale ed ambientale, nasce un’innovata concezione di prodotto, inteso come un insieme di operazioni, di flussi in input e output di materiali e forme di energia associate a tutti gli step del suo ciclo di vita, dalla progettazione sino alla dismissione e al recupero o smaltimento finale, come illustrato nella Figura 7.



Figura 7: Rappresentazione delle fasi del ciclo di vita relative ad un prodotto o servizio. Fonte: EPDItaly.it

Lo strumento in grado di coniugare i requisiti di tale concezione è rappresentato dal *Life Cycle Assessment*, una metodologia multicriterio che copre un’ampia selezione di categorie di impatto e di danno associate alla salute umana, all'ecosistema e sulle risorse naturali. Inoltre, è una metodologia in continua evoluzione poiché il numero e la gamma di categorie di impatto

considerate negli studi LCA è frequentemente aggiornata. L'adozione di tale approccio basato sul ciclo di vita promuove:

- Il miglioramento di interi sistemi, non singole parti, evitando decisioni che risolvano un problema ambientale causandone un altro imprevisto o costoso;
- Il supporto agli *stakeholders* e ai *policymakers* nell'individuazione di possibili miglioramenti, in termini di minori impatti ambientali e ridotti utilizzo delle risorse;
- L'osservazione e il superamento di *trade-offs*, ovvero compromessi che si verificano quando un impatto ambientale aumenta a seguito della riduzione di un altro.

La struttura o *framework* che costituisce uno studio di LCA, secondo le norme ISO 14040 e ISO 14044 (ISO, 2006) si compone di quattro fasi, raffigurate nella Figura 8:

1. Definizione dell'obiettivo e dell'ambito di applicazione (*Goal and Scope Definition*);
2. Analisi dell'inventario (*Life Cycle Inventory – LCI*);
3. Valutazione dell'impatto del ciclo di vita (*Life Cycle Impact Assessment –LCIA*);
4. Interpretazione dei risultati (*Interpretation*).

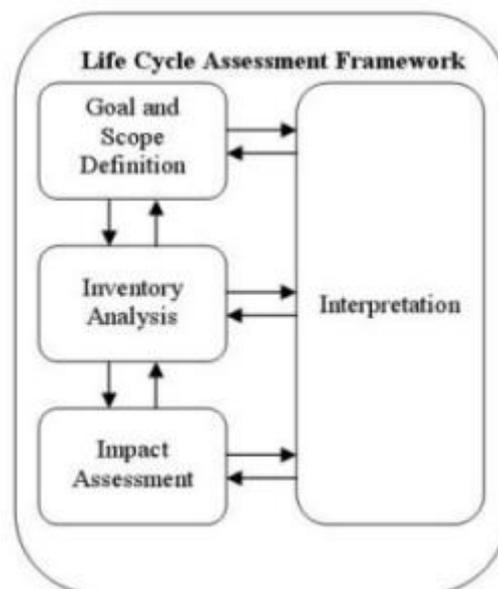


Figura 8: Schema struttura LCA. Fonte: ISO2006

## 2.2 Definizione dell'obiettivo e dell'ambito di applicazione

Questa fase preliminare di uno studio LCA costituisce un passaggio cruciale, in quanto vengono individuate le decisioni prioritarie. Difatti, con l'individuazione dell'obiettivo si descrive l'applicazione prevista, cioè se lo studio ha la finalità di conoscere il sistema o di modificarlo; le motivazioni per cui esso viene effettuato; il tipo di pubblico a cui è rivolto e se i risultati saranno utilizzati per analisi comparative e se saranno resi pubblici. Invece, l'ambito di applicazione delinea: il sistema di prodotto considerato e le sue funzioni, l'unità funzionale, i confini del sistema, le procedure di allocazione, i requisiti di qualità dei dati, le assunzioni iniziali, le categorie di impatto scelte e il metodo di valutazione degli stessi.

Il sistema di prodotto può essere inteso come un prodotto vero e proprio, come un processo o come un servizio, considerato come un insieme elementare di unità di processo, connesse tra loro per quanto riguarda materia ed energia, che perseguono una o più funzioni definite. Ogni unità di processo contiene al suo interno tutte le attività relative ad un'operazione o ad un insieme di operazioni ed è connessa alle altre unità tramite flussi intermedi, ed in alcuni casi all'ambiente esterno attraverso flussi elementari. Un flusso elementare costituisce un flusso di materia o energia che entra nel sistema direttamente dall'ambiente previa trasformazione da parte dell'uomo o un flusso di materia ed energia che esce dal sistema senza subire successive trasformazioni antropiche. Un flusso intermedio è un flusso non elementare, pertanto è soggetto a modificazioni ad opera dell'uomo.

L'unità funzionale (*functional unit*, FU) è una misura della funzione del sistema studiato e fornisce un riferimento a cui gli ingressi e le uscite sono rapportati. Essa assicura la comparabilità dei risultati dell'LCA, consentendo il confronto tra sistemi differenti in quanto essa prova che la comparazione sia fatta su basi comuni. All'unità funzionale si associa il flusso di riferimento che definisce la quantità di prodotto necessaria a soddisfare la funzione scelta e a cui fanno riferimento tutti gli input e output.

I confini del sistema definiscono tutte le unità di processo da considerare nello studio, trascurando eventuali flussi che hanno poca rilevanza ai fini degli scopi prefissati. L'adozione di tale scelta è da giustificare nella fase preliminare della definizione degli obiettivi, anche se, essendo LCA una metodologia iterativa, fornisce la possibilità di espandere o restringere i confini iniziali dopo aver effettuato la fase di raccolta dati. Tale possibilità è governata dalle regole di *cut-off*, le quali

consentono di escludere nella fase di analisi di inventario quei flussi di materia o energia che non rispettano determinati parametri, quali una determinata percentuale del contributo in massa o in energia sul totale, oppure un adeguato livello di significatività degli impatti su una specifica categoria. In generale, in relazione ai confini del sistema considerati, uno studio di LCA può essere definito in quattro modi, riassunti nella Figura 9.

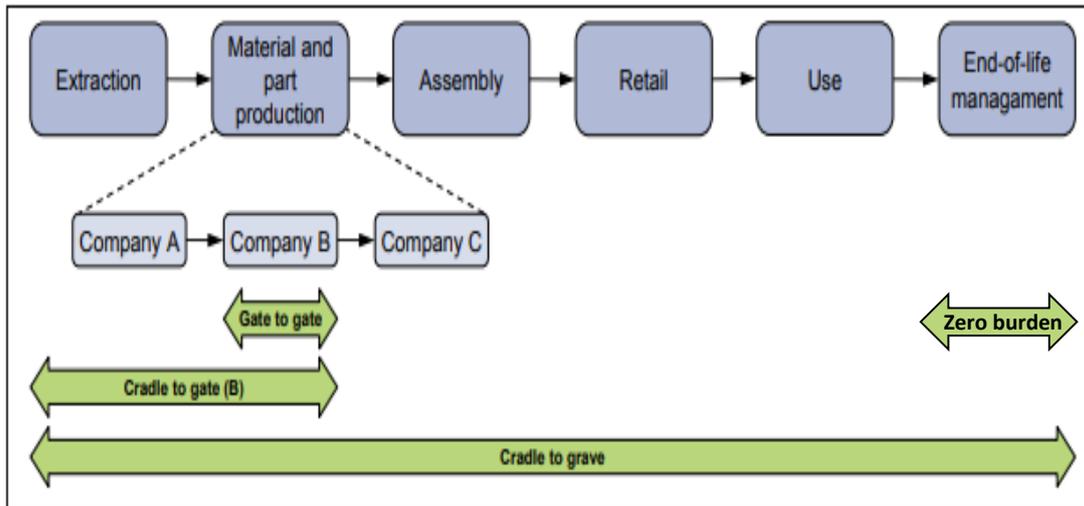


Figura 9: System Boundaries. Fonte: ILCD Handbook. EUR 24708 EN. 2010

- “From cradle to grave” (dalla culla alla tomba): tiene conto di tutte le fasi del ciclo di vita. L’unità funzionale esprime la quantificazione della funzione di un prodotto e viene spesso usata per confrontare prodotti che hanno la stessa funzione, in modo da indentificarne i possibili miglioramenti.
- “From cradle to gate” (dalla culla al cancello): considera solamente la fase di estrazione delle materie prime e quella di produzione. Di solito, l’unità funzionale è definita in termini di unità di prodotto finito o di massa. Ciò permette il confronto di due processi produttivi che danno origine allo stesso tipo di prodotto, a partire da materie prime differenti, oppure determinare delle ipotesi di miglioramento.
- “Gate to gate” (dal cancello al cancello): prende in considerazione esclusivamente il processo produttivo, tralasciando sia le fasi precedenti (estrazione e trattamento delle materie prime) sia quelle successive (distribuzione, uso, fine vita). L’unità funzionale rappresenta l’unità di

massa o di prodotto finito, come nel caso precedente. Questa tipologia di studio consente il confronto tra due processi che generano prodotti dello stesso tipo a partire dalle stesse materie prime, oppure di individuare delle migliorie confinate al singolo processo.

- “Zero burden”: tiene conto solamente delle fasi di fine vita e viene applicato ai sistemi di gestione dei rifiuti. L’obiettivo è quello di confrontare sistemi di smaltimento differenti e in questo caso si scelgono unità funzionali come: la gestione di rifiuti per uno specifico territorio o determinate quantità e composizioni di una categoria specifica da smaltire.

### 2.3 Life Cycle Inventory (LCI)

L’analisi di inventario costituisce la seconda fase della metodologia LCA ed è incentrata sulla raccolta dei dati e sui calcoli necessari per la quantificazione dei flussi in ingresso e in uscita dal sistema. Per ciò che riguarda la raccolta, tutte le informazioni utili possono essere ottenute da misurazioni dirette (dati primari), da database dedicati oppure dalla letteratura o da manuali (dati secondari). Terminata la procedura di raccolta dati, quest’ultimi devono essere validati e rapportati all’unità funzionale definita nella fase precedente.

Inoltre, ogni qual volta che dalla catena produttiva non si genera un solo prodotto bensì più di uno, è indispensabile attuare una distribuzione dei consumi energetici e di materia tra i prodotti in uscita. Difatti, le linee guida consigliano di evitare la procedura di allocazione quando il problema della multifunzionalità di un’unità di processo può essere risolto associando input e output ad ogni prodotto, come rappresentato nella Figura 10. In alternativa, quando è possibile, si può attuare un’espansione dei confini del sistema in modo che le funzioni aggiuntive dei co-prodotti siano considerate al suo interno. Se non è possibile evitare l’allocazione, questa può essere condotta adottando un criterio fisico come massa e energia, oppure tenendo conto di relazioni di natura economica corrispondente, ad esempio, al valore di mercato.

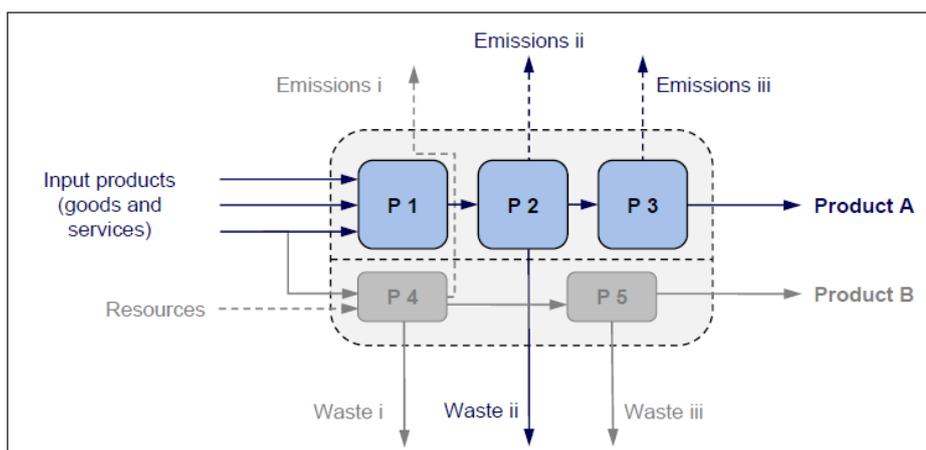


Figura 10: Risoluzione problema della multifunzionalità attraverso una suddivisione dettagliata dell'unità di processo. Fonte: ILCD Handbook. EUR 24708 EN. 2010

## 2.4 Life Cycle Impact Assessment (LCIA)

La terza fase della metodologia è focalizzata sulla stima degli impatti ambientali del sistema. La quantificazione tiene conto dell'entità delle ripercussioni sull'ambiente causate dalle risorse consumate dall'attività produttiva e dalle relative emissioni. I risultati ottenuti dalla stima possono indurre modifiche nell'obiettivo e nell'ambito d'applicazione definito nelle fasi precedenti, essendo LCA una metodologia iterativa. Le disposizioni illustrate dalla normativa ISO 14040 suddividono l'iter procedurale di stima in quattro parti, di cui due obbligatorie e le restanti facoltative. Le prime due, classificazione e caratterizzazione, si focalizzano sulla scelta delle categorie d'impatto in virtù degli aspetti ambientali da analizzare, nel rispetto di alcuni criteri: completezza, considerando tutte le categorie interessate dal sistema studiato; indipendenza, evitando la sovrapposizione di categorie simili che porterebbero a conteggi multipli e praticità, optando per un numero di categorie d'impatto ragionevole. Segue l'individuazione degli indicatori, illustrati nella Figura 11, per ogni categoria al fine di stimare le performance ambientali di ogni processo, in relazione al target considerato. Difatti, sono definiti indicatori *midpoints* quelli che quantificano il carico ambientale in funzione di un bersaglio interposto tra la sorgente emissiva e il recettore finale ed indicatori *endpoints* quelli che stimano il carico ambientale in relazione al bersaglio finale, valutandolo anche attraverso un'aggregazione di quelli intermedi.

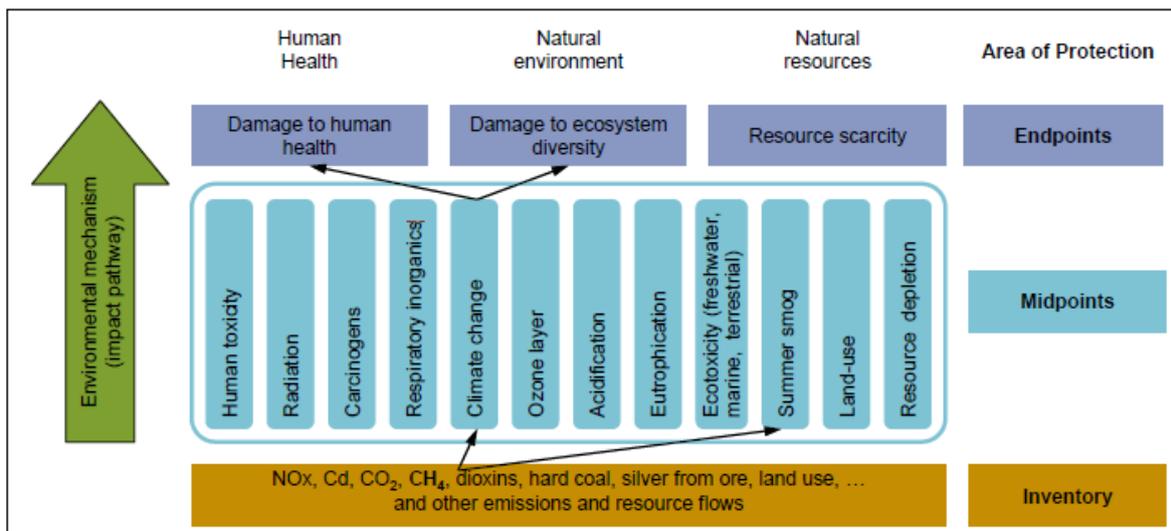


Figura 11: Passaggi schematici dall'Inventario agli endpoint di categoria. Fonte: ILCD Handbook. EUR 24708 EN. 2010

Pertanto la classificazione consiste nell'associazione dei dati dell'Inventario ad una o più categorie d'impatto.

Infine vi è la scelta di un modello per la caratterizzazione che attribuisce un punteggio agli indicatori per ogni categoria considerata, convertendo i dati ricavati dall'Inventario in un'unità di misura comune mediante dei fattori di conversione specifici per sostanza. Il fine di questa procedura consiste nel redigere un profilo ambientale, le cui caratteristiche e peculiarità sono espresse proprio dalle categorie d'impatto considerate. La scelta di quest'ultime è determinata anche dall'affidabilità e dalla rappresentatività dei risultati prodotti, per cui vi sono categorie d'impatto preferite rispetto ad altre.

La fase di quantificazione degli impatti può essere considerata conclusa al termine della caratterizzazione, oppure essere sviluppata mediante i processi opzionali di normalizzazione e pesatura. La normalizzazione degli impatti consente di eliminare la ridondanza dei risultati evitando anomalie nella loro consistenza, rapportandoli ad un elemento di riferimento specifico relativo al sistema. Questa procedura consente di esprimere la magnitudo degli impatti in funzione dell'elemento considerato, il quale varia dal numero di abitanti per l'area d'interesse al quantitativo pro-capite in termini di emissioni e consumi di risorse. Inoltre, le categorie di impatto sono raggruppate differenziandole su base spaziale (locale, regionale, globale) o per tipologia (uso risorse,

emissioni). Infine, la pesatura aggrega le categorie di impatto in funzione di pesi soggettivi, individuati da colui che redige lo studio. Per tale motivo al completamento della procedura di pesatura è consigliata un'analisi di sensibilità che verifichi la validità dei criteri adottati.

## 2.5 Interpretazione dei risultati

Lo studio di LCA termina con l'interpretazione dei risultati che verifica il raggiungimento degli obiettivi fissati nella fase iniziale e la loro completezza, giungendo alle conclusioni indicando potenziali miglioramenti. I risultati sono presentati in formato di grafici al fine di facilitarne e velocizzarne la comprensione a cui segue un'analisi di sensibilità e di consistenza. Quest'ultime consentono di osservare la tendenza del sistema a mostrare cambiamenti al variare di parametri e di verificare la coerenza fra le ipotesi, modelli e dati utilizzati, giustificando le scelte compiute durante lo studio.

## Capitolo 3: Elaborazione e discussione dei dati

Uno studio di LCA, coerente con la normativa ISO 14040, come spiegato in dettaglio nel capitolo precedente, prevede come prima fase una chiara identificazione degli obiettivi.

Partendo dal Processo B-PLAS, lo step finale di estrazione dei PHB, potrebbe risultare non sempre economicamente sostenibile. Infatti, in alcune fasi di processo le rese di produzioni potrebbero essere non adeguate e/o il mercato non recettivo. Per tale motivo sono state ipotizzate vie di sfruttamento alternative, in modo da rendere il Processo B-PLAS più resiliente alle condizioni di mercato.

Come introdotto, lo scopo delle analisi svolte ricade su 2 obiettivi di valutazione di sostenibilità ambientale:

- 1) Confrontare il processo di estrazione dei poli-idrossi-butirati con quello di conversione in acido crotonico mediante trattamento termochimico, identificando e stimando i relativi carichi energetici e ambientali;
- 2) Valutare, attraverso un'ulteriore analisi comparativa, la discrepanza degli impatti ambientali per la produzione dell'acido crotonico mediante la via produttiva convenzionale, di origine fossile, con quella alternativa termochimica identificata all'interno dei confini di B-PLAS.

Lo studio si avvale dell'utilizzo di software dedicati, in questo caso SimaPro (9.1.0.11), a supporto sia della modellazione del sistema di prodotto, sia della creazione di scenari alternativi.

### 3.1 L'unità funzionale (FU) e cut-off

L'unità funzionale considerata per la comparazione al punto 1 è 1kg di slurry arricchito in PHB, dato che costituisce l'alimentazione sia del processo di estrazione del PHB che del processo di conversione ad acido crotonico. Mentre per quanto riguarda lo studio del confronto tra la sostenibilità potenziale della produzione di acido crotonico da via alternativa rispetto alla via tradizionale, come unità funzionale è stata usata 1Kg di AC.

Tutti i flussi dei processi all'interno dei confini del sistema sono coerenti con l'unità funzionale considerata. Ai fini della modellazione, l'approccio adoperato nella comparazione delle strategie, confinate al sistema B-PLAS, è 'gate to gate'. Dunque, il processo di coltivazione delle cellule microbiche non è incluso nei confini, poiché spesso i processi a valle della coltivazione sono i più dispendiosi in termini di costi ed energia<sup>13</sup>. Invece, l'approccio relativo alla via convenzionale è di tipo 'from cradle to gate', identificando i contributi di ogni unità di processo dalla lavorazione delle materie prime, fino al prodotto finale.

Complessivamente, sono state adottate le seguenti regole di cut-off:

- E' stata considerata solo la fase operativa, escludendo la costruzione, la manutenzione e la dismissione delle apparecchiature;
- Tutta l'elettricità richiesta deriva dalla rete elettrica nazionale italiana;
- Le biomasse in ingresso al processo sono state considerate come scarti di processo entranti a impatto zero (*zero burden boundary*);
- Nello studio non sono stati inclusi tutti i flussi, sono stati omessi quelli meno significativi o quelli per cui non si era nelle condizioni sperimentali con dati primari sufficienti a fornire informazioni per le relative emissioni.

### 3.2 Confini del sistema

La definizione dei confini del sistema consente di visualizzare tutti i flussi considerati facilitando così l'analisi di inventario e definendo, in modo chiaro, quali passaggi sono inclusi ed esclusi dal processo.

#### 3.2.1 Comparazione relativa al caso B-PLAS

Come indicato nel paragrafo attinente la descrizione della modalità di gestione dei fanghi, la conversione del substrato in materiali a valore aggiunto prevede l'applicazione di processi a cascata, riportati nella Figura 12. Tali confini del sistema, comprendono le seguenti fasi: la produzione di acidi grassi volatili (VFAs), la produzione dello slurry arricchito in PHB, l'estrazione e/o la conversione del polimero accumulato, approfonditi nell'elaborato.

---

<sup>13</sup> Fernández-Dacosta, Cora, John A. Posada, Robbert Kleerebezem, Maria C. Cuellar, and Andrea Ramirez. 2015. "Microbial Community-Based Polyhydroxyalkanoates (PHAs) Production from Wastewater: Techno-Economic Analysis and Ex-Ante Environmental Assessment." *Bioresource Technology* 185:368–77. doi: 10.1016/j.biortech.2015.03.025.

