

**UNIVERSITÀ DI BOLOGNA**

**SCUOLA DI SCIENZE**

**CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN ANALISI E GESTIONE DELL'AMBIENTE**

***Life Cycle Assessment* comparativa di processi di  
estrazione di poliidrossialcanoati da colture  
batteriche**

**TESI DI LAUREA IN SISTEMI DI GESTIONE AMBIENTALE, DI POLITICA ED  
ECONOMIA AMBIENTALE**

**Relatore**

Prof.ssa Serena Righi

**Presentata da**

Filippo Baioli

**Correlatore**

Prof. Carlo Stramigioli

Prof. Alessandro Tugnoli

III Sessione

Anno Accademico 2013/2014



# INDICE

|  |          |
|--|----------|
| <b>1. INTRODUZIONE .....</b>   | <b>1</b> |
| 1.1. Le bioplastiche .....   | 2        |
| 1.2. I poli(idrossialcanoati).....   | 6        |
| 1.3. Il poli(3-idrossibutirrato).....  | 8        |
| 1.3.1. Le proprietà del PHB .....  | 9        |
| 1.3.1.1. La biodegradabilità .....   | 11       |
| 1.3.2. La produzione .....   | 13       |
| 1.3.3. Gli utilizzi del PHB.....   | 16       |
| 1.3.4. I costi.....  | 18       |
| 1.4. I processi confrontati .....  | 22       |
| 1.4.1. CIRI EA - Dimetilcarbonato .....                                      | 22       |
| 1.4.2. U. S. 4324907 – Solventi alogenati .....                              | 24       |
| 1.5. La tossicità dei solventi .....   | 26       |
| 1.6. <i>Life Cycle Assessment (LCA)</i> – Valutazione del ciclo di vita..... | 28       |
| 1.6.1. Descrizione della metodologia.....                                    | 30       |
| 1.6.1.1. Definizione dell’obiettivo e del campo di applicazione .....        | 30       |
| 1.6.1.1.1. Obiettivi dello studio .....                                      | 31       |
| 1.6.1.1.2. Campo d’applicazione.....   | 31       |
| 1.6.1.2. Analisi d’inventario (LCI).....                                     | 32       |
| 1.6.1.2.1. Raccolta dati .....   | 32       |
| 1.6.1.2.2. Allocazione.....  | 33       |
| 1.6.1.2.3. Interpretazione dei risultati dell’analisi d’inventario .....     | 33       |
| 1.6.1.3. Valutazione degli impatti (LCIA).....                               | 33       |
| 1.6.1.3.1. Selezione e definizione delle categorie d’impatto.....            | 34       |
| 1.6.1.3.2. Classificazione .....   | 34       |
| 1.6.1.3.3. Caratterizzazione .....   | 34       |

|            |                                   |           |
|------------|-----------------------------------|-----------|
| 1.6.1.3.4. | Normalizzazione.....              | 35        |
| 1.6.1.3.5. | Ponderazione .....                | 35        |
| 1.6.1.4.   | Interpretazione .....             | 35        |
| <b>2.</b>  | <b>MATERIALI E METODI.....</b>    | <b>37</b> |
| 2.1.       | L'unità funzionale .....          | 37        |
| 2.2.       | Cut-off .....                     | 37        |
| 2.3.       | I confini del sistema .....       | 38        |
| 2.3.1.     | I processi selezionati .....      | 39        |
| 2.3.2.     | I processi modellati .....        | 39        |
| 2.3.2.1.   | Centrifuga .....                  | 40        |
| 2.3.2.2.   | Reattore batch .....              | 40        |
| 2.3.2.3.   | Air dryer .....                   | 41        |
| 2.3.2.4.   | Torcia.....                       | 44        |
| 2.3.2.5.   | Pervaporation.....                | 45        |
| 2.4.       | L'analisi d'inventario .....      | 46        |
| 2.4.1.     | Scenario 1 "Slurry – NoEta" ..... | 47        |
| 2.4.1.1.   | Centrifuga 1 .....                | 47        |
| 2.4.1.2.   | Reattore Batch .....              | 49        |
| 2.4.1.3.   | Centrifuga 2 .....                | 51        |
| 2.4.1.4.   | Air Dryer 1.....                  | 55        |
| 2.4.1.5.   | Torcia 1.....                     | 60        |
| 2.4.1.6.   | Air Dryer 2.....                  | 61        |
| 2.4.1.7.   | Torcia 2.....                     | 62        |
| 2.4.2.     | Scenario 2 "Dry – NoEta" .....    | 63        |
| 2.4.2.1.   | Centrifuga 1 .....                | 64        |
| 2.4.2.2.   | Air Dryer 1.....                  | 64        |
| 2.4.2.3.   | Reattore Batch .....              | 66        |