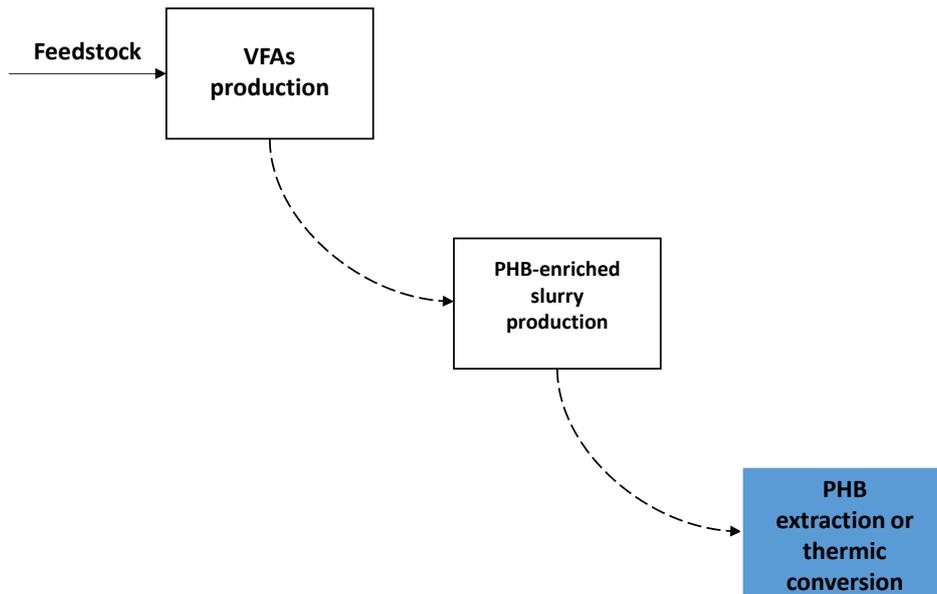


Figura 12: Schema del modello di produzione dei PHB in B-PLAS. In evidenza le dinamiche approfondite nell'elaborato.

Una volta convertito il COD proveniente da biomasse di scarto in PHB, il processo B-PLAS identifica due possibili linee produttive: una linea di estrazione dei PHB e un'alternativa che porta alla conversione del polimero in acido crotonico, come illustrato nella Figura 13.

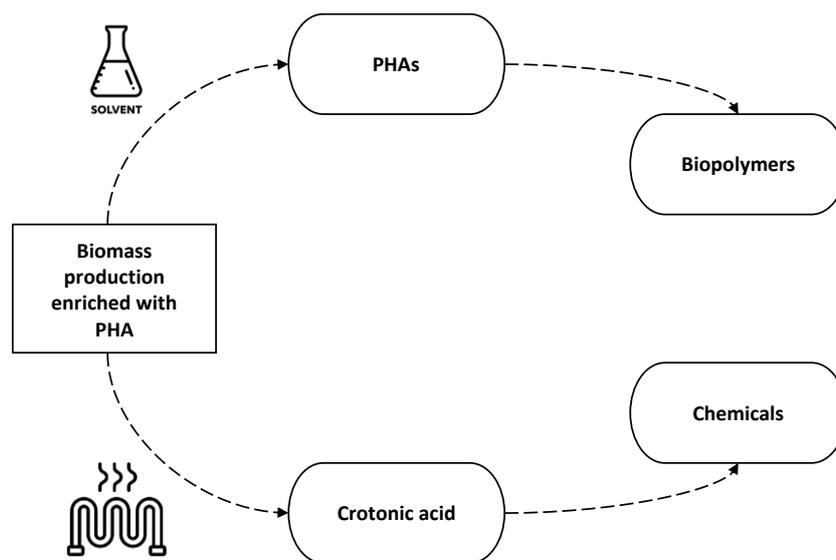


Figura 13: Linee produttive comparate nel processo B-PLAS.

### 3.2.1.1 Confini del processo estrattivo con solvente

La Figura 14 illustra i confini del sistema associati all'estrazione del PHB con solvente. Il sistema, "Gate to gate", è esente dagli impatti relativi ai precedenti processi attinenti la produzione dello slurry. In particolare, si considerano i carichi energetici ed ambientali associati alla produzione di energia termica, di energia elettrica e di solventi (dimetilcarbonato). I flussi di prodotto, uscenti da tali unità di processo, costituiscono requisiti essenziali per il funzionamento dell'elemento 'core' nel sistema. Il modulo di estrazione, oltre ai flussi di prodotto sopracitati, è alimentato dal flusso "Slurry arricchito in PHB" derivante dalle fasi processuali precedenti, escluse dai confini; inoltre, esso comprende la successiva filtrazione ed essiccazione sottovuoto del polimero. Da esso si individuano due flussi in output, il PHB che rappresenta il prodotto di interesse e il flusso 'ricircolo' composto da uno slurry acquoso contenente la biomassa batterica estratta e PHB residuo. Tale slurry, in virtù delle caratteristiche chimico-fisiche, risulta caratterizzato da un'elevata biodegradabilità nelle condizioni del digestore anaerobico termofilo utilizzato all'interno dell'impianto B-PLAS. Per tale motivo è riciclato in testa al digestore anaerobico, al fine di produrre acidi grassi volatili (VFAs).

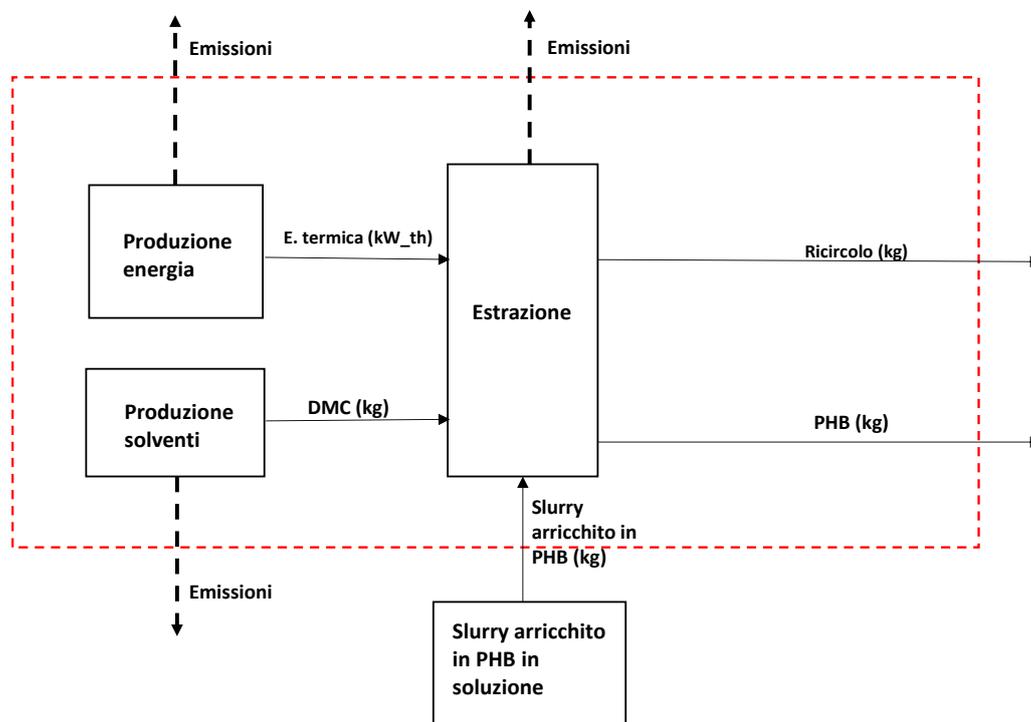


Figura 14: Confini del sistema relativi alla strategia di estrazione del PHB.

### 3.2.1.2 Confini del processo termochimico di produzione dell'AC

I confini del sistema relativi alla potenziale alternativa di processo da comparare con quella precedentemente descritta sono riportati nella Figura 15. Anche in questo caso, il sistema è di tipo “gate to gate” e mette in rilievo esclusivamente gli impatti associati alla produzione di energia elettrica e termica necessari alla realizzazione del trattamento termochimico di termolisi, il cui obiettivo consiste nella conversione selettiva del PHB in AC e la conseguente distillazione. Inevitabilmente, date le condizioni operative del processo termochimico, si generano prodotti indesiderati: una componente gassosa ed una frazione solida residuale. La prima, considerata un rifiuto, è inviata in un'unità di processo di trattamento e, per tale motivo, all'interno dei confini viene considerato il sistema di trattamento dei rifiuti con le emissioni associate. Invece, la frazione solida presenta le caratteristiche adatte ad un processo biologico di riciclo ed è ricircolata in testa al digestore anaerobico.

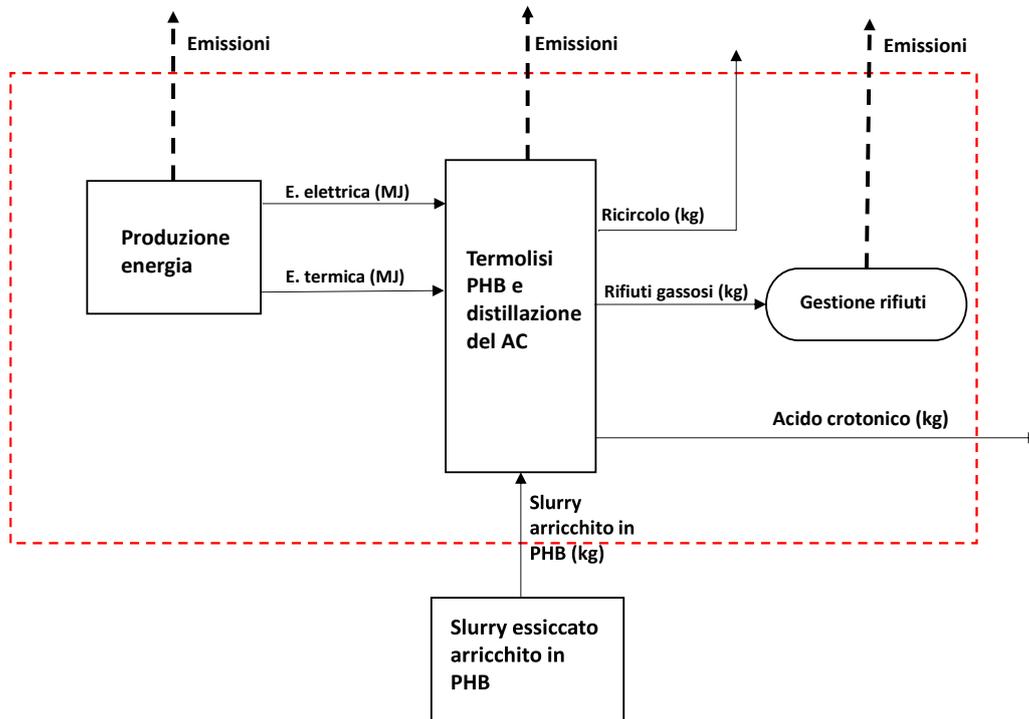


Figura 15: Confini del sistema relativi all'alternativa termochimica proposta.

Da un primo confronto di tipo qualitativo si evince nell'alternativa proposta un minor numero di unità di processo a supporto dell'elemento 'core', dovuto al mancato utilizzo del solvente. Inoltre, vi è una discrepanza relativa alle proprietà organolettiche della sorgente in ingresso nei due elementi core. Nel caso dell'estrazione, lo slurry arricchito in PHB è presente in soluzione, mentre essiccato nel caso della conversione termochimica. Tuttavia, la definizione della migliore strategia, in termini di sostenibilità ambientale, richiede la stima quantitativa degli impatti come requisito essenziale.

### 3.2.2 Comparazione tra AC-fossilbased e AC-biobased

Nella seconda parte del lavoro, è stata quindi estesa la valutazione degli impatti ambientali associati alla produzione di acido crotonico al processo di sintesi convenzionale descritto nel paragrafo 1.3. La definizione dei carichi energetici ed ambientali del processo di sintesi convenzionale costituisce un obiettivo principale della tesi, stabilendo un *benchmark* su cui valutare le prestazioni di strategie alternative. Difatti, gli impatti generati dal sistema, rappresentati nella Figura 15, essendo esenti da quelli relativi alla produzione dello slurry, sono sottratti a quelli 'standard' e la differenza ottenuta costituisce un "delta" di impatti, che costituisce il limite per i processi a monte in B-PLAS affinché costituisca la via meno impattante, come illustrato nella Figura 16.

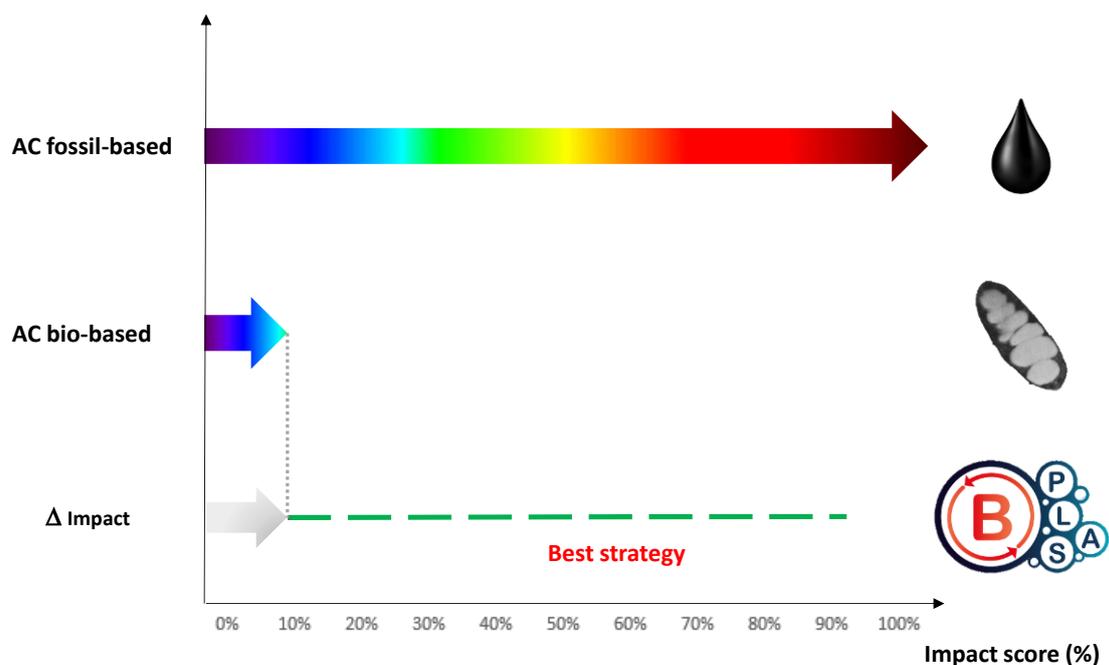


Figura 16: Rappresentazione indicativa relativa al concetto di stima degli impatti.

### 3.2.2.1 Confini del processo di sintesi convenzionale

I confini, illustrati nella Figura 17, evidenziano un sistema 'Cradle to gate' (dalla culla al cancello) circa la sintesi dell'acido crotonico a partire dalla lavorazione delle materie prime.

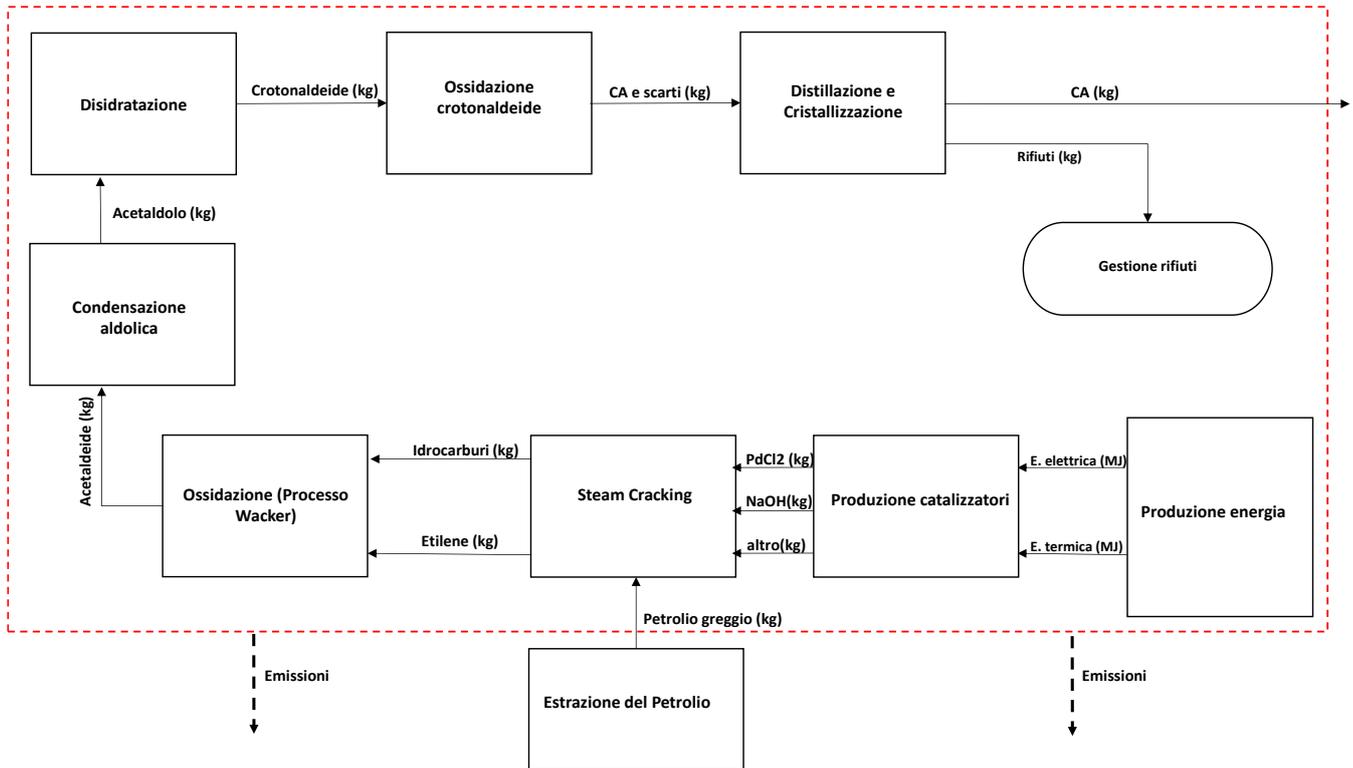


Figura 17: Confini del sistema sintesi CA fossil-based

### 3.3 Caratterizzazione dei flussi

In questo paragrafo si illustrano gli apporti di energia e di materia a supporto dei sistemi delineati all'interno dei confini. L'attenzione è rivolta alla determinazione di tutti gli elementi, specificando per ognuno di esso la metodologia di caratterizzazione utilizzata e la tipologia di dato usufruito, affinché siano rispettati i requisiti di completezza, accuratezza e precisione.

### 3.3.1 Comparazione relativa al caso B-PLAS

La definizione di tutti i flussi in input e output nei sistemi comparati nel caso studio ha richiesto l'utilizzo di dati primari, ottenuti dalle sperimentazioni fatte presso il laboratorio di ricerca del C.I.R.S.A. di Ravenna e dati secondari ricavati da banche dati tramite il software SimaPro. Tutte le quantità riportate all'interno dei confini del sistema fanno riferimento alla FU, in conformità ai requisiti riportati nella normativa ISO 14040/44. Riguardo all'inventario dei dati, le unità processuali all'interno dei confini sono state suddivise in: elementi di *background*, ovvero quei processi in cui a causa dell'effetto di un mercato omogeneo di dati generici equivalenti, si presume che rappresentino in modo adeguato il rispettivo processo (Manuale ILCD-2010); ed elementi di *foreground*, quei processi su cui il committente dello studio ha diretta capacità di azione. Di seguito si riportano le modellazioni per le due linee di processo identificate.

#### 3.3.1.1 Modellazione per lo scenario di estrazione

Per i processi di *background* (Figura 18), ovvero la produzione di energia e la produzione di solventi, si è attuato il principio di consistenza metodologica, selezionando le seguenti banche dati messe a disposizione da Ecoinvent v.3.3:

- La produzione, importazione e distribuzione dell'energia elettrica da mix energetico nazionale, la cui composizione è stata definita tenendo conto di dati e statistiche recepiti da enti internazionali, International Energy Agency (I.E.A.) e nazionali, Gestore Servizi Energetici (G.S.E.), ai sensi del Decreto del Ministro dello Sviluppo Economico del 31 Luglio 2009 (*2020 Electricity, medium voltage, production IT, at grid/IT U*);

Fonti primarie utilizzate	%
- Fonti rinnovabili	41,51%
- Carbone	8,52%
- Gas naturale	42,86%
- Prodotti pretoliferi	0,51%
- Nucleare	3,50%
- Altre fonti	3,10%

Tabella 4: Composizione del mix iniziale nazionale utilizzato per la produzione dell'energia elettrica immessa nel sistema elettrico italiano nel 2019.

- La produzione e l'importazione dell'energia termica, sotto forma di vapore da gas naturale, che a sua volta include l'ingresso di combustibile dalla rete a bassa pressione, l'infrastruttura (caldaia), le emissioni e l'elettricità necessaria per il funzionamento. Il modulo utilizza l'efficienza netta media per il tipo di caldaia (stimata dalla letteratura) e la distribuzione del calore non è inclusa (*Heat, natural gas, at boiler condensing modulating <100kW/RER U*);
- La produzione di dimetilcarbonato, considerando le materie prime, gli apporti energetici e l'infrastruttura legata ad esso (*Dimethyl carbonate {RER} | dimethyl carbonate production | Cut-off, U*).

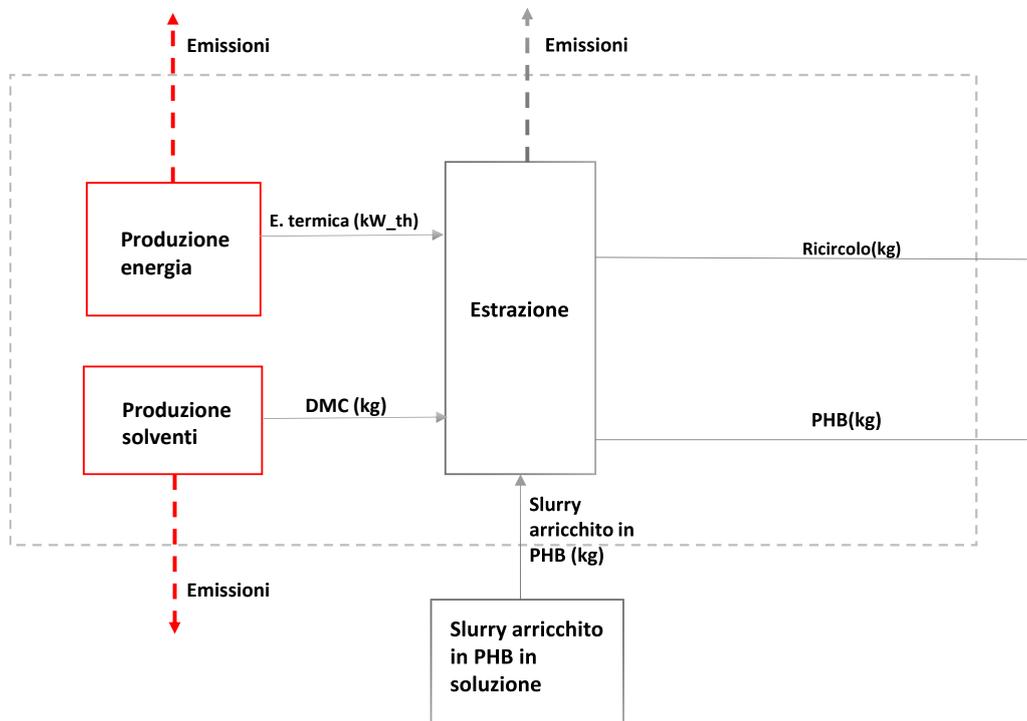


Figura 18: Unità di processo di background nello scenario di estrazione.

Invece, per il popolamento di dati relativo al processo di *foreground*, elemento 'core' del sistema, si è fatto riferimento a dati primari adoperati già in modellazioni su B-PLAS. In virtù della non staticità della linea di produzione del polimero, la cui resa è soggetta a molteplici variabili, sono stati considerati due possibili scenari: una condizione di 'base' caratterizzata da uno slurry con un contenuto di PHB pari al 30% e una condizione 'ottimale' caratterizzata da uno slurry con un contenuto di PHB pari al 60%. In dettaglio, si declinano i flussi riguardanti il fabbisogno energetico o

energy demand, seguiti dai flussi di materia, riassunti nella Tabella 6. Dunque, l'unità core di processo (Figura 19) è stata modellata tenendo conto delle seguenti assunzioni:

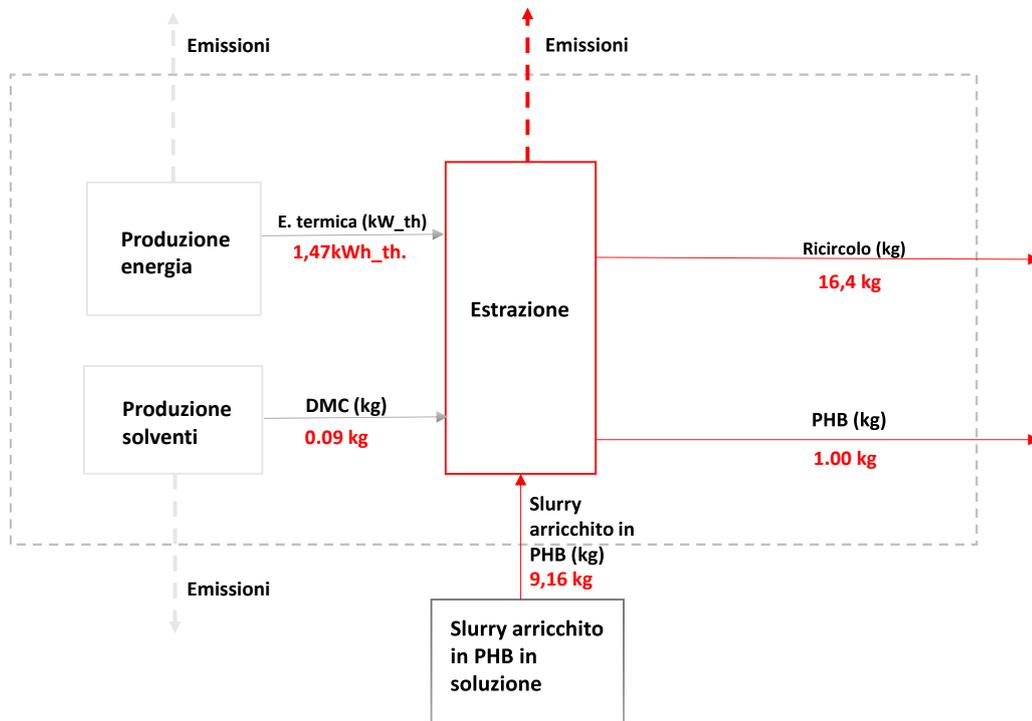


Figura 19: Unità di processo di foreground nell'estrazione con DMC. Valori riferiti alla condizione 'ottimale' (60% PHB).

1. Immettere la miscela nel modulo di estrazione mediante una pompa per fanghi, con caratteristiche riassunte nella Tabella 5. In virtù di esse, assumendo una densità del fluido pompato equivalente a quello dell'acqua ( $\rho: 1\text{kg/L}$ ) si ottiene un consumo per chilogrammo di materiale pompato, pari a:

$$L (J/kg) = W/Q \cong 600 J/kg \quad (3)$$

Di conseguenza, considerando le proporzioni relativi all'unità funzionale (1kg PHB), si dovrà pompare un quantitativo di miscela:

- 'Slurry contenente il 30% di PHB':

$$C (kJ) = L * m = 600 J/kg * 35kg = 21kJ \quad (4)$$

- 'Slurry contenente il 60% di PHB':

$$C (kJ) = L * m = 600 J/kg * 17.5kg = 10.5kJ \quad (5)$$

Risulta evidente come il consumo della pompa possa essere trascurato ai fini della modellazione, se comparato con i consumi dovuti al riscaldamento e alla successiva evaporazione del solvente organico.

<b>Innesco</b>	autoadescante
<b>Altre caratteristiche</b>	centrifuga, elettrica
<b>Potenza (W)</b>	11 kW (14,96 hp)
<b>Portata (Q)</b>	68 m <sup>3</sup> /h (2.401,3973 ft <sup>3</sup> /h)
<b>Pressione</b>	3 bar (43,51 psi)
<b>Capacità</b>	68 m <sup>3</sup> / ora

Tabella 5: Specifiche tecniche relative ad una pompa per fluidi viscosi

- Mescolare uno slurry, formato da un valore di solidi sospesi totali (TSS) pari a 200g/L e contenente 60g/L di PHB nella condizione di 'base' e 120g/L di PHB nella condizione 'ottimale' con un volume equivalente di solvente organico DMC. La miscelazione dello slurry ha un dispendio energetico basso ( $\cong 100 \text{ W/m}^3$ ) il cui incremento marginale diminuisce con la scala del sistema<sup>14</sup>. Per tale motivo, la domanda energetica per quest'azione può essere trascurata. In virtù delle proporzioni, per avere 1 kg di PHB nello slurry sono necessari in input:
  - 'Slurry contenente il 30% di PHB': un volume di 16.66L di slurry, corrispondenti a 18.33kg ( $\rho_{\text{slurry}}: 1.1\text{kg/L}$ ), miscelato con 16.66L di DMC;
  - 'Slurry contenente il 60% di PHB': un volume di 8.33L di slurry, corrispondenti a 9.16kg, miscelato con 8.33L di DMC.
- Riscaldare e raffreddare la miscela, assumendo che sia costituita da una parte di acqua e da una parte di DMC, passando da uno scambiatore controcorrente con una differenza di temperatura pari a 20°C:

<sup>14</sup> Cumby, T. R. 1990. "Slurry Mixing with Impellers: Part 1, Theory and Previous Research." Journal of Agricultural Engineering Research 45(C):157–73. doi: 10.1016/S0021-8634(05)80147-7.

- ‘Slurry contenente il 30% di PHB’ la cui quantità di calore necessaria riferita ad 1kg di PHB è riportata nell’equazione (6):

$$\begin{aligned}
 Q_{H_2O} &= m * C_s * \Delta_T \rightarrow 1.39MJ/kg_{PHB} \\
 Q_{DMC} &= m * C_s * \Delta_T \rightarrow 0.86MJ/kg_{PHB} \\
 Q_{heatingTOT} &= Q_{H_2O} + Q_{DMC} = 2.26MJ/kg_{PHB}
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

- ‘Slurry contenente il 60% di PHB’ la cui quantità di calore necessaria riferita ad 1 kg di PHB è riportata nell’equazione (7):

$$\begin{aligned}
 Q_{H_2O} &= m * C_s * \Delta_T \rightarrow 0.70MJ/kg_{PHB} \\
 Q_{DMC} &= m * C_s * \Delta_T \rightarrow 0.43MJ/kg_{PHB} \\
 Q_{heatingTOT} &= Q_{H_2O} + Q_{DMC} = 1.13MJ/kg_{PHB}
 \end{aligned}
 \tag{7}$$

L’identificazione di tali quantità energetiche tiene conto di alcuni parametri essenziali, come la massa degli elementi della miscela, il calore specifico (4.18 kJ/kg<sub>H2O</sub>), (2.6 kJ/kg<sub>DMC</sub>) e la differenza di temperatura nello scambiatore.

4. Evaporare il DMC (calore latente ( $\lambda$ ): 0.5 MJ/kg) con energia termica, considerando un’efficienza fino all’80-90%, dato che risulta un solvente bassobollente avente un punto di ebollizione pari a 90°C:

- ‘Slurry contenente il 30% di PHB’ la cui quantità di calore necessaria stimata per evaporare il DMC riferita ad 1kg di PHB è riportata nell’equazione (8):

$$Q_{evap} = 16.66kg * 0.5MJ/kg = 8.33MJ
 \tag{8}$$

- ‘Slurry contenente il 60% di PHB’ la cui quantità di calore necessaria per evaporare il DMC è riportata nell’equazione (9):

$$Q_{evap} = 8.33kg * 0.5MJ/kg = 4.17MJ
 \tag{9}$$

Quindi, sommando l’energia per riscaldare la miscela ed evaporare il solvente, si ottiene una quantità energetica pari a 10.59 MJ/kg<sub>PHB</sub> nella condizione di ‘base’ e 5.29MJ/kg<sub>PHB</sub> nella condizione ‘ottimale, che convertiti in kWh termici (1 kWh = 3.6 MJ) equivalgono, rispettivamente, a 2.94 e 1.47 kWh termici.

5. Assumere le perdite di DMC per ogni chilogrammo di polimero prodotto, nel flusso ‘ricircolo’, corrispondente ad una quantità pari al 19% nella condizione di ‘base’ e 9% in quella ‘ottimale’. Tali valori derivano da una valutazione empirica, risultando però non costanti nella fase operativa. Per tale motivo, quest’aspetto richiede un’analisi di sensibilità, al termine della modellazione.

Dal modulo estrattivo si delineano due correnti di output costituite, da una parte dal prodotto di interesse, dall’altra da una corrente di ricircolo. Quest’ultimo flusso è costituito da uno slurry acquoso (30-150 gTSS/L) contenente biomassa batterica estratta e PHB residuo (7-30 gPHB/L) e quantità residuali di DMC (<5 g/L). Tale slurry, in virtù del trattamento subito, risulta caratterizzato da un’elevata biodegradabilità nelle condizioni del digestore anaerobico termofilo utilizzato all’interno dell’impianto B-PLAS ed è quindi ricircolato in modo automatico al digestore anaerobico, al fine di produrre acidi grassi volatili (VFAs). Per questo motivo, ad esso, in ambito della modellazione, non si associano né impatti positivi, né negativi

Flow	Input/Output	Unit	Slurry con 60% PHB	Slurry con 30% PHB
PHB-enriched slurry in solution	I	kg	9.16	18.33
DMC feed	I	kg	8.33	16.66
PHB	O	kg	1	1
Recirculation	O	kg	18.9	38.79
DMC loss	O	%	0.09	0.19
<b>Energy Demand</b>				
$Q_{mixing}$		MJ/kgPHB	0.012	0.024
$Q_{heating}$		MJ/kgPHB	1.13	2.26
$Q_{evaporation}$		MJ/kgPHB	4.17	8.33
$Q_{TOT}$		MJ/kgPHB	5.29	10.59

Tabella 6: Bilanci di materia ed energia per lo scenario di estrazione (FU: 1kg PHB)

Pur trascurando alcuni aspetti, i risultati ottenuti nella fase di caratterizzazione risultano in linea con quelli riportati in letteratura<sup>15,16</sup>, evidenziando come, tra i processi di *downstream* nella produzione dei PHAs, i metodi che si basano sull’estrazione del polimero con solvente richiedano elevate

<sup>15</sup> Saavedra del Oso, M., M. Mauricio-Iglesias, and A. Hospido. 2020. “Evaluation and Optimization of the Environmental Performance of PHA Downstream Processing.” *Chemical Engineering Journal* (July). doi: 10.1016/j.cej.2020.127687.

<sup>16</sup> Righi, Serena, Filippo Baioli, Chiara Samorì, Paola Galletti, Emilio Tagliavini, Carlo Stramigioli, Alessandro Tugnoli, and Peter Fantke. 2017. “A Life Cycle Assessment of Poly-Hydroxybutyrate Extraction from Microbial Biomass Using Dimethyl Carbonate.” *Journal of Cleaner Production* 168:692–707. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.08.227.

quantità di energia per il recupero del solvente stesso. Quindi, le loro prestazioni più elevate nella rimozione delle impurità comportano anche costi e impatti ambientali maggiori.

### 3.3.1.2 Modellazione per lo scenario di conversione termochimica

Il popolamento di dati relativi ai processi di *background* (Figura 20) segue i medesimi criteri adottati per lo scenario di estrazione; quindi:

- La produzione, importazione e distribuzione dell'energia elettrica da mix energetico nazionale, la cui composizione è stata definita tenendo conto di dati e statistiche recepiti da enti internazionali, International Energy Agency (I.E.A.) e nazionali, Gestore Servizi Energetici (G.S.E.), ai sensi del Decreto del Ministro dello Sviluppo Economico del 31 Luglio 2009 (*2020 Electricity, medium voltage, production IT, at grid/IT U*);
- La produzione e l'importazione dell'energia termica, sotto forma di vapore da gas naturale, che a sua volta include l'ingresso di combustibile dalla rete a bassa pressione, l'infrastruttura (caldaia), le emissioni e l'elettricità necessaria per il funzionamento. Il modulo utilizza l'efficienza netta media per il tipo di caldaia (stimata dalla letteratura) e la distribuzione del calore non è inclusa (*Heat, natural gas, at boiler condensing modulating <100kW/RER U*).

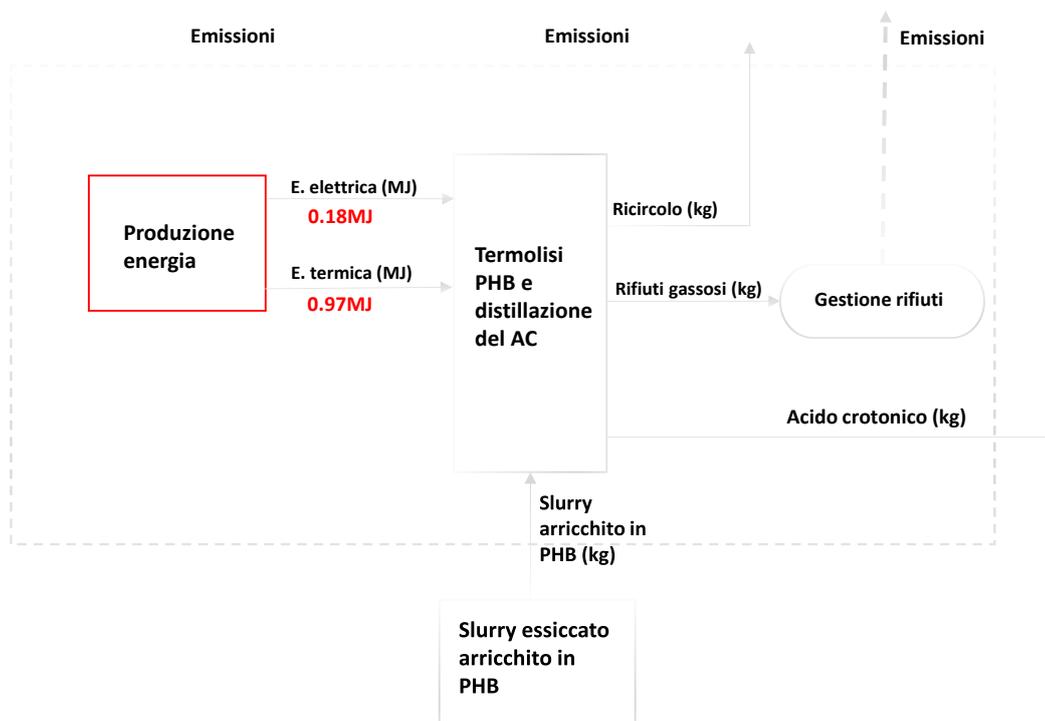


Figura 20: Unità di processo di *background* nello scenario alternativo (scenario 'PHB 60%').

Invece, il popolamento di dati relativo al processo di *foreground* (Figura 21) ha richiesto l'utilizzo di dati primari, mediante un approccio di estrapolazione, con l'obiettivo di incrementare la rappresentatività del sistema.

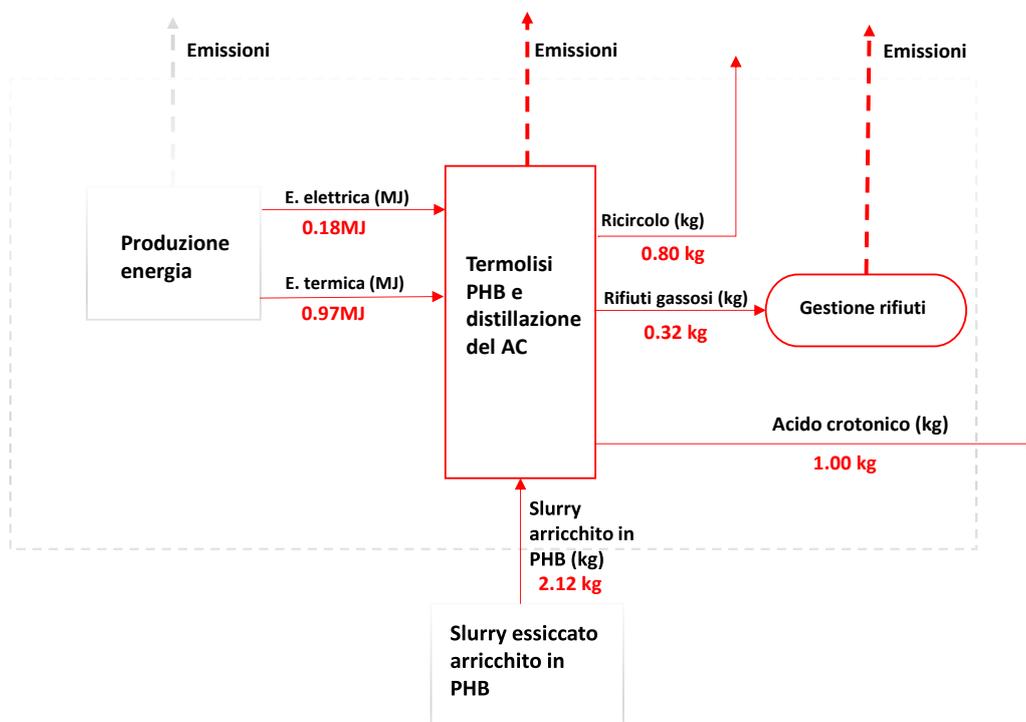


Figura 21: Unità di processo di *foreground* nello scenario alternativo (scenario 'PHB 60%').

Infatti, tenendo conto delle differenti condizioni operative tra il processo in esame con quello di pirolisi, riassunte nella Tabella 7, risulta rilevante l'utilizzo di un regime termico inferiore ma al contempo un'elevata resa di produzione di un composto singolo (acido crotonico).

Parametri	Unità	Valore
Temperatura stato standard ( $T_0$ )	°C	12.5
Temperatura di processo ( $T_p$ )	°C	180
Pressione ( $p_1$ )	bar	0.015
Pressione ( $p_2$ )	bar	1
Recupero CA	%	99.02

Tabella 7: Condizioni operative distillazione termolitica.

Dunque, la modellazione del processo ha tenuto conto delle seguenti assunzioni:

1. Essiccazione eventuale del substrato, assumendo un tenore di umidità pari all' 80% e considerando il calore latente dell'acqua ( $\lambda_{H_2O}$  2.2 MJ/kg), assorbito 'formalmente' nel pirolizzatore e restituito nella condensazione dei vapori come calore a bassa temperatura. Come per la linea estrattiva, sono state considerate due possibili condizioni di processo:

- 'Slurry contenente il 60% di PHB' per cui la quantità di calore necessaria ad essiccare il substrato è pari a:

$$m_{TOT} = \frac{2.12 \text{ kg}_{drymass}}{0.2_{tenoresecco}} = 10.59 \text{ kg}_{slurry}$$

$$m_{H_2O} = m_{TOT} - m_{drymass} = 8.47 \text{ kg}_{H_2O}$$

$$Q_{drying} = m_{H_2O} * \lambda_{H_2O} = 18.6 \text{ MJ} \quad (10)$$

- 'Slurry contenente il 30% di PHB' per cui la quantità di calore necessaria ad essiccare il substrato è pari a:

$$m_{TOT} = \frac{6.19 \text{ kg}_{drymass}}{0.2_{tenoresecco}} = 31.45 \text{ kg}_{slurry}$$

$$m_{H_2O} = m_{TOT} - m_{drymass} = 25.16 \text{ kg}_{H_2O}$$

$$Q_{drying} = m_{H_2O} * \lambda_{H_2O} = 55.35 \text{ MJ} \quad (11)$$

2. Riscaldamento del materiale essiccato fino a  $T_p$  (180 °C), riportato nell'equazioni (12) e (13), per entrambi gli scenari, considerando un calore specifico da fango (1.2 kJ/kg K)<sup>17</sup> con calore ad alta temperatura:

- 'Slurry contenente il 60% di PHB' per cui:

$$Q_{heating} = m * C_s * \Delta_T \rightarrow 0.34 \text{ MJ/kg}_{AC} \quad (12)$$

- 'Slurry contenente il 30% di PHB' per cui:

$$Q_{heating} = m * C_s * \Delta_T \rightarrow 0.68 \text{ MJ/kg}_{AC} \quad (13)$$

<sup>17</sup> Mastral, Francisco, Jesús Ceamanos, María Atienza-martínez, Javier Abrego, and Gloria Gea. 2018. "Energy and Exergy Analyses of Sewage Sludge Thermochemical Treatment." 144. doi: 10.1016/j.energy.2017.12.007.

3. Evaporazione dell'acido crotonico, riportata nelle equazioni (14) e (15), avente un'entalpia di sublimazione ( $\Delta H^\circ_{sub}$ : 72 kJ/mol):

– 'Slurry contenente il 60% di PHB' per cui:

$$Q_{evapAC} = \lambda_{AC} * \eta_{PHB} \rightarrow \left( \left( \frac{\Delta H^\circ_{sub}}{PM_{AC}} \right) * \eta_{PHB} \right) * \eta_{AC} \quad (14)$$

$$Q_{evapAC} = ((72\text{kJ/mol})/(86\text{g/mol}) * 0.6) * 0.79) = 0.40 \text{ MJ/kg}_{drysludge}$$

– 'Slurry contenente il 30% di PHB' per cui:

$$Q_{evapAC} = ((72\text{kJ/mol})/(86\text{g/mol}) * 0.3) * 0.53) = 0.13\text{MJ/kg}_{drysludge} \quad (15)$$

4. Date le temperature relativamente basse per un trattamento termico, il processo avviene in una condizione di vuoto (15mbar), mediante l'utilizzo di una pompa. Quest'ultima, attuando un ciclo inverso di Carnot, ha un costo energetico: nel condotto di aspirazione consumerà del calore, andando a raffreddare il prodotto. Per il primo principio della termodinamica "L'energia non si crea né si distrugge, ma si trasforma, passando da una forma a un'altra", la quantità consumata è generata dal condotto di mandata. Il lavoro di volume (L) della pompa, assunto il gas ideale per la quantità di riferimento, è dato dall'equazione 16:

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{nRT}{V}$$

Integrando:

$$L = \int_1^2 -\frac{nRT}{V} dV$$

A T=cost.

$$L = -nRT \ln\left(\frac{V1}{V2}\right)$$

Per la legge di Boyle:

$$p1 * V1 = p2 * V2$$

allora

$$L = -nRT \ln\left(\frac{p1}{p2}\right)$$

$$L = \frac{\left(-8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} * 453.15 \text{ K} * \ln\left(\frac{0.015}{1}\right)\right)}{86 \text{ g mol}^{-1}} = 0.18 \text{ MJ/kg}_{AC} \quad (16)$$

In cui R è la costante universale dei gas, T è la temperatura espressa in gradi Kelvin e il denominatore è il peso molecolare dell'acido crotonico.