|           |                                   |    |
|-----------|-----------------------------------|----|
| 2.4.2.4.  | Centrifuga 2 .....                | 67 |
| 2.4.2.5.  | Air Dryer 2.....                  | 67 |
| 2.4.2.6.  | Torcia 1 .....                    | 68 |
| 2.4.2.7.  | Air Dryer 3.....                  | 69 |
| 2.4.2.8.  | Torcia 2.....                     | 70 |
| 2.4.3.    | Scenario 3 “Slurry – SiEta” ..... | 71 |
| 2.4.3.1.  | Centrifuga 1 .....                | 72 |
| 2.4.3.2.  | Reattore Batch 1 .....            | 73 |
| 2.4.3.3.  | Centrifuga 2 .....                | 73 |
| 2.4.3.4.  | Air Dryer 1.....                  | 74 |
| 2.4.3.5.  | Torcia 1 .....                    | 75 |
| 2.4.3.6.  | Reattore Batch 2 .....            | 76 |
| 2.4.3.7.  | Centrifuga 3 .....                | 79 |
| 2.4.3.8.  | Air Dryer 2.....                  | 80 |
| 2.4.3.9.  | Torcia 2.....                     | 87 |
| 2.4.3.10. | Pervaporation .....               | 88 |
| 2.4.3.11. | Torcia 3 .....                    | 90 |
| 2.4.4.    | Scenario 4 “Dry – SiEta” .....    | 91 |
| 2.4.4.1.  | Centrifuga 1 .....                | 91 |
| 2.4.4.2.  | Air Dryer 1.....                  | 92 |
| 2.4.4.3.  | Reattore Batch 1 .....            | 93 |
| 2.4.4.4.  | Centrifuga 2 .....                | 93 |
| 2.4.4.5.  | Air Dryer 2.....                  | 94 |
| 2.4.4.6.  | Torcia 1 .....                    | 95 |
| 2.4.4.7.  | Reattore Batch 2 .....            | 96 |
| 2.4.4.8.  | Centrifuga 3 .....                | 98 |
| 2.4.4.9.  | Air Dryer 3.....                  | 99 |

|           |                                  |     |
|-----------|----------------------------------|-----|
| 2.4.4.10. | Torcia 2 .....                   | 106 |
| 2.4.4.11. | Pervaporation .....              | 107 |
| 2.4.4.12. | Torcia 3 .....                   | 109 |
| 2.4.5.    | Scenario 5 “Cloroformio” .....   | 110 |
| 2.4.5.1.  | Centrifuga 1 .....               | 110 |
| 2.4.5.2.  | Air Dryer 1.....                 | 111 |
| 2.4.5.3.  | Reattore Batch 1 .....           | 112 |
| 2.4.5.4.  | Centrifuga 2 .....               | 113 |
| 2.4.5.5.  | Air Dryer 2.....                 | 116 |
| 2.4.5.6.  | Torcia 1.....                    | 122 |
| 2.4.5.7.  | Reattore Batch 2 .....           | 123 |
| 2.4.5.8.  | Centrifuga 3 .....               | 126 |
| 2.4.5.9.  | Air Dryer 3.....                 | 127 |
| 2.4.5.10. | Torcia 2 .....                   | 135 |
| 2.4.5.11. | Pervaporation .....              | 136 |
| 2.4.5.12. | Torcia 3 .....                   | 138 |
| 2.4.6.    | Scenario 6 “Diclorometano” ..... | 139 |
| 2.4.6.1.  | Centrifuga 1 .....               | 139 |
| 2.4.6.2.  | Air Dryer 1.....                 | 140 |
| 2.4.6.3.  | Reattore Batch 1 .....           | 141 |
| 2.4.6.4.  | Centrifuga 2 .....               | 142 |
| 2.4.6.5.  | Air Dryer 2.....                 | 145 |
| 2.4.6.6.  | Torcia 1.....                    | 151 |
| 2.4.6.7.  | Reattore Batch 2 .....           | 152 |
| 2.4.6.8.  | Centrifuga 3 .....               | 153 |
| 2.4.6.9.  | Air Dryer 3.....                 | 154 |
| 2.4.6.10. | Torcia 2 .....                   | 155 |