5. Entalpia di reazione ( $\Delta rH^\circ$ ) nulla.

Nella Tabella 8 sono riassunti i bilanci di materia ed energia per entrambi gli scenari, evidenziando parametri come la resa di acido crotonico e l'incidenza delle frazioni indesiderate in relazione alla quantità di precursore all'interno delle inclusioni cellulari. Le quantità riportate sono riferite all'unità funzionale '1kg di acido crotonico'.

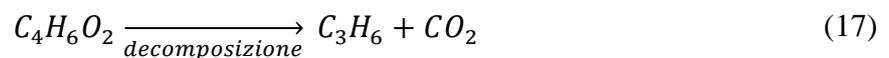
Flow	Input/Output	Unit	Slurry con 60% PHB	Slurry con 30% PHB
PHAs-enriched biomass dried	I	kg	2.12	6.29
mPHAs_feed	I	kg	1.27	1.89
Trans-crotonic acid	O	kg	1.00	1.00
Yield trans-crotonic acid		%	79.00	53.00
Recirculation	O	kg	0.80	4.23
Residual waste gas	O	kg	0.32	1.07
Incidenza frazione solida	O	%	37.80	67.20
Incidenza frazione gassosa	O	%	15.00	17.00
<b>Energy Demand</b>				
Q <sub>drying</sub>		MJ/kg <sub>AC</sub>	18.6	55.3
Q <sub>heating</sub>		MJ/kg <sub>AC</sub>	0.34	0.68
Q <sub>evaporation</sub>		MJ/kg <sub>AC</sub>	0.66	0.44
L <sub>vacuum</sub>		MJ/kg <sub>AC</sub>	0.18	0.18
Q <sub>TOT</sub>		MJ/kg <sub>AC</sub>	19.8	56.6

Tabella 8: Bilanci di materia ed energia per gli scenari alternativi analizzati (FU: 1kg acido crotonico).

Indipendentemente dallo scenario considerato, dall'unità core 'Termolisi del PHB e distillazione del AC', si delineano i seguenti flussi:

- L'acido crotonico rappresenta il flusso di prodotto desiderato;
- I rifiuti gassosi, gestiti in un'unità di processo di trattamento dei rifiuti, costituiscono lo scarto del processo. Non vi sono studi di caratterizzazione di tali reflui necessari per la stima quantitativa del potere calorifico contenuto nella frazione gassosa, e di conseguenza del contenuto energetico positivo recuperabile dal sistema torcia. Dunque, è possibile esclusivamente delineare dei potenziali scenari:

- a. CONDIZIONE DI MASSIMO. Per via del trattamento termico attuato, la differenza tra la resa massima e quella di conversione del crotonico si ripartisce nella frazione gassosa ed è costituita in parte da anidride carbonica ed in parte da alcheni a catena corta, ottenuti mediante reazione di decomposizione dell'acido crotonico non recuperato nella distillazione, riportata nell'equazione 17:



In virtù di tali proporzioni, la frazione molare ( $\chi$ ) dell'alchene, per mole di AC, sarebbe pari a 0.48; pertanto, se la reazione fosse perfetta, il potere calorifico (HHV) della miscela sarebbe:

$$Max\ HHV_{MIX} = 53.4\ MJ/kg * 0.48 + 0\ MJ/kg * 0.52 = 25.6\ MJ/kg_{AC} \quad (18)$$

- b. CONDIZIONE INTERMEDIA. Il potere calorifico della miscela non è derivato dall'acido crotonico non recuperato, ma dal prodotto carbonioso che deriva dalla decomposizione degli alcheni. In tal caso si genera anidride carbonica e idrocarburi carbonizzati, dei catrami pesanti che riducono inevitabilmente l'energia chimica contenuta nel gas. In tal caso l'energia contenuta nella frazione gassosa, con un'efficienza calcolata mediante la domanda chimica di ossigeno (COD), è pari al 31%. Dunque, il potere calorifico è:

$$HHV_{m_{MIX}} = 25.6\ MJ/kg * 0.31 = 7.8\ MJ/kg_{AC} \quad (19)$$

- c. CONDIZIONE DI MINIMO. Qualora una porzione della frazione gassosa, come probabilmente inevitabile, sia costituita da acqua e prodotti della disidratazione della biomassa, l'incidenza utile alla produzione di energia è circa la metà rispetto alla condizione intermedia:

$$\text{Min HHV}_{MIX} = 7.8 \text{ MJ/kg} * 0.5 = 3.9 \text{ MJ/kg}_{AC} \quad (20)$$

Ai fini della modellazione, però, la gestione di tale frazione è stata interpretata come un'emissione nel comparto atmosferico, stimando per entrambi gli scenari l'anidride carbonica emessa in virtù della combustione di un composto analogo al prodotto di decomposizione dell'acido crotonico, ovvero il propano. Essendo il gas derivante da un substrato biologico (scarti agricoli), la combustione di esso produce emissioni che si considerano carbonio 'neutrali' poiché il concetto è basato sull'ipotesi che il carbonio rilasciato durante la combustione non contribuisca ad aumentare la concentrazione di CO<sub>2</sub> in atmosfera, ma sia equivalente alla CO<sub>2</sub> assorbita con la crescita della pianta. Questo assorbimento non accade nel caso dei combustibili fossili, dato che i tempi per la loro formazione sono molto più lunghi. Dunque, assumendo le condizioni illustrate nella 'CONDIZIONE DI MASSIMO' la quantità di CO<sub>2</sub> biogenica per i due scenari è pari a:

- 'Slurry contenente il 60% di PHB' per cui:

$$m_{\text{residualgas}} = 0.32 \text{ kg}$$

Da reazione di decomposizione crotonico

$$m_{\text{"propano"}} = 0.15 \text{ kg}; m_{CO_2} = 0.17$$

Dalla combustione di m<sub>"propano"</sub>

$$m_{CO_2} = 0.45 \text{ kg} \rightarrow CO_{2TOT} = 0.45 + 0.17 = 0.62 \text{ kg}_{CO_2\text{biogenic}}/kg_{AC} \quad (21)$$

- 'Slurry contenente il 30% di PHB' per cui:

$$CO2_{TOT} = 2.09kg_{CO2biogenic}/kg_{AC} \quad (22)$$

- Il flusso di ‘ricircolo’ costituito da una frazione residuale solida, un Hydrochar già sottoposto precedentemente ad un trattamento di carbonizzazione idrotermale (HTC). Da caratterizzazioni eseguite presso i laboratori di ricerca di Ravenna, tale substrato risulta non tossico ma biodegradabile. Pertanto, anche per esso come per i residui solidi in uscita dal modulo di estrazione, si prevede un ricircolo in testa al digestore anaerobico termofilo adoperato in B-PLAS.

### 3.3.2 Comparazione tra AC-fossilbased e AC-biobased

Nella comparazione estesa tra l’alternativa di sintesi dell’acido crotonico, a partire dal PHB, con quello convenzionale, a partire dal petrolio, sono stati adottati i medesimi criteri per il popolamento dei dati. In questo paragrafo si riportano esclusivamente le informazioni circa la modellazione del processo di sintesi convenzionale, essendo quello alternativo già stato modellato precedentemente.

#### 3.3.2.1 Modellazione per lo scenario di sintesi convenzionale

Data la complessità del sistema di produzione convenzionale, la raccolta dei dati dalla culla al cancello, ha previsto l’utilizzo di dati secondari, riuscendo a soddisfare il requisito di consistenza metodologica, fino alla produzione di un intermedio di reazione riportato nei database del software SimaPro. In dettaglio, le informazioni qualitative e quantitative dall’estrazione del petrolio alla produzione dell’acetaldeide sono state recepite dai database Ecoinvent v.3.3, mentre le informazioni mancanti riguardo le unità di processo specifiche per la produzione di acido crotonico (condensazione aldolica e ossidazione della crotonaldeide) sono state ottenute da dati confidenziali<sup>18</sup>, attinti da database IDEA (Inventory Database for Environmental Analysis). Per quest’ultime, però, è risultato necessario modificare le corrispondenze relative ai processi di *background*, al fine di soddisfare i requisiti di coerenza metodologica:

- Per l’aspetto geografico, gli input energetici sono stati modificati, inserendo al posto del mix energetico giapponese, quello nazionale (*2020 Electricity, medium voltage, production IT, at grid/IT U*);

---

<sup>18</sup> Yamasue E., Ritsumeikan University, personal communication, 2021.

- Per l’aspetto temporale, i dati risultano consistenti, con un periodo di raccolta decennale, fino al 2010;
- Per l’aspetto qualitativo, i dati nell’inventario sono caratterizzati da un buon livello di rappresentatività ed adeguatezza.

### 3.4 Life Cycle Impact Assessment (LCIA)

La valutazione degli impatti, come citato nel paragrafo 2.4, permette di quantificare gli impatti ambientali associati ai flussi individuati nella fase d'inventario mediante l’impiego di fattori di caratterizzazione, che rappresentano il contributo potenziale di una singola sostanza ad una specifico impatto ambientale. Moltiplicando le quantità derivanti dalla tabella d'inventario per i fattori di caratterizzazione specifici e sommando tra loro tutti i contributi a ciascuna categoria d’impatto, si ottengono i valori complessivi. Le categorie d’impatto consigliate per l’approccio “midpoint”, gli indicatori e i modelli di caratterizzazione sono classificati dal manuale dell’International Reference Life Cycle Data System (ILCD) secondo la loro qualità, in tre livelli:

- “I” – consigliati e soddisfacenti;
- “II” - consigliati ma migliorabili;
- “III” – consigliati ma applicabili con cautela;
- “Interim” – non consigliati, in quanto incompleti.

#### 3.4.1 Le categorie d’impatto e i metodi di valutazione selezionati

Ai fini della classificazione e caratterizzazione degli impatti associati ai processi di sintesi delineati nei confini del sistema, sono state effettuate le seguenti valutazioni:

1. La valutazione energetica mediante il metodo di caratterizzazione *Cumulative Energy Demand* (CED) v. 1.11. Il metodo è focalizzato sul consumo delle risorse ed ha come obiettivo la stima dell’utilizzo di energia durante l’intero ciclo di vita di un prodotto, considerando sia gli utilizzi energetici diretti sia gli utilizzi indiretti. Nel complesso il metodo si propone di:
  - Individuare nell’intero sistema analizzato le fasi più energivore;
  - Costituire un riferimento per la successiva valutazione ambientale;

- Consentire il confronto con analisi in cui il parametro energetico costituisce l'unico fattore comune.

Il metodo CED, implementato nel software di LCA, individua due categorie d'impatto (risorse rinnovabili e non rinnovabili) suddivise in cinque sottocategorie (fossili e nucleari, biomassa, eolica, solare, idroelettrica);

2. La valutazione ambientale mediante il metodo di caratterizzazione *Global Warming Potential* (GWP-100 Level I) individuato dal Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) nel 2013. Esso ha l'obiettivo di stimare quanto un determinato gas serra contribuisca al riscaldamento globale, commisurata alla CO<sub>2</sub>, assunta come parametro di riferimento e il cui GWP ha per definizione il valore 1. Difatti, il surriscaldamento globale, comunemente noto come "effetto serra", è un processo naturale in cui la superficie terrestre assorbe le radiazioni ultraviolette emesse dal sole, riemettendole sotto forma di radiazioni infrarosse. Tuttavia, una porzione di tali radiazioni è assorbita dai gas climalteranti presenti nella bassa troposfera come vapore acqueo, anidride carbonica (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), protossido di azoto (N<sub>2</sub>O) e ozono (O<sub>3</sub>), influenzando i regimi termici in prossimità della superficie terrestre. Negli ultimi secoli, però, la concentrazione di tali sostanze gassose è aumentata in modo proporzionale all'aumento delle attività antropiche, risultando la causa principale di alterazioni climatiche e dell'aumento dei regimi termici. Difatti, possono essere delineati tre fattori che esplicitano il contributo di una sostanza gassosa alla variazione dell'effetto serra:

- Il forzante radiativo del gas nell'alterazione del bilancio tra energia entrante ed energia uscente nel sistema Terra-atmosfera, espresso in W/m<sup>2</sup>. Un forzante positivo è associato ad un riscaldamento della superficie terrestre, mentre un forzante negativo è associato ad un raffreddamento;
- La concentrazione in atmosfera del gas, ovvero il parametro influenzato direttamente dalle emissioni derivanti dalle attività antropiche;
- Il tempo di residenza del gas climalterante, esprimendo il tempo medio in cui la specie chimica permane nel dato comparto.

I GWP delle diverse sostanze sono costantemente aggiornati e derivati da calcoli in cui si integra la variazione del forzante radiativo causato dall'emissione di 1 kg di sostanza per

quantità di sostanza emessa. Il calcolo viene espresso in unità di massa di CO<sub>2</sub>, come riportato nell'equazione 23:

$$GWP_x(TH) = \frac{\int_0^{TH} \Delta F_x * [X(t)] dt}{\int_0^{TH} \Delta F_{CO_2} * [CO_2(t)] dt} \quad (23)$$

*Dove  $\Delta F$  è il forzante radiativo,  $X$  è l'abbondanza della sostanza,  $TH$  è il tempo di permanenza in atmosfera.*

Pertanto, il potenziale di surriscaldamento globale complessivo, calcolato per un arco temporale pari a 100 anni è dato da:

$$GWP_{100} = \sum GWP_x * m_x \quad (24)$$

*Dove  $m_x$  è la massa delle sostanze.*

### 3.4.2 Comparazione relativa al caso B-PLAS

Di seguito si illustrano i risultati della modellazione effettuata mediante il software SimaPro circa la valutazione degli impatti dei sistemi modellati nel processo B-PLAS e la successiva comparazione. Si declinano, sequenzialmente, i risultati ottenuti dalla valutazione energetica, seguiti dai risultati ottenuti dalla valutazione ambientale.

#### 3.4.2.1 La valutazione energetica (CED) del processo estrattivo con solvente

Ai fini di una migliore visualizzazione del processo estrattivo con solvente, si riporta nella Figura 22 il network del processo modellato con un valore di Cut-off pari al 15%.

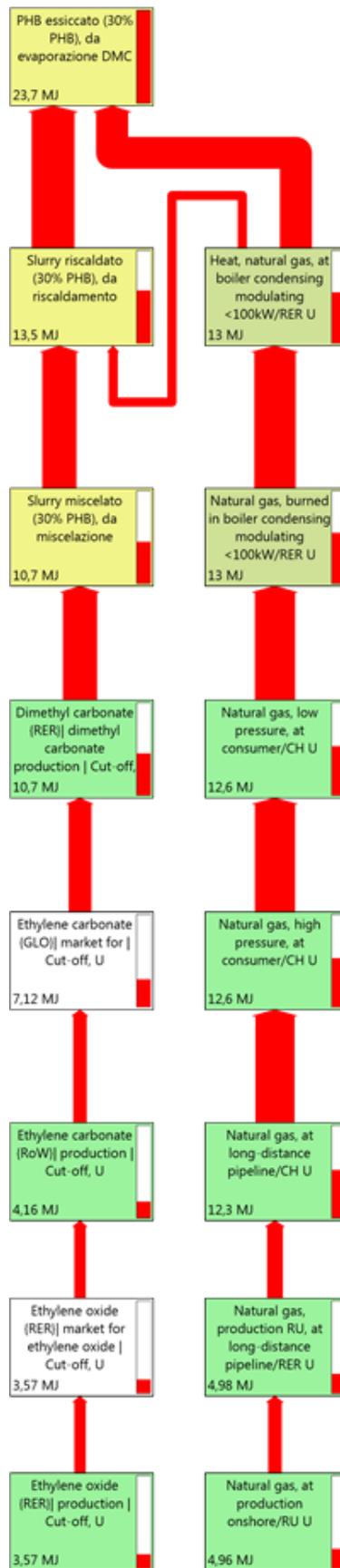


Figura 22: Network estrazione PHB con DMC. Da SimaPro (9.1.0.11)

Gli impatti sono riferiti ad 1 kg di PHB prodotto e sono stati valutati per entrambe le condizioni di processo, considerando sia la condizione di 'base' (slurry contenente il 30% di PHB), sia quella 'ottimale' (slurry contenente il 60% di PHB).

– *Risultati per la condizione di 'base' (30% PHB):*

La Tabella 9 esplicita i risultati della valutazione degli impatti o LCIA relativi agli impatti energetici, ripartiti per le sei categorie d'impatto individuate dal metodo CED (v.1.11).

Impact category	Unit	Slurry miscelato (30% PHB), da miscelazione	Slurry riscaldato (30% PHB), da riscaldamento	PHB essiccato (30% PHB), da evaporazione DMC
Non renewable, fossil	MJ	9.45	12.24	22.24
Non-renewable, nuclear	MJ	0.86	0.89	1.02
Non-renewable, biomass	MJ	0.00	0.00	0.00
Renewable, biomass	MJ	0.12	0.12	0.13
Renewable, wind, solar, geother	MJ	0.08	0.08	0.08
Renewable, water	MJ	0.19	0.20	0.23
<b>Total</b>	MJ	<b>10.69</b>	<b>13.54</b>	<b>23.70</b>

Tabella 9: Impact Assessment del processo estrattivo con DMC. Valori riferiti alla condizione di 'base'. Da SimaPro (9.1.0.11)

– *Risultati per la condizione 'ottimale' (60% PHB):*

La Tabella 10 esplicita i risultati della valutazione degli impatti o LCIA relativi agli impatti energetici, ripartiti nelle sei categorie d'impatto individuate dal metodo CED (v.1.11):

Impact category	Unit	Slurry miscelato (60% PHB), da miscelazione	Slurry riscaldato (60% PHB), da riscaldamento	PHB essiccato (60% PHB), da evaporazione DMC
Non renewable, fossil	MJ	4.47	5.83	10.82
Non-renewable, nuclear	MJ	0.41	0.42	0.49
Non-renewable, biomass	MJ	0.00	0.00	0.00
Renewable, biomass	MJ	0.06	0.06	0.06
Renewable, wind, solar, geothe	MJ	0.04	0.04	0.04
Renewable, water	MJ	0.09	0.09	0.11
<b>Total</b>	MJ	<b>5.07</b>	<b>6.44</b>	<b>11.52</b>

Tabella 10: Impact Assessment del processo estrattivo con DMC. Valori riferiti alla condizione di ‘ottimale’.  
Da SimaPro (9.1.0.11)

Si denota, complessivamente, dalla comparazione delle unità di processo che lo step di evaporazione del solvente risulta il più energivoro, in conformità ai risultati ottenuti nella precedente modellazione. Inoltre, è possibile identificare, dall’analisi dei contributi, come le unità identificate all’interno dei confini incidano maggiormente sul deterioramento delle risorse fossili, non rinnovabili.

#### 3.4.2.2 La valutazione ambientale (GWP) del processo estrattivo con solvente

In questo paragrafo si illustrano i risultati dell’analisi ambientale riferito al processo di estrazione con solvente, mediante il metodo di valutazione IPCC 2013 GWP 100a V1.03. Come per la valutazione energetica, si declinano i risultati riferiti alla condizione di ‘base’, seguiti da quella ‘ottimale’.

- Risultati per la condizione di ‘base’ (30% PHB):

La Tabella 11 illustra i risultati dell’analisi di contributo per i tre step relativi al processo di estrazione del PHB con solvente. In particolare, si evidenziano i contributi dei principali processi che superano la soglia del cut-off pari al 3%.

Process	Unit	Slurry miscolato (30% PHB), da miscelazione	Slurry riscaldato (30% PHB), da riscaldamento	PHB essiccato (30% PHB), da evaporazione DMC
Remaining processes	kg CO2 eq	0.257	0.300	0.453
Ethylene, average {RER}   production   Cut-off, U	kg CO2 eq	0.064	0.064	0.064
Ethylene, average {RoW}   production   Cut-off, U	kg CO2 eq	0.042	0.042	0.042
Heat, district or industrial, natural gas {Europe without Switzerland}   heat production, natural gas, at industrial furnace >100kW   Cut-off, U	kg CO2 eq	0.023	0.023	0.023
Natural gas, burned in boiler condensing modulating <100kW/RER U	kg CO2 eq	0.000	0.128	0.587
<b>Total of all processes</b>	kg CO2 eq	<b>0.386</b>	<b>0.558</b>	<b>1.169</b>

Tabella 11: Process contribution (GWP) processo estrazione con DMC (Cut-off: 3%). Valori riferiti alla condizione di 'base'. Da SimaPro (9.1.0.11)

– Risultati per la condizione di 'ottimale' (60% PHB):

La Tabella 12 illustra i risultati dell'analisi di contributo per i tre step relativi al processo di estrazione del PHB con solvente. In particolare, si evidenziano i contributi dei principali processi che superano la soglia del cut-off pari al 3%.

Process	Unit	Slurry miscolato (60% PHB), da miscelazione	Slurry riscaldato (60% PHB), da riscaldamento	PHB essiccato (60% PHB), da evaporazione DMC
Remaining processes	kg CO2 eq	0.122	0.142	0.219
Ethylene, average {RER}   production   Cut-off, U	kg CO2 eq	0.030	0.030	0.030
Ethylene, average {RoW}   production   Cut-off, U	kg CO2 eq	0.020	0.020	0.020
Heat, district or industrial, natural gas {Europe without Switzerland}   heat production, natural gas, at industrial furnace >100kW   Cut-off, U	kg CO2 eq	0.011	0.011	0.011
Natural gas, burned in boiler condensing modulating <100kW/RER U	kg CO2 eq	0.000	0.062	0.291
<b>Total of all processes</b>	kg CO2 eq	<b>0.183</b>	<b>0.266</b>	<b>0.572</b>

Tabella 12: Process contribution (GWP) processo estrazione con DMC (Cut-off: 3%). Valori riferiti alla condizione di 'ottimale'. Da SimaPro (9.1.0.11)

Invece, la Figura 23 evidenzia un maggiore incidenza al fenomeno del surriscaldamento globale per il processo di evaporazione del solvente, rappresentato dall'energia termica; un risultato in linea con la precedente valutazione energetica.

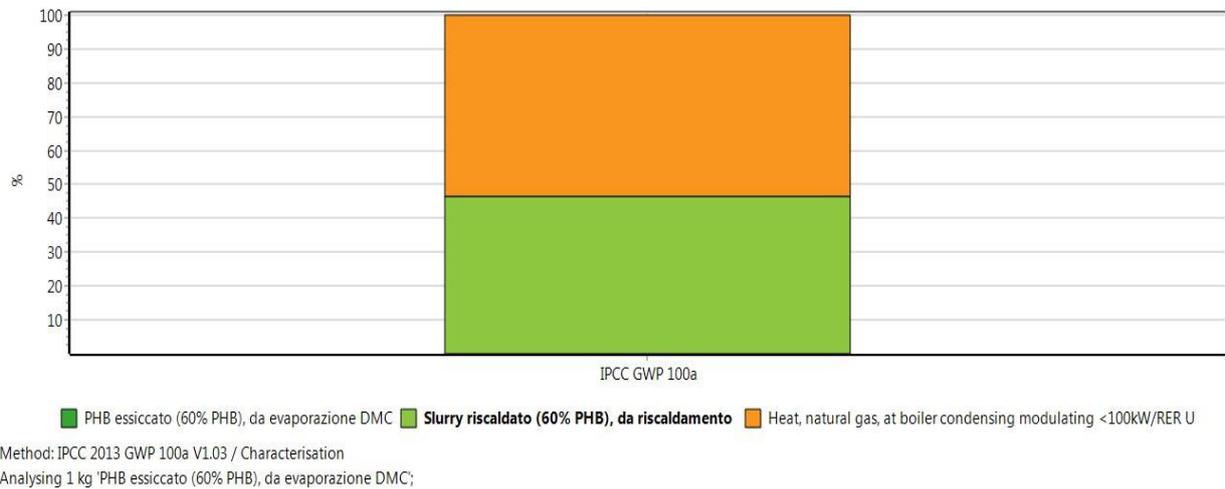


Figura 23: Impact Assessment GWP, processo estrattivo con solvente. Da SimaPro (9.1.0.11)

Infine, dalla caratterizzazione dell'inventario, mostrato nella Figura 24, si evince che circa l'85% delle emissioni nel comparto atmosferico sono costituite da anidride carbonica di origine fossile, seguite dal 14% da metano di origini fossile ed il restante 0.52% da altre emissioni climalteranti.

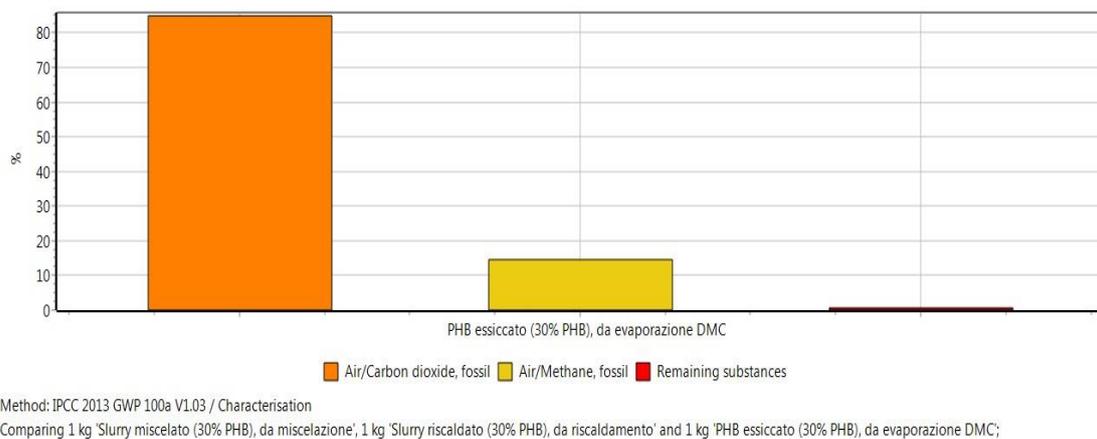


Figura 24: Caratterizzazione dell'inventario per il processo di estrazione con solvente. Da SimaPro (9.1.0.11)

Confrontando i risultati in GWP, ottenuti dalla modellazione, con gli altri ricavati dalla Letteratura<sup>19,20</sup>, è possibile denotare una lieve discrepanza: un range da 3,93 a 12,96 kg CO<sub>2</sub>eq per kg di PHB estratto mediante estrazione con solvente.

#### 3.4.2.3 La valutazione energetica (CED) dell'alternativa termochimica

Nella modellazione dell'alternativa termochimica individuata sono stati riconosciuti due possibili scenari, in virtù della variabilità associata al contenuto del PHB nello slurry: 30% e 60% di PHB. Ai fini di una visualizzazione semplificata del modello, nella Figura 25 si riporta il network del processo con un valore di cut-off pari al 16%. Gli impatti sono stati valutati per entrambe le condizioni di processo, considerando sia la condizione di 'base' (slurry contenente il 30% di PHB), sia quella 'ottimale' (slurry contenente il 60% di PHB). Dalla visualizzazione dei dati, si denota per la condizione di 'base' un maggior fabbisogno energetico, rispetto a quella 'ottimale', associato principalmente all'evaporazione del maggior contenuto d'acqua nello slurry, dedotto dai bilanci di massa. Invece, risultato opposto per l'energia associata all'evaporazione dell'acido crotonico, in virtù delle rese inferiori del PHB contenuto nello slurry. Inoltre, per entrambi, la gestione della frazione residuale gassosa prodotta dal processo di termolisi è stata modellata considerando la "condizione di massimo" esplicitata nella caratterizzazione dei flussi (3.3.1.2). L'impatto della frazione residuale gassosa è stato stimato sotto forma di emissione di anidride carbonica biogenica in atmosfera derivante dalla combustione di una quantità equivalente di propano. Le quantità per entrambe le condizioni di processo sono state identificate mediante i bilanci di massa ed in funzione delle frazioni molari derivanti dalla reazione di decomposizione dell'acido crotonico, riportata nell'equazione 17. I risultati, di seguito riportati, sono riferiti a 1 kg di acido crotonico prodotto.

---

<sup>19</sup> López-Abelairas, M., M. García-Torreiro, T. Lú-Chau, J. M. Lema, and A. Steinbüchel. 2015. "Comparison of Several Methods for the Separation of Poly(3-Hydroxybutyrate) from *Cupriavidus Necator* H16 Cultures." *Biochemical Engineering Journal* 93:250–59. doi: 10.1016/j.bej.2014.10.018.

<sup>20</sup> Saavedra del Oso, M., M. Mauricio-Iglesias, and A. Hospido. 2020. "Evaluation and Optimization of the Environmental Performance of PHA Downstream Processing." *Chemical Engineering Journal* (July). doi: 10.1016/j.cej.2020.127687.

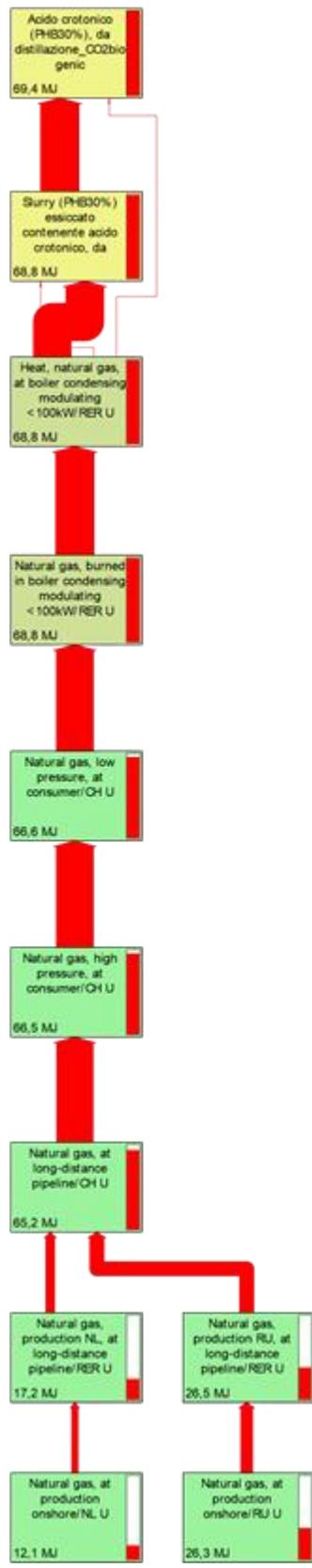
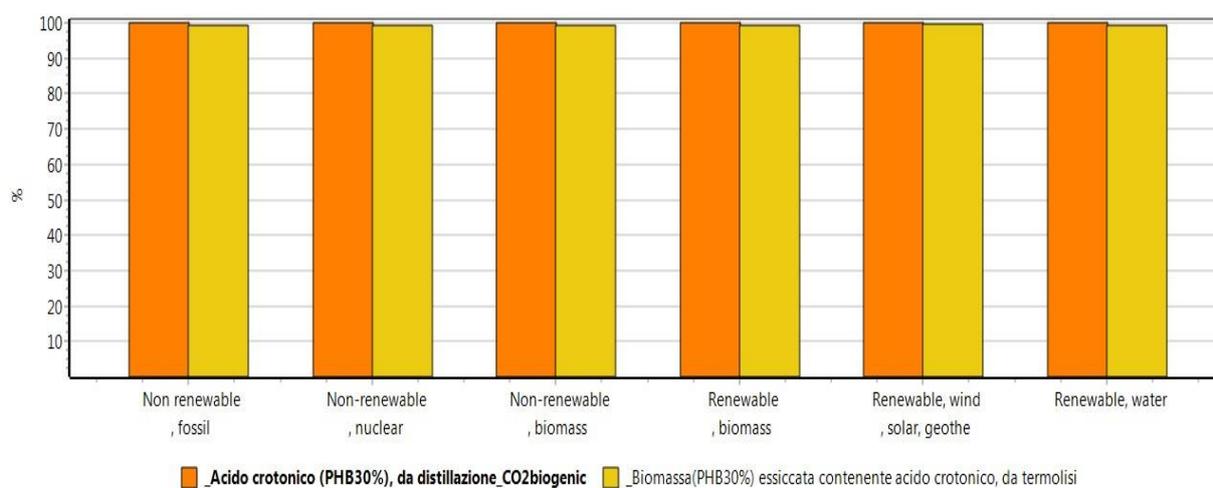


Figura 25: Network distillazione termochimica biomassa, scenario 60% PHB. Da SimaPro (9.1.0.11)

– Risultati per la condizione di 'base' (30% di PHB):

Impact category	Unit	Acido crotonico (PHB30%), da distillazione_CO2biogenic	Slurry (PHB30%) essiccato contenente acido crotonico, da termolisi
Non renewable, fossil	MJ	68.19	67.66
Non-renewable, nuclear	MJ	0.90	0.89
Non-renewable, biomass	MJ	0.00	0.00
Renewable, biomass	MJ	0.04	0.04
Renewable, wind, solar	MJ	0.03	0.03
Renewable, water	MJ	0.19	0.18
<b>Total</b>	MJ	<b>69.35</b>	<b>68.82</b>

Tabella 13: Risultati dell'Impact Assessment (CED), scenario termolisi PHB (30%). Da SimaPro (9.1.0.11)



Method: Cumulative Energy Demand V1.11 / Cumulative energy demand / Characterisation

Comparing 1 kg '\_Acido crotonico (PHB30%), da distillazione\_CO2biogenic' with 1 kg '\_Biomassa(PHB30%) essiccata contenente acido crotonico, da termolisi'

Figura 26: Cumulative energy demand (CED) per la conversione del PHB in acido crotonico (30%PHB). Da SimaPro (9.1.0.11)

Dai risultati della valutazione degli impatti, risulta evidente che il contributo principale nella linea alternativa è rappresentato dallo step di termolisi, in cui avviene l'essiccazione e il riscaldamento dello slurry in input. Difatti, dall'analisi di contributo riportata nella Tabella 14 più del 98% dell'impatto è associato all'utilizzo dell'energia termica, derivata dalla combustione del gas naturale

per consentire l'evaporazione dell'acqua dallo slurry. E' opportuno mettere in risalto che i processi riportati nella tabella si riferiscono ad una regola di cut-off pari al 3%, dunque quelli con un'incidenza inferiori sono reputati trascurabili.

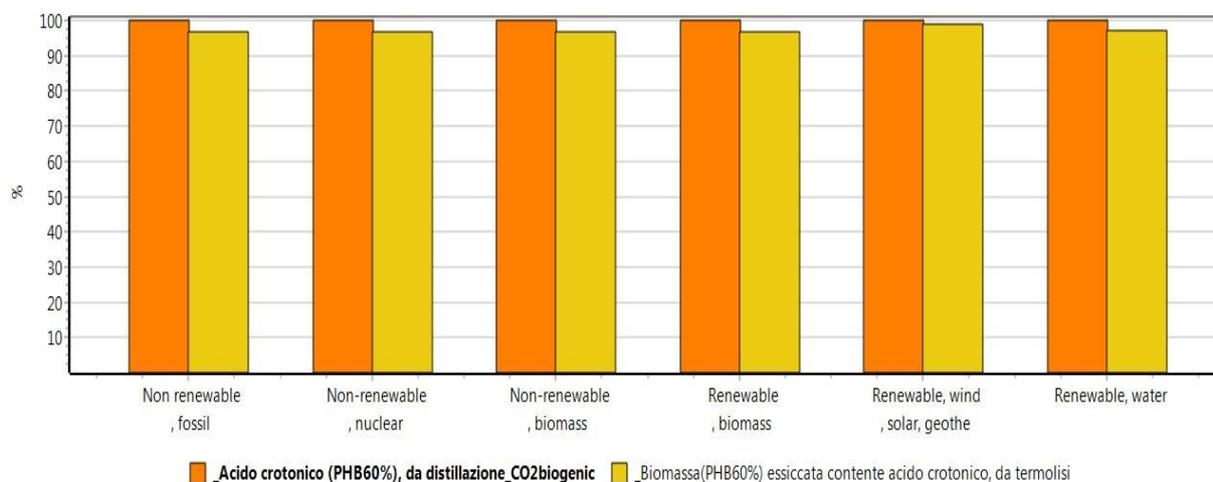
Process	Unit	Slurry arricchito in PHB	2020 Electricity, medium voltage, production at grid/IT U	Heat, natural gas, at boiler condensing <100kW/RER U	Heat, natural gas, at boiler modulating <100kW/RER Evap. H <sub>2</sub> O
Remaining processes	%	100	7.04	1.13	91.83
Natural gas, at production offshore/GB U	%	100	0.01	1.21	98.77
Natural gas, at production offshore/NL U	%	100	0.12	1.21	98.67
Natural gas, at production offshore/NO U	%	100	0.03	1.21	98.76
Natural gas, at production onshore/DE U	%	100	0.78	1.21	98.01
Natural gas, at production onshore/DZ U	%	100	3.25	1.18	95.57
Natural gas, at production onshore/NL U	%	100	0.12	1.21	98.67
Natural gas, at production onshore/RU U	%	100	0.29	1.21	98.50
<b>Total of all processes</b>	<b>%</b>	<b>100</b>	<b>0.74</b>	<b>1.21</b>	<b>98.06</b>

Tabella 14: Analisi di contributo del processo di termolisi, scenario PHB (30%). Da SimaPro (9.1.0.11)

– Risultati per la condizione ‘ottimale’ (60% di PHB):

Impact category	Unit	Acido crotonico (PHB60%), da distillazione_CO2biogenic	Slurry (PHB 60%) essiccato contenente acido crotonico, da termolisi
Non renewable, fossil	MJ	24.00	23.21
Non-renewable, nuclear	MJ	0.32	0.31
Non-renewable, biomass	MJ	0.00	0.00
Renewable, biomass	MJ	0.02	0.02
Renewable, wind, solar, geoth	MJ	0.02	0.02
Renewable, water	MJ	0.07	0.07
<b>Total</b>	<b>MJ</b>	<b>24.42</b>	<b>23.62</b>

Tabella 15: Risultati dell’Impact Assessment (CED), scenario di termolisi PHB (60%). Da SimaPro (9.1.0.11)



Method: Cumulative Energy Demand V1.11 / Cumulative energy demand / Characterisation

Comparing 1 kg 'Acido crotonico (PHB60%), da distillazione\_CO2biogenic' with 1 kg 'Biomassa(PHB60%) essiccata contenente acido crotonico, da termolisi';

Figura 27: Cumulative energy demand (CED) per la conversione del PHB in acido crotonico (60%PHB). Da SimaPro (9.1.0.11)

Alla luce di tali risultati, in termini di fabbisogno energetico, risulta preferibile la condizione ‘ottimale’ se comparata con quella di ‘base’ come evidenziato nella Figura 28. In entrambi, si evince un’incidenza dominante sulla categoria d’impatto relativa al deterioramento delle risorse fossili, non rinnovabili. La differenza evidente è imputabile principalmente al maggior quantitativo d’acqua

da evaporare nella condizione di 'base', al fine di ottenere un substrato essiccato da sottoporre successivamente alla conversione termochimica.

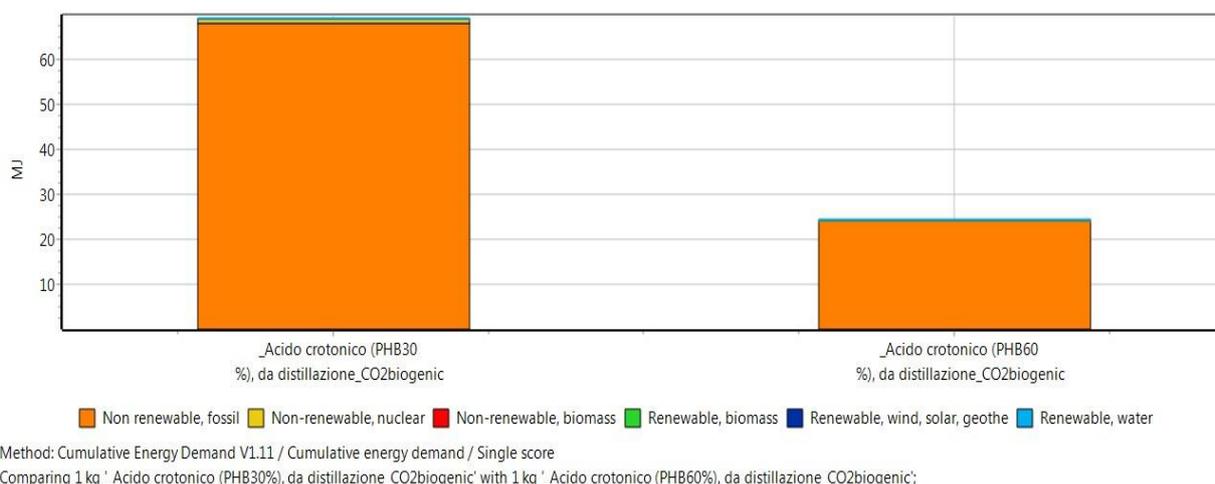


Figura 28: Cumulative energy demand (CED) comparazione scenari. Da SimaPro (9.1.0.11)

### 3.4.2.4 La valutazione ambientale (GWP) dell'alternativa termochimica

Avendo, la valutazione energetica, definito un riferimento tra le due condizioni di processo, si riporta nella valutazione ambientale i risultati degli impatti ottenuti dal confronto, con un approfondimento esclusivamente per la condizione 'ottimale'. La Tabella 16 illustra i risultati della caratterizzazione dell'inventario tra i due scenari comparati, mostrando per un cut-off al 3% una preferenza per la condizione 'ottimale', costituiti principalmente da emissioni nel comparto atmosferico, sottoforma di anidride carbonica di origine fossile.

Substance	Compartment	Unit	Acido crotonico (PHB30%), da distillazione_CO2biogenic	Acido crotonico (PHB60%), da distillazione_CO2biogenic
Remaining substances		kg CO2 eq	0.01	0.01
Carbon dioxide, fossil	Air	kg CO2 eq	3.65	1.29
Methane, fossil	Air	kg CO2 eq	0.51	0.18
<b>Total of all compartments</b>		<b>kg CO2 eq</b>	<b>4.18</b>	<b>1.47</b>

Tabella 16: Caratterizzazione inventario (GWP) per entrambi gli scenari considerati. Da SimaPro (9.1.0.11)

Invece, la Figura 29, illustra i risultati della comparazione delle unità di processo confinate alla condizione 'ottimale', evidenziando un contributo al fenomeno del surriscaldamento globale per lo step di essiccazione dello slurry e quello successivo riscaldamento, definito dall'utilizzo di calore derivante dalla combustione del gas naturale.

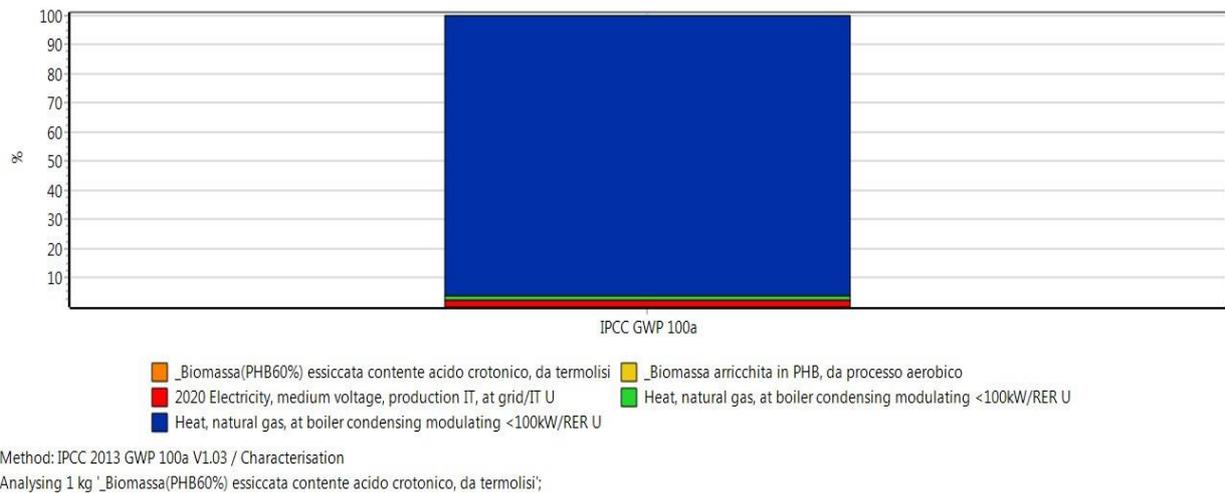


Figura 29: Analisi dei contributi (GWP) per lo scenario di conversione termochimica (PHB 60%). Da SimaPro (9.1.0.11)

### 3.4.2.5 Comparazione tra la metodologia estrattiva e quella di conversione termochimica

I risultati illustrati precedentemente per le due linee produttive sono riferiti ad 1kg di prodotto in uscita, PHB in un caso, acido crotonico nell'altro. E' chiaro che non possono essere confrontati gli impatti di due prodotti diversi, ma quello che si è voluto fare, è valutare, l'impatto dell'uso dello stesso intermedio, e cioè lo slurry arricchito in PHB. Pertanto, si declinano i risultati della comparazione tra la strategia estrattiva con solvente e quella di conversione termochimica nella condizione di 'base' (30% PHB) seguito dalla comparazione per la condizione 'ottimale' (60% PHB):

- A. *Extraction with DMC versus Thermic conversion '30%'*: la conversione dei risultati precedentemente illustrati è stata possibile, considerando alcuni aspetti come la quantità di PHB nello slurry, la resa di estrazione con solvente e quella di conversione mediante trattamento termico. Dunque, 1kg di slurry con un tenore di sostanza secca (20%) contiene circa 60g di PHB, completamente estraibile con solvente considerando una resa massima di estrazione o convertito termicamente in 31.8g di acido crotonico, considerando una resa di

prodotto in tali condizioni pari al 53% (dati di laboratorio). Pertanto, i risultati della comparazione delle due linee di processo sono riportati nelle tabelle (Tabella 17 e Tabella 18), evidenziando, sia dai risultati della valutazione energetica che ambientale, una maggior preferenza per l'alternativa estrattiva.