|           |   |            |
|-----------|---|------------|
| 2.4.6.11. | Pervaporation .....                                 | 156        |
| 2.4.6.12. | Torcia 3 .....                                      | 157        |
| 2.4.7.    | Scenario 7 “Dicloroetano” .....                     | 158        |
| 2.4.7.1.  | Centrifuga 1 .....                                  | 159        |
| 2.4.7.2.  | Air Dryer 1.....                                    | 160        |
| 2.4.7.3.  | Reattore Batch 1 .....                              | 160        |
| 2.4.7.4.  | Centrifuga 2 .....                                  | 161        |
| 2.4.7.5.  | Air Dryer 2.....                                    | 162        |
| 2.4.7.6.  | Torcia 2.....                                       | 163        |
| 2.4.7.7.  | Reattore Batch 2 .....                              | 164        |
| 2.4.7.8.  | Centrifuga 3 .....                                  | 165        |
| 2.4.7.9.  | Air Dryer 3.....                                    | 166        |
| 2.4.7.10. | Torcia 2 .....                                      | 167        |
| 2.4.7.11. | Pervaporation .....                                 | 168        |
| 2.4.7.12. | Torcia 3 .....                                      | 170        |
| 2.5.      | Il modello su GaBi 6 .....                          | 171        |
| <b>3.</b> | <b>RISULTATI E DISCUSSIONI.....</b>                 | <b>177</b> |
| 3.1.      | Ecotossicità per acque dolci .....                  | 178        |
| 3.2.      | Tossicità sull’uomo con effetti cancerogeni.....    | 182        |
| 3.3.      | Tossicità senza effetti cancerogeni sull’uomo ..... | 185        |
| 3.4.      | Global Warming.....                                 | 189        |
| 3.5.      | Formazione di ozono fotochimico.....                | 192        |
| 3.6.      | Consumo di blue water.....                          | 195        |
| 3.7.      | Discussione.....                                    | 199        |
| <b>4.</b> | <b>CONCLUSIONI.....</b>                             | <b>203</b> |
| <b>5.</b> | <b>ALLEGATI.....</b>                                | <b>205</b> |
| <b>6.</b> | <b>BIBLIOGRAFIA .....</b>                           | <b>211</b> |

|                                |            |
|--------------------------------|------------|
| <b>7. SITOGRAFIA.....</b>      | <b>221</b> |
| <b>8. RINGRAZIAMENTI .....</b> | <b>223</b> |

# 1. INTRODUZIONE

I materiali plastici trovano ampie applicazioni in ogni aspetto della vita e delle attività industriali. La maggior parte delle plastiche convenzionali non sono biodegradabili e il loro accumulo è una minaccia per il pianeta. I biopolimeri presentano vantaggi quali: la riduzione del consumo delle risorse fossili e la riduzione delle emissioni CO<sub>2</sub>, offrendo così un importante contributo allo sviluppo sostenibile.

Tra i biopolimeri più interessanti troviamo il poliidrossibutirrato (PHB), l'oggetto di questo studio, che è il più noto dei poliidrossialcanoati. Questo polimero biodegradabile mostra molte somiglianze con il polipropilene.

Questo lavoro di tesi consiste nell'applicazione della metodologia Life Cycle Assessment (LCA), coerente con la normativa ISO 14040, a processi di estrazione del PHB da colture batteriche. In essa sono valutate le prestazioni ambientali di 4 possibili processi alternativi, sviluppati dal CIRI EA, che utilizzano il dimetilcarbonato (DMC) e di 3 processi che utilizzano solventi alogenati (cloroformio, diclorometano, dicloroetano). Per quanto riguarda i processi che utilizzano come solvente di estrazione il DMC, due sono gli aspetti indagati e per i quali differiscono le alternative: la biomassa di partenza (secca o umida), e il metodo di separazione del polimero dal solvente (per evaporazione del DMC oppure per precipitazione). I dati primari di tutti gli scenari sono di laboratorio per cui è stato necessario realizzare un up scaling industriale di tutti i processi. L'up scaling industriale è stato realizzato in collaborazione con il Dipartimento di Ingegneria Civile Chimica Ambientale e dei Materiali.

La valutazione delle prestazioni ambientali è stata fatta rispetto a tutte le categorie d'impatto raccomandate dall'International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook della Commissione Europea, di queste solo alcune sono state analizzate nel dettaglio: ecotossicità per acque dolci, tossicità sull'uomo con effetti cancerogeni, tossicità sull'uomo con effetti non cancerogeni, riscaldamento globale, formazione di ozono fotochimico e consumo di acque dolci.