Impact category	Unit	PHB essiccato (30% PHB), da evaporazione DMC	Acido crotonico (PHB30%), da distillazione_CO2biogenic
Non renewable, fossil	MJ	0.67	1.09
Non-renewable, nuclear	MJ	0.03	0.01
Non-renewable, biomass	MJ	0.00	0.00
Renewable, biomass	MJ	0.00	0.00
Renewable, wind, solar, geothe	MJ	0.00	0.00
Renewable, water	MJ	0.01	0.00
<b>Total</b>	MJ	<b>0.71</b>	<b>1.11</b>

Tabella 17: Risultati Impact Assessment (CED) per la comparazione tra la strategia estrattiva con solvente con quella di conversione termochimica in acido crotonico (scenario 30%). Valori riferiti alla FU: 1kg di slurry in input. Da SimaPro (9.1.0.11)

Process	Unit	PHB essiccato (30% PHB), da evaporazione DMC	Acido crotonico (PHB30%), da distillazione_CO2biogenic
Remaining processes	kg CO2 eq	0.014	0.008
Natural gas, burned in boiler condensing modulating <100kW/RER U	kg CO2 eq	0.018	0.050
Natural gas, burned in gas turbine, for compressor station/RU U	kg CO2 eq	0.001	0.003
Natural gas, low pressure, at consumer/CH U	kg CO2 eq	0.001	0.004
Transport, natural gas, pipeline, long distance/RU U	kg CO2 eq	0.001	0.003
<b>Total of all processes</b>	kg CO2 eq	<b>0.035</b>	<b>0.067</b>

Tabella 18: Risultati Impact Assessment (GWP) per la comparazione tra la strategia estrattiva con solvente con quella di conversione termochimica in acido crotonico (scenario 30%). Valori riferiti alla FU: 1kg di slurry in input. Da SimaPro (9.1.0.11)

*B. Extraction with DMC versus Thermic conversion '60%':* in questa condizione processuale, la comparazione ha tenuto conto delle seguenti assunzioni: 1kg di slurry con un tenore di sostanza secca (20%) contiene circa 120g di PHB che possono essere completamente recuperati con il processo di estrazione se vi si attribuisce una resa massima; oppure convertiti in 94.8g di acido crotonico considerando una resa di prodotto pari al 79% (dati di

laboratorio). Con queste assunzioni, i risultati della comparazione tra le due alternative sono riportati nelle tabelle (Tabella 19 e Tabella 20).

Impact category	Unit	PHB essiccato (60% PHB), da evaporazione DMC	Acido crotonico (PHB60%), da distillazione_CO2biogenic
Non renewable, fossil	MJ		1.15
Non-renewable, nuclear	MJ		0.02
Non-renewable, biomass	MJ		0.00
Renewable, biomass	MJ		0.00
Renewable, wind, solar, geothe	MJ		0.00
Renewable, water	MJ		0.00
<b>Total</b>	MJ		<b>1.17</b>

Tabella 19: Risultati Impact Assessment (CED) per la comparazione tra la strategia estrattiva con solvente con quella di conversione termochimica in acido crotonico (scenario 60%). Valori riferiti alla FU: 1kg di slurry in input. Da SimaPro (9.1.0.11)

Process	Unit	PHB essiccato (60% PHB), da evaporazione DMC	Acido crotonico (PHB60%), da distillazione_CO2biogenic
Remaining processes	kg CO2 eq	0.014	0.009
Natural gas, burned in boiler condensing modulating <100kW/RER U	kg CO2 eq	0.017	0.052
Natural gas, burned in gas turbine, for compressor station/RU U	kg CO2 eq	0.001	0.003
Natural gas, low pressure, at consumer/CH U	kg CO2 eq	0.001	0.004
Transport, natural gas, pipeline, long distance/RU U	kg CO2 eq	0.001	0.003
<b>Total of all processes</b>	kg CO2 eq	<b>0.034</b>	<b>0.071</b>

Tabella 20: Risultati Impact Assessment (GWP) per la comparazione tra la strategia estrattiva con solvente con quella di conversione termochimica in acido crotonico (scenario 60%). Valori riferiti alla FU: 1kg di slurry in input. Da SimaPro (9.1.0.11)

Dunque, dai risultati delle comparazioni tra i due sistemi modellati nel processo B-PLAS è possibile evidenziare ulteriori aspetti: nella valutazione energetica, la categoria d'impatto maggiormente associata ad entrambi i processi è rappresentata dal deterioramento delle risorse fossili, non rinnovabili (Figura 30). Il contributo maggiore a tale categoria è apportato dal processo termochimico, rendendolo complessivamente più energivoro rispetto a quello estrattivo con DMC.

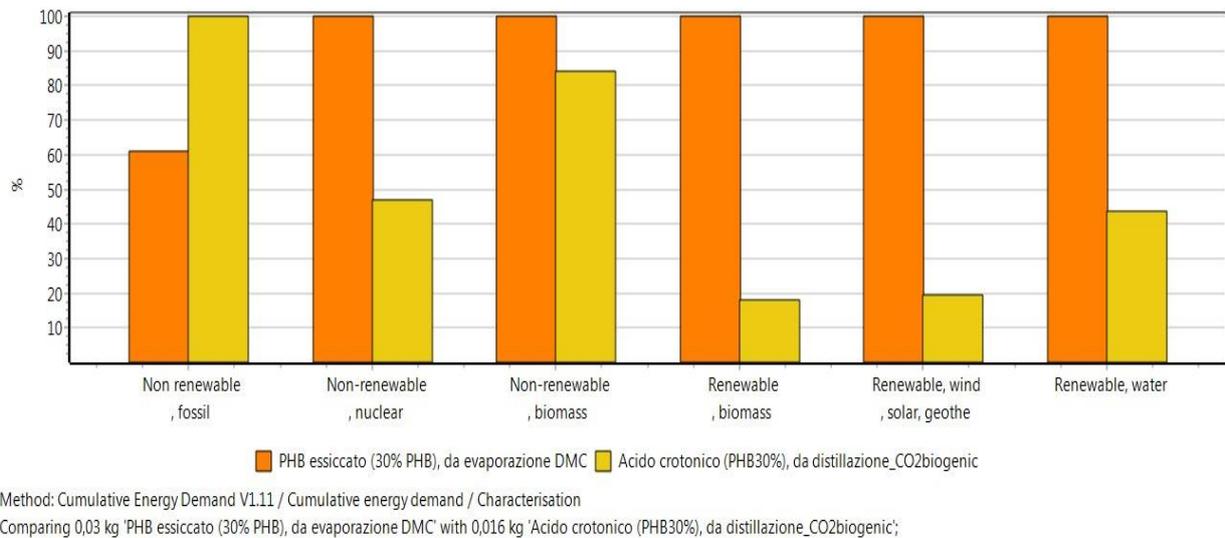


Figura 30: Caratterizzazione degli impatti (CED) dal confronto tra il processo estrattivo con DMC e il processo termochimico. Da SimaPro (9.1.0.11)

Invece, nella valutazione ambientale il contributo al fenomeno del surriscaldamento globale associato al processo estrattivo con DMC è circa la metà rispetto alla processo termochimico, come illustrato nella Figura 31.

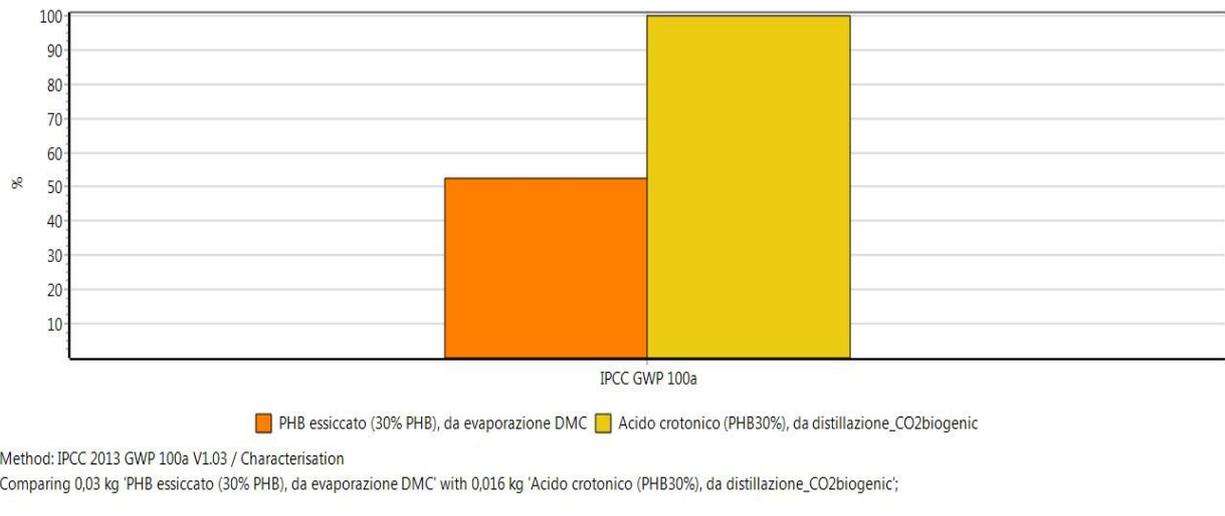


Figura 31: Caratterizzazione degli impatti (GWP) dal confronto tra il processo estrattivo con DMC e il processo termochimico. Da SimaPro (9.1.0.11)

Se ci si sofferma esclusivamente ad una valutazione 'netta' dei risultati, risulta preferibile il processo estrattivo con DMC, giungendo alla produzione del PHB. Non essendoci, però, un ampio margine di

differenza tra le due linee di processo, potrebbe risultare comunque utile produrre l'acido crotonico, un chemical caratterizzato da un proprio mercato ed ambito d'applicazione, tutt'oggi non consolidato nel caso del PHB. Tuttavia, il giudizio di tale elaborato si sofferma esclusivamente su una valutazione ambientale, trascurando gli aspetti relativi agli ambiti economici e sociali e agli impatti evitati nell'uso dell'uno o l'altro prodotto. E' da sottolineare che i risultati sono influenzati dalle condizioni operative del processo, che ad oggi sono state discusse secondo alcune condizioni esemplificative e in parte ottenute da sperimentazioni su scala di laboratorio.

### 3.4.3 Comparazione tra AC-fossilbased e AC-biobased

In questo paragrafo si illustrano i risultati della valutazione degli impatti dei sistemi modellati nella comparazione tra la sintesi dell'acido crotonico convenzionale con la strategia alternativa. La valutazione energetica e ambientale dell'alternativa termochimica è la medesima precedentemente illustrata, dunque si declinano, sequenzialmente, i risultati relativi all'alternativa convenzionale con la rispettiva comparazione, riferita alla FU: 1kg di acido crotonico prodotto.

#### 3.4.3.1 La valutazione energetica (CED) del processo di sintesi convenzionale

Data la complessità del sistema 'from cradle-to-gate' modellato, ai fini di una migliore comprensione di esso, nella Figura 32 si riporta il network del modello con un valore di cut-off pari al 19%.

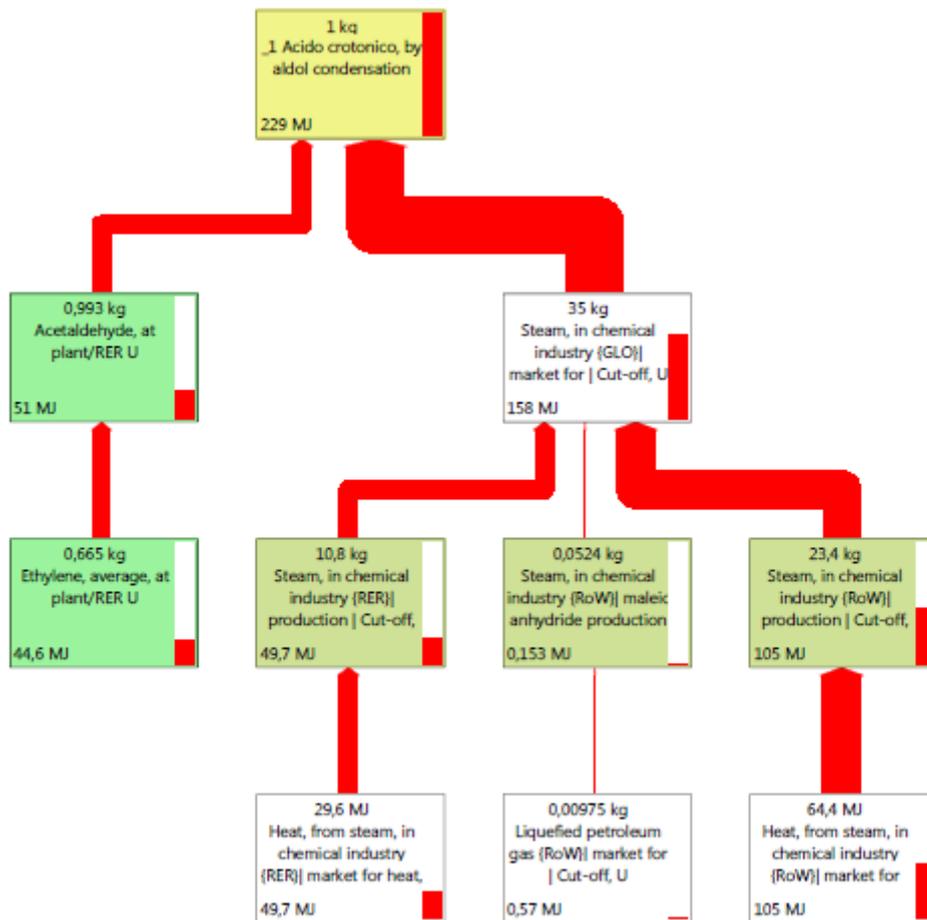


Figura 32: Network processo di sintesi convenzionale. Da SimaPro (9.1.0.11)

La Tabella 21 e la Figura 33 esplicitano i risultati della valutazione degli impatti o *Impact assessment* relativi agli impatti energetici, ripartiti per le sei categorie d’impatto individuate dal metodo CED (v.1.11).

Impact category	Unit	Acido crotonico, by aldol condensation	Benzene, at plant/RE R U	Acetaldehyde, at plant/RER U	Acetic anhydride {RER}   Cut-off, U	Water, decarbonised   Cut-off, U	2020 Electricity Mix, IT, at grid/IT U	Steam, in chemical industry   Cut-off, U
Non renewable, fossil	MJ	221.59	2.05	49.05	2.00	0.06	14.44	153.98
Non-renewable, nuclear	MJ	4.40	0.06	1.61	0.19	0.06	0.19	2.29
Non-renewable, biomass	MJ	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Renewable, biomass	MJ	1.27	0.00	0.15	0.04	0.01	0.01	1.06
Renewable, wind, solar	MJ	0.69	0.00	0.01	0.02	0.00	0.39	0.28
Renewable, water	MJ	1.31	0.00	0.15	0.04	0.04	0.20	0.87
<b>Total</b>	<b>MJ</b>	<b>229.26</b>	<b>2.12</b>	<b>50.97</b>	<b>2.29</b>	<b>0.16</b>	<b>15.24</b>	<b>158.48</b>

Tabella 21: Risultati Impact Assessment (CED) processo di sintesi convenzionale. Da SimaPro (9.1.0.11)

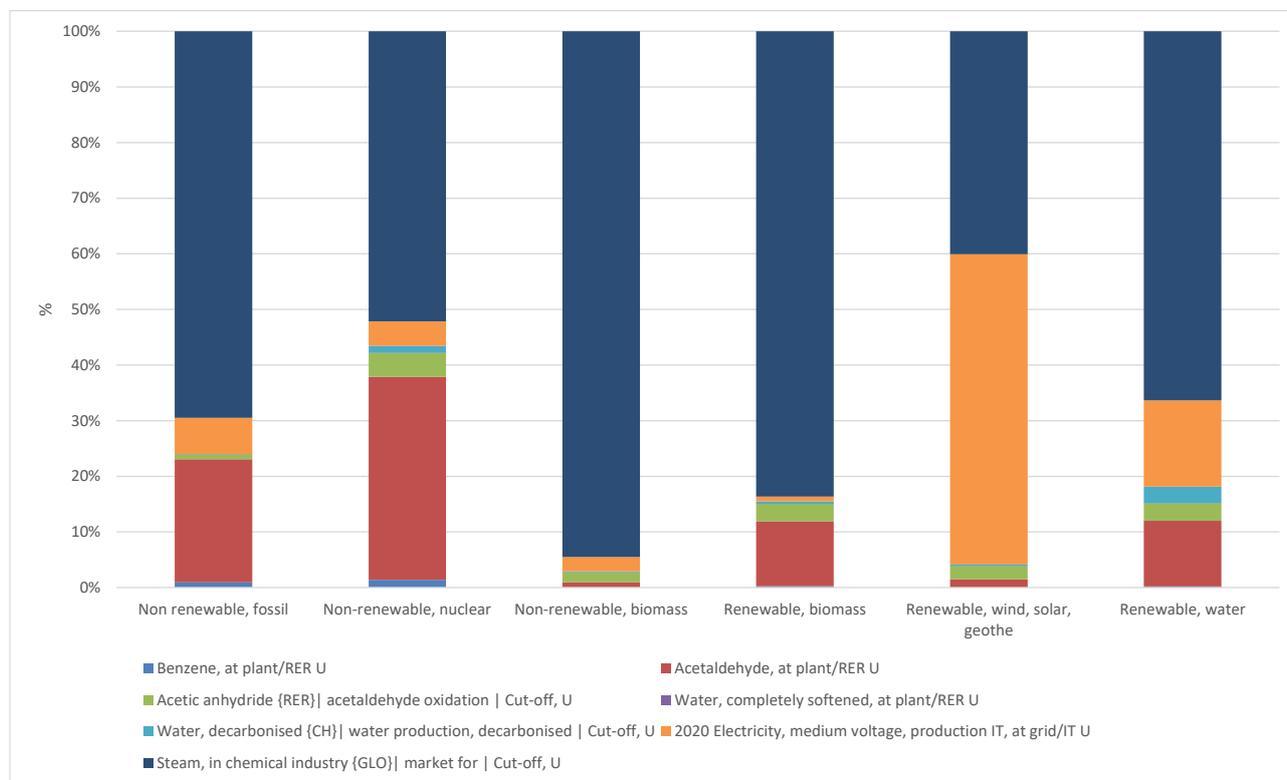


Figura 33: Cumulative energy demand, single score, per il processo convenzionale di sintesi. Da SimaPro (9.1.0.11)

Dalla valutazione degli impatti si denota, complessivamente, che l'unità di processo legata alla produzione e all'utilizzo del vapore, risulta la più energivora, seguita dall'acetaldeide, in ordine di grandezza. Inoltre, è possibile identificare dall'analisi dei contributi, come le unità identificate all'interno dei confini incidano maggiormente sul deterioramento delle risorse fossili, non rinnovabili.

### 3.4.3.2 La valutazione ambientale (GWP) del processo di sintesi convenzionale

La Tabella 22 illustra i risultati dell'analisi di contributo relativa al processo di sintesi convenzionale dell'AC. In particolare, si evidenziano i contributi dei principali processi che superano la soglia del cut-off pari al 5%. Invece, dalla Figura 34 si evidenzia un maggiore incidenza, in percentuale, al fenomeno del surriscaldamento globale per il processo legato alla produzione e all'utilizzo del vapore, un risultato in linea con la precedente valutazione energetica.

Process	Unit	Acido crotonico, by aldol condensation	Benzene,at plant/RER U	Acetaldehyde, at plant/RER U	Acetic anhydride   Cut-off, U	Water, softened, /RER U	Water, decarbonised {CH}   Cut-off, U	2020 Electricity Mix, grid/IT U	Steam,   Cut-off, U
Remaining processes	kgCO2eq	4.88	0.06	0.44	0.08	0.00	0.00	1.01	3.29
Heat production at industrial furnace >100kW   Cut-off, U	kgCO2eq	2.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.44
Heat production at industrial furnace 1MW   Cut-off, U	kgCO2eq	1.93	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.93
Heat production at industrial furnace >100kW   Cut-off, U	kgCO2eq	1.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.39
Ethylene, /RER U	kgCO2eq	0.96	0.00	0.96	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Total of all processes</b>	kgCO2eq	<b>13.53</b>	<b>0.06</b>	<b>1.40</b>	<b>0.09</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>1.01</b>	<b>10.97</b>

Tabella 22: Process contribution (GWP) relativo al processo di sintesi convenzionale (Cut-off: 5%). Da SimaPro (9.1.0.11)

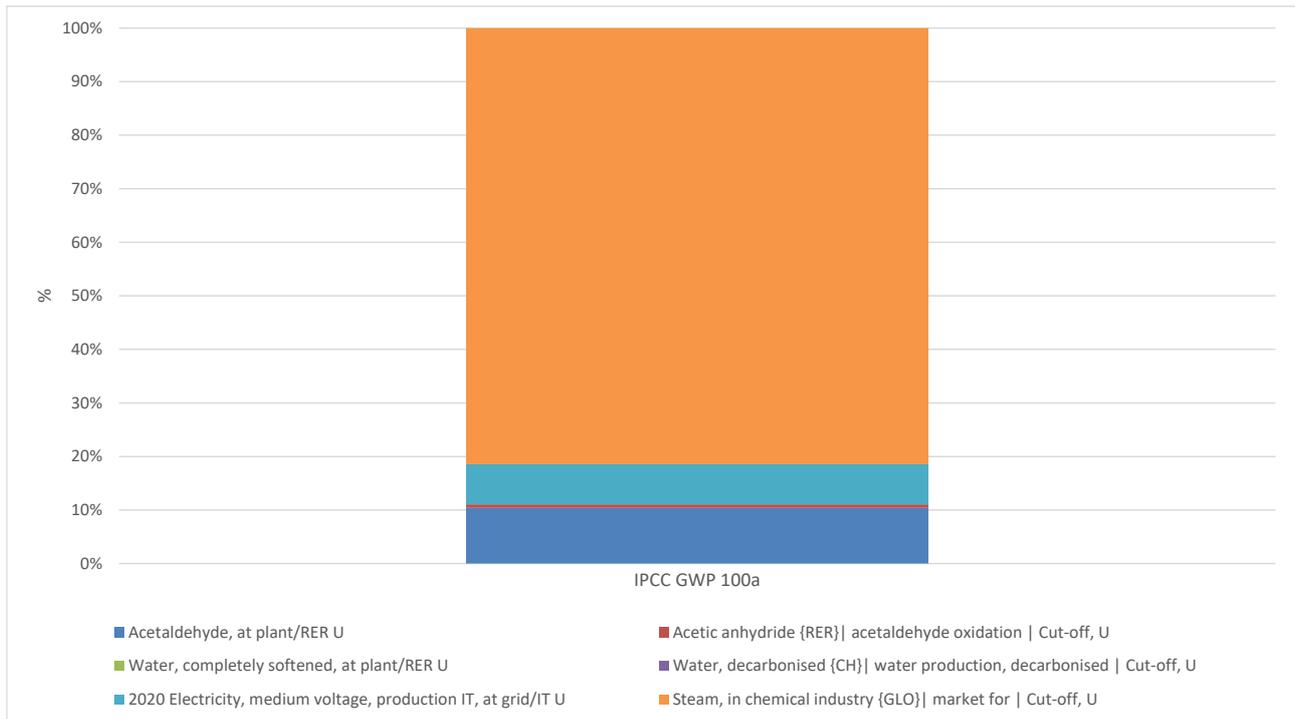


Figura 34: Rappresentazione grafica dell'analisi dei contributi (GWP) per lo scenario di sintesi convenzionale. Da SimaPro (9.1.0.11)

### 3.4.3.3 Comparazione tra la metodologia di sintesi convenzionale e quella alternativa

In questo paragrafo si riportano i risultati ottenuti dalla comparazione dei due processi di sintesi modellati. E' fondamentale sottolineare che gli impatti associati alla sintesi alternativa sono riferiti esclusivamente al processo a valle lungo il pathway di conversione dei fanghi nel processo B-PLAS. Per tale motivo è stato possibile stimare esclusivamente un 'delta' di impatti ( $\Delta_{\text{impact}}$ ), delineando un intervallo entro cui la *supply chain* del processo approfondito nel caso studio debba rientrare affinché possa essere considerato complessivamente più sostenibile. I risultati della comparazione sono riportati nelle tabelle (Tabella 23 e Tabella 24) e illustrati nelle figure (Figura 35, Figura 36) considerando la condizione ottimale (60% PHB) per la conversione termochimica, mentre nelle tabelle (Tabella 25 e Tabella 26) e nelle figure (Figura 37 e Figura 38) considerando la condizione di base (30% PHB). Dalla visualizzazione dei risultati, riferiti ad 1kg di acido crotonico prodotto, si evidenzia che gli impatti associati alla sintesi alternativa 'gate-to-gate', risultano di un ordine di grandezza inferiore rispetto al sistema 'from-cradle-to-gate' convenzionale, un risultato incoraggiante per l'aspetto relativo alla sostenibilità ambientale, ma richiedono anche una valutazione degli step a monte nella linea di sintesi alternativa ai fini di una comparazione netta. Inoltre, per una maggiore

rappresentatività, questi aspetti sono da valutare su scala industriale anche se i risultati ottenuti forniscono già un'informazione preliminare relativa alla fattibilità del processo.