Tutti i risultati mostrano un andamento simile, in cui gli impatti dei processi che utilizzano DMC sono inferiori a quelli dei solventi alogenati. Fra i processi che impiegano DMC, l'alternativa più interessante dal punto di vista ambientale appare quella che impiega biomassa di partenza secca e raccolta del PHB per precipitazione.

## 1.1. LE BIOPLASTICHE

Con i progressi della tecnologia e l'aumento della popolazione mondiale, i materiali plastici hanno trovato ampie applicazioni in ogni aspetto della vita e delle attività industriali. Tuttavia, la maggior parte delle plastiche convenzionali come polietilene (PE), polipropilene (PP), polistirene (PS), polivinilcloruro (PVC) e di polietilentereftalato (PET), non sono biodegradabili e il loro crescente accumulo nell'ambiente è una minaccia per il pianeta (Tokiwa *et al.*, 2009).

I biopolimeri offrono un duplice vantaggio, ovvero la riduzione del consumo delle risorse fossili e la riduzione delle emissioni CO<sub>2</sub>, offrendo così un importante contributo allo sviluppo sostenibile (Bugnicourt *et al.*, 2014). Il mondo delle bio-plastiche è assai variegato. Le bio-plastiche comprendono le plastiche biodegradabili, che possono anche essere di origine fossile come il policaprolattone (PCL) e polibutilene succinato (PBS), e le plastiche a base biologica prodotte da biomassa o fonti rinnovabili come il poliidrossibutirrato (PHB), acido polilattico (PLA) e le plastiche a base di amido. Inoltre materiali come il polietilene (PE) e Nylon 11 (NY11) possono essere prodotti da fonti rinnovabili e quindi considerate bioplastiche ma non sono biodegradabili. L'Acetilcellulosa (AcC) può essere biodegradabile o non biodegradabile, a seconda del grado di acetilazione. AcC con un basso grado di acetilazione può essere degradata, mentre quella con elevati rapporti di sostituzione non è biodegradabile (Tokiwa *et al.*, 2009).

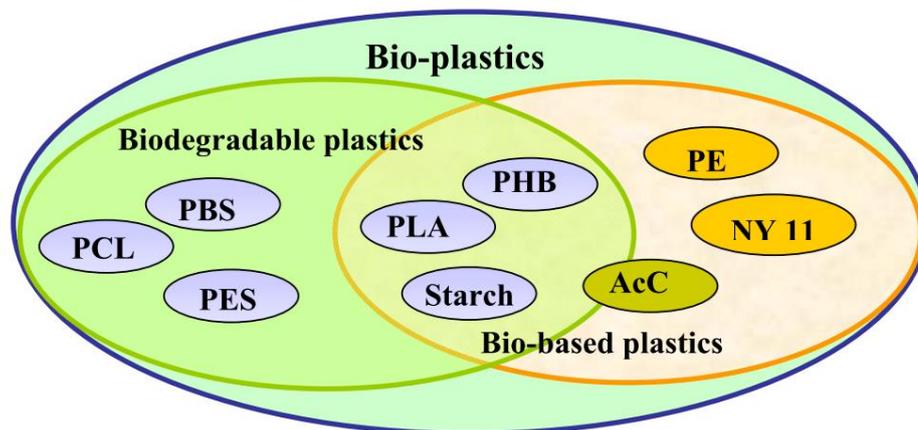
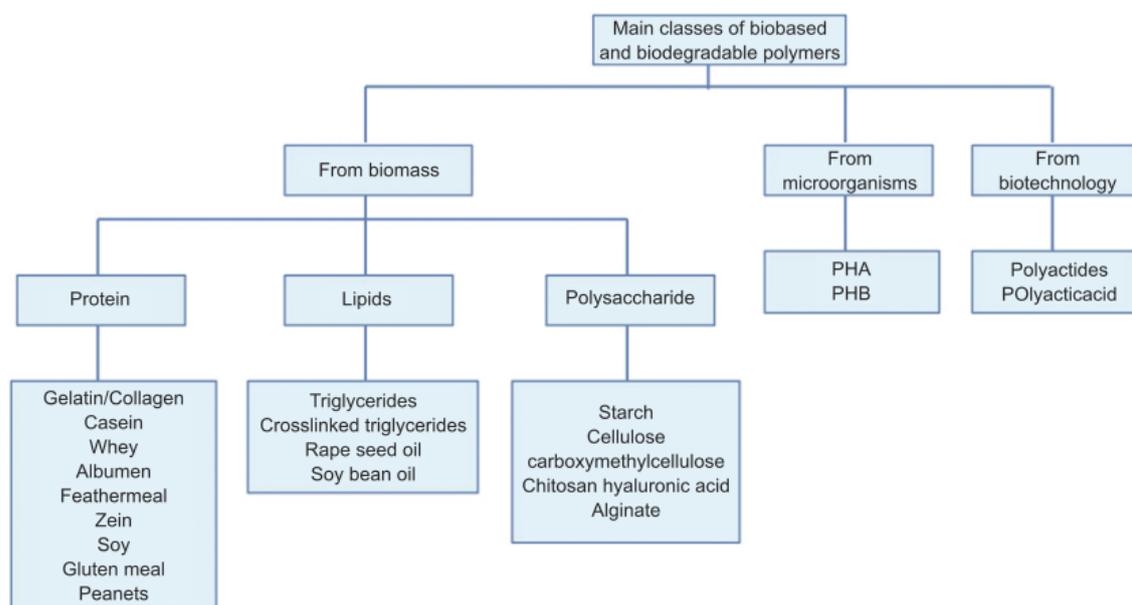


Figura 1 – Le bio-plastiche comprendono le plastiche biodegradabili e le plastiche a base biologica (Tokiwa *et al.*, 2009)

Negli ultimi anni sempre più biopolimeri sono stati studiati rivelando una vasta gamma di possibili fonti da cui possono essere ottenuti e un numero crescente di applicazioni che la bio-plastica prodotta può compiere. Le possibili fonti vanno dalle diverse tipologie di biomassa (Figura 2), comprendenti le proteine (da fonti animali e vegetali che stanno

guadagnando interesse grazie alla loro elevata funzionalità e eccellenti proprietà), lipidi e polisaccaridi (biopolimeri a base di amido e cellulosa) (Bugnicourt *et al.*, 2013).



**Figura 2 - Le classi di polimeri che sono provenienti da fonti rinnovabili e biodegradabili (quindi non sono comprese le plastiche biodegradabili da risorse petrolchimiche e le non biodegradabili in parte o completamente di origine biologica) (Bugnicourt *et al.*, 2013)**

Altri polimeri a base biologica sono ottenuti da monomeri bio-derivati, ad esempio, dal mais, e vengono poi polimerizzati attraverso percorsi standard. Questo è il caso per biopolimeri come acido polilattico (PLA), il polietilene tereftalato (PET) o polietilene (PE); al contrario i poliidrossialcanoati (PHA) sono polimeri biogenici che possono essere naturalmente accumulati in colture microbiche (Bugnicourt *et al.*, 2014).

Un'altra categoria di biomasse utilizzabili per ottenere bioplastiche sono le alghe. Esse potrebbero essere un'eccellente alternativa per la produzione della plastica a causa dei loro numerosi vantaggi quali l'elevata resa e la capacità di crescere in una vasta gamma di ambienti. I biopolimeri da alghe sarebbero principalmente sottoprodotti della produzione di biocarburanti. Inoltre l'uso di alghe apre la possibilità di utilizzare carbonio, neutralizzando le emissioni dei gas serra delle fabbriche. Gli studi di plastiche a base di alghe sono recenti rispetto ai tradizionali metodi di utilizzo di materie prime, come l'amido di mais e patate, nella produzione di polimeri e formulazioni di plastica (Bugnicourt *et al.*, 2014).

Le plastiche biodegradabili sono viste da molti come una soluzione promettente per la riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> e la riduzione del consumo delle risorse fossili perché

sono rispettose dell'ambiente. Esse possono essere derivate da materie prime rinnovabili, riducendo così le emissioni di gas a effetto serra. Per esempio, poliidrossialcanoati (PHA) e acido lattico (materie prime per PLA) possono essere prodotti mediante processi biotecnologici fermentativi che utilizzano prodotti agricoli e microrganismi (Tokiwa *et al.*, 2007; Tokiwa *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 1997). Le plastiche biodegradabili offrono numerosi vantaggi quali la riduzione di accumulo delle materie plastiche ingombranti nell'ambiente e la riduzione del costo di gestione dei rifiuti. Inoltre, le plastiche biodegradabili possono essere riciclate come metaboliti utili (monomeri e oligomeri) da microrganismi ed enzimi. Anche alcune plastiche derivanti dal petrolio possono essere degradate attraverso processi biologici. Un tipico esempio può essere visto nel caso di alcuni poliesteri alifatici come PCL e PBS che possono essere degradati con enzimi e microrganismi (Tokiwa *et al.*, 1976; Tokiwa *et al.*, 1977a; Tokiwa *et al.*, 1977b). Gli studi hanno anche mostrato che il policarbonati (in particolare quelli alifatici) possiedono un certo grado di biodegradabilità (Tokiwa, 2002).