C. *Thermic conversion (60%) versus conventional production:*

Impact category	Unit	Acido crotonico (PHB60%), da distillazione_biogenic	Acido crotonico, by aldol condensation	$\Delta_{\text{impact}}$
Non renewable, fossil	MJ	24.00	221.59	197.59
Non-renewable, nuclear	MJ	0.32	4.40	4.08
Non-renewable, biomass	MJ	0.00	0.00	0.00
Renewable, biomass	MJ	0.02	1.27	1.26
Renewable, wind, solar	MJ	0.02	0.69	0.67
Renewable, water	MJ	0.07	1.31	1.24
<b>Total</b>	MJ	<b>24.42</b>	<b>229.26</b>	<b>204.84</b>

Tabella 23: Risultati Impact Assessment (CED) relativa la comparazione tra la metodologia convenzionale con la metodologia alternativa (scenario 60%). Da SimaPro (9.1.0.11)

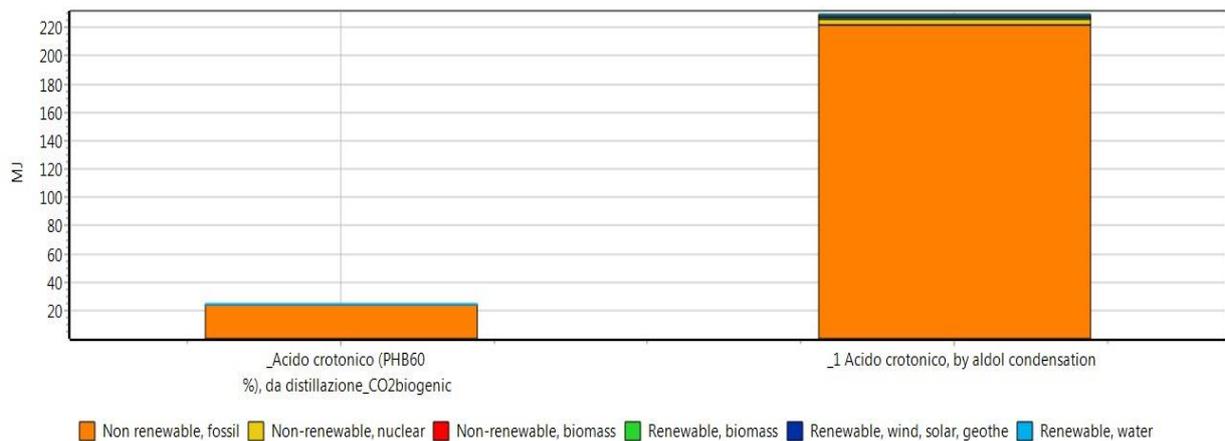


Figura 35: Rappresentazione grafica dell'Impact assessment (CED), single score, comparazione tra la metodologia di sintesi convenzionale con la metodologia alternativa (scenario al 60%). Da SimaPro (9.1.0.11)

Substance	Compartment	Unit	Acido crotonico (PHB60%), da distillazione_biogenic	Acido crotonico, by aldol condensation	$\Delta_{\text{impact}}$
Remaining substances		kg CO2 eq	0.01	0.09	<b>0.09</b>
Carbon dioxide, fossil	Air	kg CO2 eq	1.29	12.49	<b>11.20</b>
Methane, fossil	Air	kg CO2 eq	0.18	0.95	<b>0.77</b>
<b>Total of all compartments</b>		kg CO2 eq	<b>1.47</b>	<b>13.53</b>	<b>12.06</b>

Tabella 24: Risultati Impact assessment (GWP) relativa la comparazione tra la metodologia convenzionale con la metodologia alternativa (scenario 60%). Cut-off: 3%; Da SimaPro (9.1.0.11)

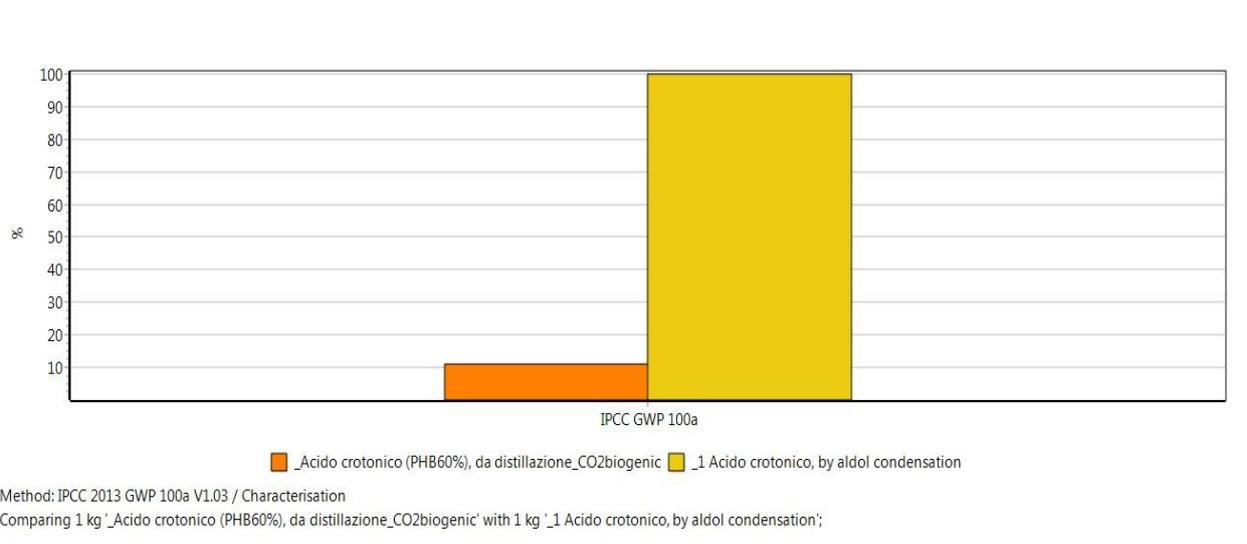


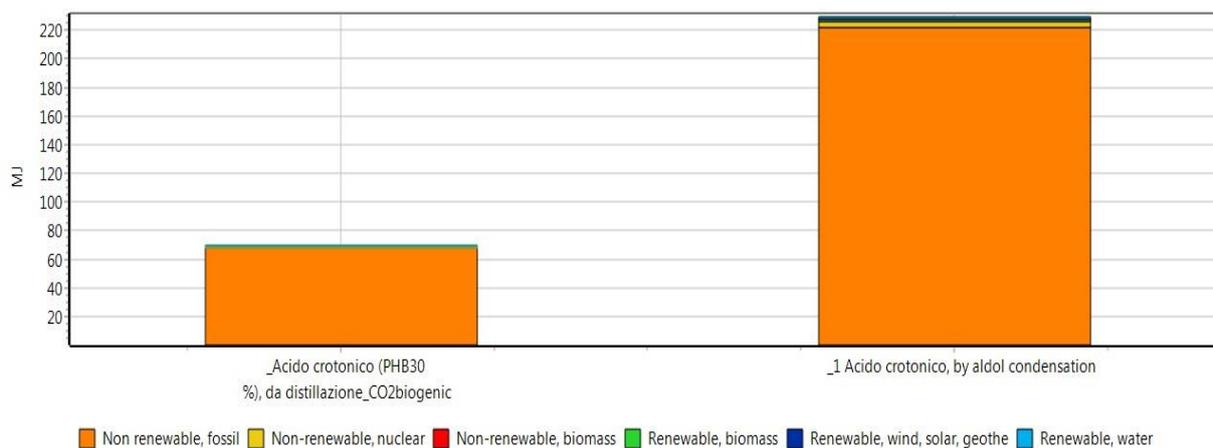
Figura 36: Rappresentazione grafica dell'Impact assessment (GWP) circa la comparazione tre le metodologie (%). Da SimaPro (9.1.0.11)

I risultati della valutazione, evidenziano l'importanza in termini di impatti energetici ed ambientali della linea di sintesi convenzionale dell'acido crotonico, mentre il processo alternativo, considerando esclusivamente il processo a valle della produzione dello slurry contenente PHB, presenta un'incidenza se comparato con quello fossile di circa il 10%.

#### D. *Thermic conversion (30%) versus conventional production:*

Impact category	Unit	Acido crotonico (PHB30%), da distillazione_CO2biogenic	Acido crotonico, by aldol condensation	$\Delta_{\text{impact}}$
Non renewable, fossil	MJ	68.19	221.59	153.40
Non-renewable, nuclear	MJ	0.90	4.40	3.50
Non-renewable, biomass	MJ	0.00	0.00	0.00
Renewable, biomass	MJ	0.04	1.27	1.23
Renewable, wind, solar, geoth	MJ	0.03	0.69	0.66
Renewable, water	MJ	0.19	1.31	1.12
<b>Total</b>	MJ	<b>69.35</b>	<b>229.26</b>	<b>159.91</b>

Tabella 25: Risultati Impact Assessment (CED) relativa la comparazione tra la metodologia di sintesi alternativa (scenario 30%) con la metodologia di sintesi convenzionale. Da SimaPro (9.1.0.11)



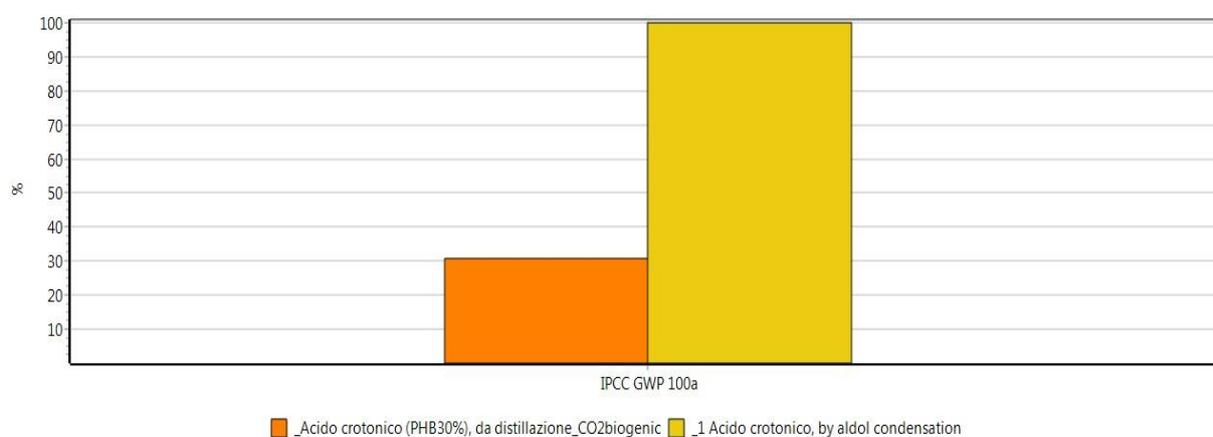
Method: Cumulative Energy Demand V1.11 / Cumulative energy demand / Single score

Comparing 1 kg '\_Acido crotonico (PHB30%), da distillazione\_CO2biogenic' with 1 kg '\_1 Acido crotonico, by aldol condensation';

Figura 37: Rappresentazione grafica dell'Impact assessment (CED), single score, comparazione tra la metodologia di sintesi convenzionale con la metodologia alternativa (scenario al 30%). Da SimaPro (9.1.0.11)

Substance	Compartment	Unit	Acido crotonico (PHB30%), da distillazione_CO2biogenic	Acido crotonico, by aldol condensation	$\Delta_{\text{impact}}$
Remaining substances		kg CO2 eq	0.01	0.09	0.08
Carbon dioxide, fossil	Air	kg CO2 eq	3.65	12.49	8.84
Methane, fossil	Air	kg CO2 eq	0.51	0.95	0.44
<b>Total of all compartments</b>		kg CO2 eq	<b>4.18</b>	<b>13.53</b>	<b>9.35</b>

Tabella 26: Risultati Impact assessment (GWP) relativa la comparazione tra la metodologia convenzionale con la metodologia alternativa (scenario 30%). Cut-off: 3%; Da SimaPro (9.1.0.11)



Method: IPCC 2013 GWP 100a V1.03 / Characterisation

Comparing 1 kg '\_Acido crotonico (PHB30%), da distillazione\_CO2biogenic' with 1 kg '\_1 Acido crotonico, by aldol condensation':

Figura 38: Rappresentazione grafica dell'Impact assessment (GWP) circa la comparazione tre le metodologie (%). Da SimaPro (9.1.0.11)

Il gap tra l'impatto dovuto alla produzione di acido crotonico mediante la via alternativa rispetto a quella tradizionale in questo caso è meno marcata dato che risente delle minor rese di conversione e del maggior consumo energetico.

Complessivamente, in entrambi gli scenari della linea di processo alternativa si evidenziano ampi margini in termini di risparmio energetico netto, come illustrato nella Figura 39. Dunque, questa tipologia di sintesi risulta potenzialmente competitiva in termini di sostenibilità ambientale. Ne consegue che da un punto di vista ambientale, il margine del processo B-PLAS è molto ampio prima di comportare un impatto complessivo di produzione dell'acido crotonico da biomasse di scarto superiore a quello oggi tradizionale.

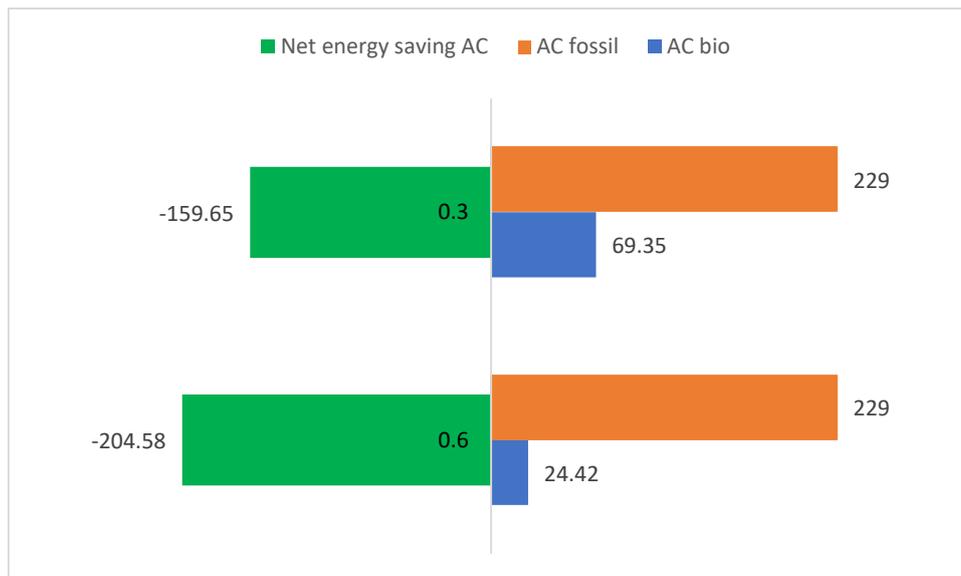


Figura 39: Confronto degli impatti tra la sintesi convenzionale e quella alternativa nei due scenari (30% e 60%). Valori in MJ riferiti ad 1kg di acido crotonico prodotto.

### 3.5 Interpretazione dei risultati: analisi di sensibilità

In questo paragrafo, definito il profilo ambientali dei sistemi modellati, si illustrano i risultati dell'analisi di sensibilità. Essa consiste nel valutare gli effetti indotti da modifiche nei valori delle variabili modellate sui risultati ottenuti. Dunque, l'analisi mira in primo luogo a migliorare il processo decisionale, attraverso una valutazione della 'robustezza' del modello creato, evidenziando le variabili più significative nella valutazione del determinare gli impatti di un processo/prodotto.

In dettaglio, ottenuti i profili ambientali dei sistemi, sono stati analizzati i contributi delle unità di processo e considerati quelli la cui somma sia pari o superiore all'80%. Iterativamente, è stato quindi scelto di raddoppiare il valore in ingresso di ciascuna variabile mantenendo le altre costanti al valore base così da valutare l'incidenza della nuova risposta rispetto a quella dello scenario 'di riferimento'.

A tale operazione, segue la verifica di alcuni aspetti come l'impatto, espresso in percentuale, che la variazione della singola variabile determina sui metodi di valutazione (CED e GWP) e quindi la sensibilità di esso alla variazione della variabile. Inoltre, è possibile identificare il valore massimo e minimo dell'indicatore di categoria all'interno dell'intervallo di variazione della variabile. La logica

sottostante a tale operazione è illustrata nell'equazione 25, in cui  $y$  è l'impatto stimato dal metodo di valutazione per lo scenario di riferimento e  $y'$  è l'impatto ottenuto dallo scenario di sensibilità.

$$\text{Variazione risposta (\%)} = \frac{(y'-y)}{y} * 100 \quad (25)$$

### 3.5.1 Analisi di sensibilità per lo scenario di estrazione con solvente

In questo paragrafo si illustrano i risultati dell'analisi di sensibilità confinati al processo estrattivo con solvente per entrambe le condizioni di processo. Innanzitutto, sono stati selezionati dall'inventario del sistema modellato i processi il cui contributo corrisponda al valore limite scelto (80%), come illustrato nella Tabella 27.

Fase	Processi	Contributo '30%', (%)	Contributo '60%', (%)
<b>1) Slurry, da processo di miscelazione</b>	Dimetilcarbonato, at plant	100%	100%
<b>2) Slurry riscaldato, da riscaldamento</b>	Slurry, da processo di miscelazione	79.0%	76.7%
	Energia termica, da combustione gas naturale	21.0%	23.3%
<b>3) PHB estratto, da evaporazione DMC</b>	Slurry riscaldata, da riscaldamento	42.9%	46.1%
	Energia termica, da combustione gas naturale	57.1%	53.9%

Tabella 27: Analisi dei contributi per il processo estrattivo con solvente nella condizione di 'base' e 'ottimale'. Da SimaPro (9.1.0.11)

Dunque, in virtù dei contributi riportati, sono stati valutati tre scenari:

– Analisi di sensibilità per lo scenario al 30% PHB:

1. Raddoppio dell'input del solvente nella fase di miscelazione con lo slurry arricchito in PHB (da 0.19kg a 0.38kg);
2. Raddoppio dell'energia termica derivante dalla combustione di gas naturale, nella fase di riscaldamento dello slurry miscelato con il solvente (da 2.26MJ a 4.52MJ);

3. Raddoppio dell'energia termica derivante dalla combustione di gas naturale, nella fase di evaporazione del solvente (da 8.33MJ a 16.66MJ).

I risultati per i metodi di valutazione Cumulative energy Demand (CED) e IPCC 2013 GWP 100a (GWP) riferiti alla strategia estrattiva sono riportati nella Figura 40, mostrando, nel complesso, una maggior risposta per lo scenario in cui stato raddoppiato l'input energetico per il processo di evaporazione del solvente.

Estrazione PHB con solvente (30%)	Variazione risposta % (CED)	Variazione risposta % (GWP)
Energia termica, evaporazione DMC (MJ)	43%	52%
DMC (kg)	45%	33%
Energia termica, riscaldamento slurry (MJ)	12%	15%

Figura 40: Heatmap (CED) per la metodologia estrattiva con solvente, condizione di 'base'.

- Analisi di sensibilità per lo scenario al 60% PHB:

1. Raddoppio dell'input del solvente nella fase di miscelazione con lo slurry arricchito in PHB (da 0.09kg a 0.18kg);
2. Raddoppio dell'energia termica derivante dalla combustione di gas naturale, nella fase di riscaldamento dello slurry miscelato con il solvente (da 1.16MJ a 2.26MJ);
3. Raddoppio dell'energia termica derivante dalla combustione di gas naturale, nella fase di evaporazione del solvente (da 4.17MJ a 8.33MJ).

I risultati per i metodi di valutazione Cumulative energy Demand (CED) e IPCC 2013 GWP 100a (GWP) riferiti alla strategia estrattiva sono riportati nella Figura 41, mostrando, come nella condizione di 'base' una maggior risposta per lo scenario in cui stato raddoppiato l'input energetico per il processo di evaporazione del solvente.

Estrazione PHB con solvente (60%)	Variazione risposta % (CED)	Variazione risposta % (GWP)
Energia termica, evaporazione DMC (MJ)	44%	53%
DMC (kg)	44%	32%
Energia termica, riscaldamento slurry (MJ)	12%	12%

Figura 41: Heatmap (CED) per la metodologia estrattiva con solvente, condizione 'ottimale'.

Dai risultati si evidenzia la necessità di adoperare sistemi di recupero energetici efficienti, al fine di ridurre il fabbisogno energetico utile all'evaporazione del solvente o di valutare una sorgente alternativa rinnovabile da cui ottenere l'energia termica, come ad esempio il solare termico o il geotermico

### 3.5.2 Analisi di sensibilità per lo scenario di conversione termica

Anche per lo scenario di conversione termica dello slurry arricchito in PHB è stato necessario, inizialmente, valutare i contributi dei processi contenuti nell'inventario, al fine di individuare quelli il cui contributo sia pari o superiore all'80%. Di seguito si declinano i risultati per lo scenario al 30% di PHB, seguiti da quelli al 60%:

- Analisi di sensibilità per lo scenario al 30% PHB.