La degradazione enzimatica di materie plastiche mediante idrolisi è un processo in cui l'enzima si lega al substrato polimerico poi catalizza una scissione idrolitica. I polimeri sono degradati a oligomeri, dimeri e monomeri a basso peso molecolare e infine mineralizzati a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (Tokiwa *et al.*, 2009).

La maggior parte dei ceppi che sono in grado di degradare PHB appartengono a diversi taxa come i batteri Gram-positivi e Gram-negativi, *Streptomyces*; inoltre anche alcuni funghi presentano la capacità di degradare il PHB (Mergaert *et al.*, 1996).

Sono stati individuati 39 ceppi batterici delle classi *Firmicutes* e *Proteobacteria* che possono che degradano PHB, PCL e PBS, ma non PLA (Suyama *et al.*, 1998). Solo pochi microrganismi degradano PLA sono stati isolati e identificati. Infatti uno studio di popolazione di microrganismi polimero-degradanti alifatici su diversi polimeri, mostra che le popolazioni di batteri formatesi per la degradazione del PHB e del PCL siano maggiori rispetto a quelle del PBS e del PLA (Nishida *et al.*, 1993; Pranamuda *et al.*, 1997).

Le proprietà chimiche e fisiche di materie plastiche influenzano i meccanismi di biodegradazione (Figura 3). Le condizioni della superficie (superficie esposta, idrofila, e proprietà idrofobe), la struttura chimica, il peso molecolare, la temperatura di transizione vetrosa, la temperatura di fusione, il modulo di elasticità, la cristallinità di polimeri svolgono un ruolo importante nei processi di biodegradazione (Tokiwa *et al.*, 2009).

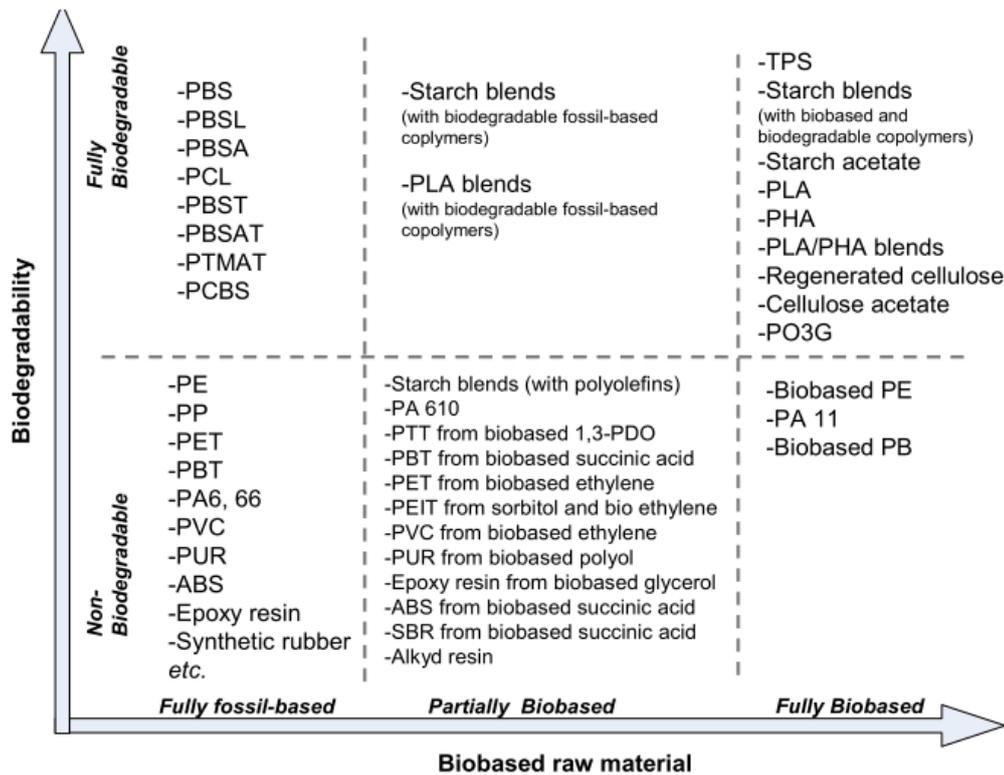


Figura 3 - Materie plastiche a base biologica e la loro biodegradabilità (Shen *et al.*, 2009)

Il peso molecolare è importante per la biodegradabilità perché determina molte proprietà fisiche del polimero; aumentando il peso molecolare del polimero diminuisce la sua degradabilità (Tokiwa *et al.*, 1978). Inoltre, la morfologia dei polimeri influenza notevolmente i loro tassi di biodegradazione. Anche il grado di cristallinità è un fattore che influenza la biodegradabilità, poiché gli enzimi attaccano principalmente i domini amorfi di un polimero; le molecole della regione amorfa sono poco compresse, e quindi sono più suscettibili di degradazione, invece la parte cristallina dei polimeri è più resistente (Iwata *et al.*, 1998; Tsuji *et al.*, 2001). Come mostrato in Figura 4, la temperatura di fusione ( $T_m$ ) di poliesteri ha un forte effetto sulla degradazione enzimatica dei polimeri. Più alta è la  $T_m$ , minore è la biodegradazione del polimero (Tokiwa *et al.*, 1978; Tokiwa *et al.*, 1979; Tokiwa *et al.*, 1981).

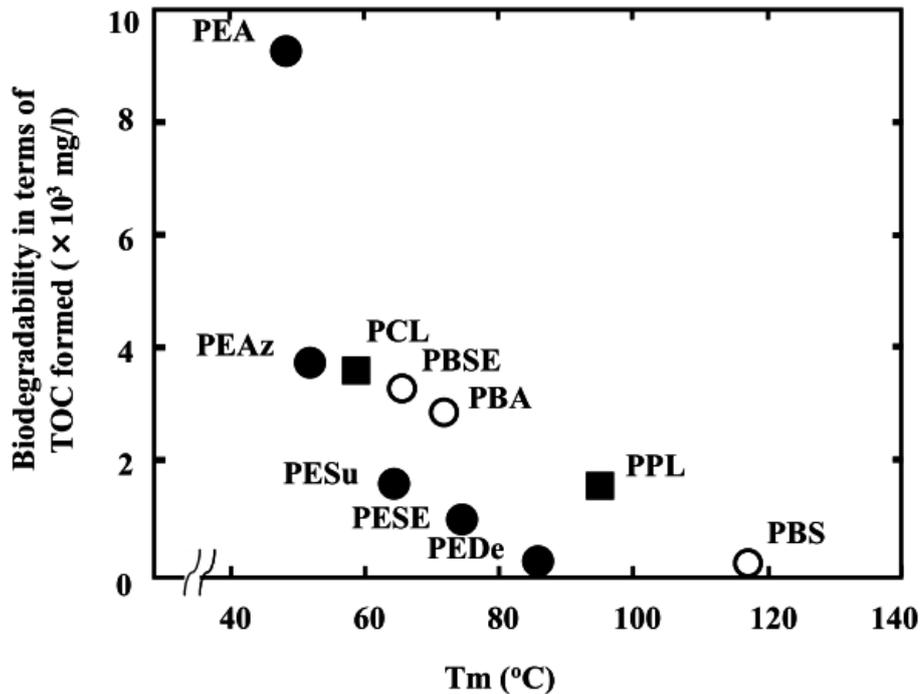


Figura 4 - Relazione tra temperatura di fusione (T<sub>m</sub>) e biodegradabilità di alcuni poliesteri di *R. arrhizus* lipasi (Tokiwa *et al.*, 2009)

PEA: poli (etilene adipato); PESu: poli (etilene suberato); PEAz: poli (etilene azelato); PESE: poli (etilene sebacato); PEDe: poli (etilene decametilato); PBS: poli (butilene succinato); PBA: poli (butilene adipato); PBSE: poli (butilene sebacato); PCL: policaprolattone; PPL poli propiolattone.

## 1.2. I POLI(IDROSSIALCANOATI)

In Polidrossialcanoati (PHAs) (Figura 5), in cui è compreso anche il PHB, sono poliesteri alifatici (Abe *et al.*, 1999). I PHA vengono sintetizzati da una gran varietà di batteri (almeno 75 generi diversi) gram-positivi e gram-negativi (Reddy *et al.*, 2003) attraverso la fermentazione batterica, metabolizzando substrati di carbonio in granuli di PHA (Jacquel *et al.*, 2008). I granuli hanno un diametro tipico di 0,2 a 0,7  $\mu\text{m}$  e sono costituiti per il 97,7% da PHA, 1,8% da proteine e 0,5% da lipidi (Gorenflo *et al.*, 1999; Solaiman *et al.*, 2006) ; essi vengono accumulati come granuli all'interno del citoplasma delle cellule con lo scopo di svolgere la funzione di riserva di energia (Asrar *et al.*, 2001).