I risultati dell'analisi di contributo sono illustrati nella Tabella 28, evidenziando tra le due fasi la predominanza della fase di termolisi. Focalizzando l'analisi su quest'ultimo, si evidenzia un contributo predominante riferito all'utilizzo dell'energia termica derivante dalla combustione del gas naturale, necessaria ad evaporare il contenuto d'acqua nello slurry.

Fase	Contributo (%)	Processi	Contributo (%)
<b>1) Biomassa convertita, da termolisi</b>	<b>99.2%</b>	Energia elettrica, da mix nazionale IT	0.6%
		Energia termica, da gas naturale, essiccazione substrato	<b>98.2%</b>
		Energia termica, da gas naturale, riscaldamento fango essiccato	1.2%
<b>2) Distillazione acido crotonico</b>	<b>0.8%</b>		

Tabella 28: Analisi contributo del processo di termolisi (30% PHB). Scenario 'di riferimento'

Dunque, in virtù dei contributi illustrati, è stato identificato esclusivamente uno scenario, nel quale è stato raddoppiato l'input energetico necessario per l'essiccazione dello slurry. I risultati per i metodi di valutazione CED e IPCC GWP 100a riferiti alla strategia di conversione termica sono riportati nella Figura 42,

evidenziando per entrambi una variazione della risposta riferita al consumo di energia termica per l'essiccazione dello slurry. A tale evidenza, si deduce quindi la necessità di individuare modalità efficienti di recupero energetico nella linea di processo o l'utilizzo di fonti rinnovabili da cui ricavare l'input energetico.

Termolisi biomassa 30% PHB	Variazione risposta % (CED)	Variazione risposta % (GWP)
Electricity, termolisi (MJ)	97%	97%
N. Gas, termolisi (MJ)	1%	1%
N.gas, distillazione (MJ)	1%	1%
N.gas, evaporazione acqua (MJ)	1%	1%

Figura 42: Heatmap risultati analisi di sensibilità riferita al processo di termolisi (scenario 30% PHB)

- Analisi di sensibilità per lo scenario al 60% PHB.

Come per lo scenario al 30%, si riportano prima i risultati dell'analisi di contributo (Tabella 29), al fine di identificare il processo per il quale simulare un nuovo scenario. Anche in questo caso, si evidenzia una predominanza riferita al consumo di energia termica adoperata per l'essiccazione dello slurry. Comparato con il contributo precedente, in questo caso il valore ha un'incidenza inferiore per via della minor quantità d'acqua da evaporare.

Fase	Contributo (%)	Processi	Contributo (%)
<b>1) Biomassa convertita, da termolisi</b>	<b>96.7%</b>	Energia elettrica, da mix nazionale IT	2.4%
		Energia termica, da gas naturale, essiccazione substrato	<b>95.9%</b>
		Energia termica, da gas naturale, riscaldamento fango essiccato	1.8%
<b>2) Distillazione acido crotonico</b>	<b>3.3%</b>		

Tabella 29: Analisi contributo del processo di termolisi (60% PHB). Scenario 'di riferimento'

I risultati per i metodi di valutazione Cumulative energy Demand (CED) e IPCC GWP 100a riferiti alla strategia di conversione termica sono riportati nella Figura 43, evidenziando, anche in questo caso, la necessità di individuare dei sistemi efficienti attui a recuperare l'energia utilizzata nella linea di processo.

Termolisi biomassa 60% PHB	Variazione risposta % (CED)	Variazione risposta % (GWP)
Electricity, termolisi (MJ)	1%	1%
N. Gas, termolisi (MJ)	1%	1%
N.gas, distillazione (MJ)	3%	3%
N.gas, evaporazione acqua (MJ)	95%	95%

Figura 43: Heatmap risultati analisi di sensibilità riferita al processo di termolisi (scenario 60% PHB)

### 3.5.3 Analisi di sensibilità per lo scenario di sintesi convenzionale

Infine, per ciò che riguarda lo scenario di sintesi convenzionale dell'acido crotonico, i risultati dell'analisi di contributo, riportata nella Tabella 30, associa l'81% al processo "Steam, in chemical industry". Difatti, esso costituisce il componente prevalente nell'inventario in termini di consumi energetici ed in termini di emissioni.

Fase	Processi	Contributo (%)
Crotonic acid, by aldolic condensation	Benzene, at plant/RER U	0.43%
	Acetaldehyde, at plant/RER U	10.35%
	Acetic anhydride {RER}  acetaldehyde oxidation   Cut-off, U	0.66%
	Water, completely softened, at plant/RER U	0.00%
	Water, decarbonised {CH}  water production, decarbonised   Cut-off, U	0.03%
	2020 Electricity, medium voltage, production IT, at grid/IT U	7.46%
	Steam, in chemical industry {GLO}  market for   Cut-off, U	81.08%

Tabella 30: Analisi di contributo relativo al processo di sintesi convenzionale dell'acido crotonico. Scenario di 'riferimento'

Dunque, ai fini dell'analisi di sensibilità è stato simulato esclusivamente lo scenario in cui raddoppia il consumo di vapore nel processo di sintesi. I risultati dell'analisi sono riportati nella Figura 44, evidenziando sia per il metodo CED che IPCC GWP 100a risposte significative, ritenendo opportuno l'individuazione di sistemi all'avanguardia per i generatori di vapore caratterizzati da rendimenti più elevati, dalla presenza di sistemi di recupero del calore o alimentati da fonti alternative rinnovabili.

Scenario convenzionale AC	Variazione risposta % (CED)	Variazione risposta % (GWP)
Steam in chemical industry (kg)	69%	81%

Figura 44: Heatmap risultati analisi sensibilità relativo allo scenario di sintesi convenzionale dell'acido crotonico

## Conclusioni

In conclusione, da questo studio sono emersi importanti risultati in merito alla possibilità di utilizzare lo slurry arricchito in PHB proveniente dal processo B-PLAS non solo per produrre PHB, ma anche l'acido crotonico, che costituisce un importante chemical building block.

Come già affermato nello scopo dell'elaborato, il lavoro di tesi si propone di raggiungere due principali obiettivi. Innanzitutto, valutare in modo comparativo le performance ambientali dei due processi a valle nel sistema B-PLAS, ovvero la produzione di poli-idrossi-butirati mediante estrazione con solvente e la conversione di questi ultimi in acido crotonico. I risultati mostrano, a parità di slurry in ingresso, un'equivalenza tra le due linee di processo, ma anche una lieve preferenza per il processo estrattivo con DMC, sia nella condizione di 'base' (0.71MJ vs 1.11MJ) e (0.035 kgCO<sub>2</sub>eq vs 0.067 kgCO<sub>2</sub>eq della conversione termochimica), sia nella condizione 'ottimale' (0.69 MJ vs 1.17 MJ) e (0.034 kgCO<sub>2</sub>eq vs 0.071 kgCO<sub>2</sub>eq della conversione termochimica).

Invece, il secondo obiettivo mira ad una valutazione comparativa delle performance ambientali tra la strategia di sintesi convenzionale dell'acido crotonico da fonti fossili e l'alternativa *biobased* identificata nel processo B-PLAS. I risultati hanno consentito di identificare un *benchmark* delle prestazioni ambientali di riferimento per la produzione convenzionale dell'acido crotonico, a partire dalla lavorazione del petrolio, su cui misurare le prestazioni ambientali dell'alternativa di sintesi *biobased*. Essendo i confini del sistema non sovrapponibili, è stato possibile identificare un 'delta' di impatti entro cui la *supply chain* del processo B-PLAS debba rientrare affinché possa essere considerato complessivamente più sostenibile ( $\Delta_{\text{impact}}$ : 205MJ e 12.06 kgCO<sub>2</sub>eq nella condizione ottimale del polimero da convertire in bio-acido crotonico; 159.9MJ e 9.35 kgCO<sub>2</sub>eq nella condizione di base). Essendo i delta considerevoli in entrambe le condizioni, i dati ottenuti risultano incoraggianti.

Lo studio permette, inoltre, di mettere in luce i punti di forza e le criticità ambientali dei processi analizzati. In primo luogo, avere entro i confini del processo B-PLAS il beneficio della scelta, giunti alla produzione dello slurry arricchito in PHB, di sottoporlo ad uno dei due processi descritti. Invece, tra le criticità si osserva per entrambi i processi, il consumo energetico come elemento chiave, con un contributo compreso tra il 95-98% nello scenario di conversione termica del substrato e del 53-55% nello scenario estrattivo con solvente. Tale evidenza, rende opportuno individuare sistemi di

riduzione del costo energetico in termini di impatti e di implementare sistemi di recupero di calore dal processo.

Per entrambe le valutazioni effettuate è opportuno ricordare che la modellazione è in parte riferita a processi in scala di laboratorio o a dati secondari tratti dalla letteratura e banche dati. Inoltre, è bene sottolineare il riferimento alle sole performance ambientali, escludendo le valutazioni economiche relative al mercato dei singoli prodotti e agli impatti evitati dovuti al loro utilizzo, ottenibili da un'approfondita analisi costi-benefici.

Per quanto riguarda gli sviluppi futuri, verrà stimato l'impatto complessivo del processo B-PLAS, aggregando gli impatti stimati con le fasi processuali a monte dei confini considerati, ovvero dalla raccolta degli scarti agricoli fino alla produzione dello slurry arricchito in poli-idrossi-butirati. Questo consentirà una valutazione maggiormente consistente (from cradle-to-gate) con il benchmark riferito alla sintesi convenzionale. Inoltre, individuato l'ambito d'applicazione per il PHB, potrebbero essere stimati gli impatti evitati dovuti alla mancata produzione di un bene derivante da un polimero da fonti energetiche fossili, non rinnovabili. Infine, per una maggiore accuratezza dovrebbero essere implementate delle produzioni dei sistemi approfonditi su scala industriale, consentendo di reperire dati primari e di migliorare le informazioni ottenibili da uno studio di LCA.

## Bibliografia

1. Ariffin, Hidayah, Haruo Nishida, Yoshihito Shirai, and Mohd Ali Hassan. 2010. "Highly Selective Transformation of Poly[(R)-3-Hydroxybutyric Acid] into Trans-Crotonic Acid by Catalytic Thermal Degradation." *Polymer Degradation and Stability* 95(8):1375–81. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.01.018.
2. Blumenstein, Jürgen, Jens Albert, Rolf P. Schulz, and Christian Kohlpaintner. 2015. "Crotonaldehyde and Crotonic Acid." *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 1–20. doi: 10.1002/14356007.a08\_083.pub2.
3. Cumby, T. R. 1990. "Slurry Mixing with Impellers: Part 1, Theory and Previous Research." *Journal of Agricultural Engineering Research* 45(C):157–73. doi: 10.1016/S0021-8634(05)80147-7.
4. Fernández-Dacosta, Cora, John A. Posada, Robbert Kleerebezem, Maria C. Cuellar, and Andrea Ramirez. 2015. "Microbial Community-Based Polyhydroxyalkanoates (PHAs) Production from Wastewater: Techno-Economic Analysis and Ex-Ante Environmental Assessment." *Bioresource Technology* 185:368–77. doi: 10.1016/j.biortech.2015.03.025.
5. López-Abelairas, M., M. García-Torreiro, T. Lú-Chau, J. M. Lema, and A. Steinbüchel. 2015. "Comparison of Several Methods for the Separation of Poly(3-Hydroxybutyrate) from *Cupriavidus Necator* H16 Cultures." *Biochemical Engineering Journal* 93:250–59. doi: 10.1016/j.bej.2014.10.018.
6. Mamat, Mohd Rahimi Zakaria, Hidayah Ariffin, Mohd Ali Hassan, and Mior Ahmad Khushairi Mohd Zahari. 2014. "Bio-Based Production of Crotonic Acid by Pyrolysis of Poly(3-Hydroxybutyrate) Inclusions." *Journal of Cleaner Production* 83:463–72. doi: 10.1016/j.jclepro.2014.07.064.
7. Mastral, Francisco, Jesús Ceamanos, María Atienza-martínez, Javier Abrego, and Gloria Gea. 2018. "Energy and Exergy Analyses of Sewage Sludge Thermochemical Treatment." 144. doi: 10.1016/j.energy.2017.12.007.
8. Righi, Serena, Filippo Baioli, Chiara Samorì, Paola Galletti, Emilio Tagliavini, Carlo Stramigioli, Alessandro Tugnoli, and Peter Fantke. 2017. "A Life Cycle Assessment of Poly-Hydroxybutyrate Extraction from Microbial Biomass Using Dimethyl Carbonate." *Journal of Cleaner Production* 168:692–707. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.08.227.
9. Saavedra del Oso, M., M. Mauricio-Iglesias, and A. Hospido. 2020. "Evaluation and Optimization of the Environmental Performance of PHA Downstream Processing." *Chemical Engineering Journal* (July). doi: 10.1016/j.cej.2020.127687.
10. Samorì, Chiara, Alisar Kiwan, Cristian Torri, Roberto Conti, Paola Galletti, and Emilio Tagliavini. 2019. "Polyhydroxyalkanoates and Crotonic Acid from Anaerobically Digested Sewage Sludge." *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 7(12):10266–73. doi: 10.1021/acssuschemeng.8b06615.

## Indice delle figure

*Figura 1: Struttura molecolare della crotonaldeide.*

*Figura 2: Struttura molecolare dell'acido crotonico.*

*Figura 3: Flowchart produzione convenzionale crotonaldeide. Fonte: Ullmann's Encycl. (2015)*

*Figura 4: Processo di sintesi convenzionale su scala industriale dell'acido crotonico. Fonte: Ullmann's Encycl. (2015)*

*Figura 5: Rappresentazione grafica della catalisi nel processo di conversione del PHB in acido crotonico in presenza della componente alcalina. Fonte: Farid N. F. S. M. et al. (2015)*

*Figura 6: Pathway attualmente in uso. Fonte: <https://b-plas.it/process/>*

*Figura 7: Raffigurazione delle fasi del ciclo di vita relative ad un prodotto o servizio. Fonte: EPDtaly.it*

*Figura 8: Schema struttura LCA. Fonte: ISO2006*

*Figura 9: System Boundaries. Fonte: ILCD Handbook. EUR 24708 EN. 2010*

*Figura 10: Risoluzione problema della multifunzionalità attraverso una suddivisione dettagliata dell'unità di processo. Fonte: ILCD Handbook. EUR 24708 EN. 2010*

*Figura 11: Passaggi schematici dall'Inventario agli endpoint di categoria. Fonte: ILCD Handbook. EUR 24708 EN. 2010*

*Figura 12: Schema del modello di produzione dei PHB in B-PLAS. In evidenza le dinamiche approfondite nell'elaborato.*

*Figura 13: Linee produttive comparate nel processo B-PLAS.*

*Figura 14: Confini del sistema relativi alla strategia di estrazione del PHB.*

*Figura 15: Confini del sistema relativi all'alternativa termochimica proposta.*

*Figura 16: Rappresentazione indicativa relativa al concetto di stima degli impatti.*

*Figura 17: Confini del sistema sintesi CA fossil-based*

*Figura 18: Unità di processo di background nello scenario di estrazione.*

*Figura 19: Unità di processo di foreground nell'estrazione con DMC. Valori riferiti alla condizione 'ottimale' (60% PHB).*

*Figura 20: Unità di processo di background nello scenario alternativo (scenario 'PHB 60%').*

*Figura 21: Unità di processo di foreground nello scenario alternativo (scenario 'PHB 60%').*

*Figura 22: Network estrazione PHB con DMC. Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Figura 23: Impact Assessment GWP, processo estrattivo con solvente. Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Figura 24: Caratterizzazione dell'inventario per il processo di estrazione con solvente. Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Figura 25: Network distillazione termochimica biomassa, scenario 60% PHB. Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Figura 26: Cumulative energy demand (CED) per la conversione del PHB in acido crotonico (30%PHB). Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Figura 27: Cumulative energy demand (CED) per la conversione del PHB in acido crotonico (60%PHB). Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Figura 28: Cumulative energy demand (CED) comparazione scenari. Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Figura 29: Analisi dei contributi (GWP) per lo scenario di conversione termochimica (PHB 60%). Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Figura 30: Caratterizzazione degli impatti (CED) dal confronto tra il processo estrattivo con DMC e il processo termochimico. Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Figura 31: Caratterizzazione degli impatti (GWP) dal confronto tra il processo estrattivo con DMC e il processo termochimico. Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Figura 32: Network processo di sintesi convenzionale. Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Figura 33: Cumulative energy demand, single score, per il processo convenzionale di sintesi. Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Figura 34: Rappresentazione grafica dell'analisi dei contributi (GWP) per lo scenario di sintesi convenzionale. Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Figura 35: Rappresentazione grafica dell'Impact assessment (CED), single score, comparazione tra la metodologia di sintesi convenzionale con la metodologia alternativa (scenario al 60%). Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Figura 36: Rappresentazione grafica dell'Impact assessment (GWP) circa la comparazione tre le metodologie (%). Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Figura 37: Rappresentazione grafica dell'Impact assessment (CED), single score, comparazione tra la metodologia di sintesi convenzionale con la metodologia alternativa (scenario al 30%). Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Figura 38: Rappresentazione grafica dell'Impact assessment (GWP) circa la comparazione tre le metodologie (%). Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Figura 39: Confronto degli impatti tra la sintesi convenzionale e quella alternativa nei due scenari (30% e 60%). Valori in MJ riferiti ad 1kg di acido crotonico prodotto.*

*Figura 40: Heatmap (CED) per la metodologia estrattiva con solvente, condizione di 'base'.*

*Figura 41: Heatmap (CED) per la metodologia estrattiva con solvente, condizione 'ottimale'.*

*Figura 42: Heatmap risultati analisi di sensibilità riferita al processo di termolisi (scenario 30% PHB)*

*Figura 43: Heatmap risultati analisi di sensibilità riferita al processo di termolisi (scenario 60% PHB)*

*Figura 44: Heatmap risultati analisi sensibilità relativo allo scenario di sintesi convenzionale dell'acido crotonico*

## Indice delle tabelle

*Tabella 1: Proprietà chimico-fisiche della crotonaldeide.*

*Tabella 2: Resa di recupero e composizione dei prodotti di pirolisi del PHB. Fonte: Farid N. F. S. M. et al. (2015)*

*Tabella 3: Caratteristiche chimico-fisiche substrato in input.*

*Tabella 4: Composizione del mix iniziale nazionale utilizzato per la produzione dell'energia elettrica immessa nel sistema elettrico italiano nel 2019.*

*Tabella 5: Specifiche tecniche relative ad una pompa per fluidi viscosi*

*Tabella 6: Bilanci di materia ed energia per lo scenario di estrazione (FU: 1kg PHB)*

*Tabella 7: Condizioni operative distillazione termolitica.*

*Tabella 8: Bilanci di materia ed energia per gli scenari alternativi analizzati (FU: 1kg acido crotonico).*

*Tabella 9: Impact Assessment del processo estrattivo con DMC. Valori riferiti alla condizione di 'base'. Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Tabella 10: Impact Assessment del processo estrattivo con DMC. Valori riferiti alla condizione di 'ottimale'. Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Tabella 11: Process contribution (GWP) processo estrazione con DMC (Cut-off: 3%). Valori riferiti alla condizione di 'base'. Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Tabella 12: Process contribution (GWP) processo estrazione con DMC (Cut-off: 3%). Valori riferiti alla condizione di 'ottimale'. Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Tabella 13: Risultati dell'Impact Assessment (CED), scenario termolisi PHB (30%). Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Tabella 14: Analisi di contributo del processo di termolisi, scenario PHB (30%). Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Tabella 15: Risultati dell'Impact Assessment (CED), scenario di termolisi PHB (60%). Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Tabella 16: Caratterizzazione inventario (GWP) per entrambi gli scenari considerati. Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Tabella 17: Risultati Impact Assessment (CED) per la comparazione tra la strategia estrattiva con solvente con quella di conversione termochimica in acido crotonico (scenario 30%). Valori riferiti alla FU: 1kg di slurry in input. Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Tabella 18: Risultati Impact Assessment (GWP) per la comparazione tra la strategia estrattiva con solvente con quella di conversione termochimica in acido crotonico (scenario 30%). Valori riferiti alla FU: 1kg di slurry in input. Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Tabella 19: Risultati Impact Assessment (CED) per la comparazione tra la strategia estrattiva con solvente con quella di conversione termochimica in acido crotonico (scenario 60%). Valori riferiti alla FU: 1kg di slurry in input. Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Tabella 20: Risultati Impact Assessment (GWP) per la comparazione tra la strategia estrattiva con solvente con quella di conversione termochimica in acido crotonico (scenario 60%). Valori riferiti alla FU: 1kg di slurry in input. Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Tabella 21: Risultati Impact Assessment (CED) processo di sintesi convenzionale. Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Tabella 22: Process contribution (GWP) relativo al processo di sintesi convenzionale (Cut-off: 5%). Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Tabella 23: Risultati Impact Assessment (CED) relativa la comparazione tra la metodologia convenzionale con la metodologia alternativa (scenario 60%). Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Tabella 24: Risultati Impact assessment (GWP) relativa la comparazione tra la metodologia convenzionale con la metodologia alternativa (scenario 60%). Cut-off: 3%; Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Tabella 25: Risultati Impact Assessment (CED) relativa la comparazione tra la metodologia di sintesi alternativa (scenario 30%) con la metodologia di sintesi convenzionale. Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Tabella 26: Risultati Impact assessment (GWP) relativa la comparazione tra la metodologia convenzionale con la metodologia alternativa (scenario 30%). Cut-off: 3%; Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Tabella 27: Analisi dei contributi per il processo estrattivo con solvente nella condizione di 'base' e 'ottimale'. Da SimaPro (9.1.0.11)*

*Tabella 28: Analisi contributo del processo di termolisi (30% PHB). Scenario 'di riferimento'*

*Tabella 29: Analisi contributo del processo di termolisi (60% PHB). Scenario 'di riferimento'*

*Tabella 30: Analisi di contributo relativo al processo di sintesi convenzionale dell'acido crotonico. Scenario di 'riferimento'*

## Ringraziamenti

*Giunti al termine dell'elaborato è doveroso enunciare i ringraziamenti. Innanzitutto ringrazio me stesso per aver portato al termine nel migliore dei modi questo percorso universitario, che mi ha formato sia dal punto di vista culturale sia dal punto di vista umano. I traguardi raggiunti non sarebbero stati possibili senza il costante supporto della mia famiglia e delle persone che hanno sempre creduto in me. Condivido e dedico perciò questa gioia ai miei genitori, a mio fratello, alla mia compagna di vita Antonella e a tutti i miei cari che in questi anni di lontananza da casa hanno saputo comunque farmi sentire la loro vicinanza. Infine, un sincero ringraziamento al prof. Ivano Vassura, al prof. Luca Ciacci e al prof. Cristian Torri che con professionalità e competenza mi hanno fornito le nozioni essenziali ed il supporto morale per raggiungere gli obiettivi della tesi. Altra risposta non posso darvi che "grazie", e ancora "grazie".*