Il poliidrossibutirrato, come il suo copolimero idrossivalerato, è un polimero altamente biodegradabile (Varela, 2001).

I PHA vengono accumulati a livello intracellulare come riserva di carbonio e di energia (Lee, 1995) e in particolari condizioni di coltura possono raggiungere il 90% del peso secco cellulare (Reddy *et al.*, 2003).

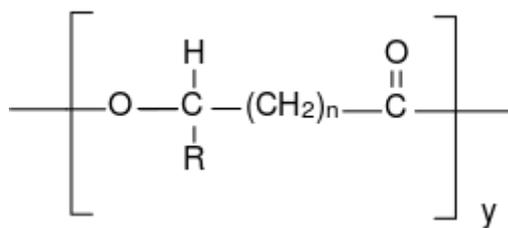


Figura 5 - Struttura chimica dei PHA (Valera, 2001)

Il gruppo laterale R (Figura 5) è un alchile con C = 1÷13, che può essere lineare o ramificato, saturo o insaturo, con sostituenti aromatici o alogenati. Solitamente si distinguono in poliidrossialcanoati a catena laterale corta (R = CH<sub>3</sub> ; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) e a catena laterale media (R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> ÷ C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>) (Varela 2001); e hanno una massa molecolare che varia nell'intervallo 50.000-1.000.000 Da (Reddy *et al.*, 2003).

I PHA, in base al numero di atomi di carbonio dei loro elementi costitutivi, sono divisi in tre gruppi:

- PHA a catena corta (scl): 3-5 atomi di carbonio;
- PHA a catena media (mcl): 6-14 atomi di carbonio;
- PHA a catena lunga (lcl): più di 15 atomi di carbonio (fino ad oggi sono stati descritti solo *in vitro*; ancora non sono stati ancora individuati lcl-PHA naturali) (Koller *et al.*, 2010).

In Tabella 1 sono elencati i principali poliidrossialcanoati prodotti in natura con la relativa descrizione della struttura chimica.

Tabella 1 - Struttura chimica dei principali poliidrossialcanoati prodotti in natura (n =numero di CH<sub>2</sub> nella catena lineare (Varela, 2001)

| R                                | n=1                         | n=2                       | n=3                      | n=4                         |
|----------------------------------|-----------------------------|---------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| R=H                              | poli (3-idrossipropionato)  | poli (4-idrossibutirrato) | poli (5-idrossivalerato) |                             |
| R=CH <sub>3</sub>                | poli (3-idrossibutirrato)   | poli (4-idrossivalerato)  | poli (5-idrossiesanoato) |                             |
| R=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | poli (3-idrossivalerato)    |                           |                          |                             |
| R=C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | poli (3-idrossiesanoato)    |                           |                          |                             |
| R=C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | poli (3-idrossiottanoato)   |                           |                          |                             |
| R=C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |                             |                           |                          | poli (6-idrossidodecanoato) |
| R=C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> | poli (3-idrossidodecanoato) |                           |                          |                             |

I PHA a catena media (mcl-PHA), costituiscono elastomeri con bassi punti di fusione, basse temperature di transizione vetrosa e bassa cristallinità in confronto con scl-PHA. A seconda della composizione esatta, mcl-PHA spesso hanno la consistenza e la struttura delle resine o del lattice e non assomigliano scl-PHA plastificato. Nel caso dei mcl-PHA che ospitano gruppi insaturi altamente reattivi, è prevista la possibilità di una

modificazione post-sintetico con metodi enzimatici e chimici. Questo apre nuove strade nel campo dei biomateriali (Koller *et al.*, 2010).

La composizione dei poliidrossialcanoati varia in funzione del tipo di batterio da cui sono sintetizzati e dal mezzo di coltura (Varela, 2001). Sono state individuate più di 100 diverse unità monomeriche come costituenti dei PHA creando la possibilità per la produzione di diversi tipi di polimeri biodegradabili con una vasta gamma di proprietà (Reddy *et al.*, 2003), si va da polimeri tipicamente termoplastici, come il poliidrossibutirrato, a gomme come il poliidrossiottanoato (Varela, 2001).

Una forte limitazione dell'uso dei PHA deriva dal loro costo elevato (Srubar III *et al.*, 2012), rappresentando di conseguenza solo il 2% delle bio-plastiche disponibili sul mercato. Infatti il loro costo è di circa 5÷6 €/kg contro 1 €/kg delle plastiche petrolchimiche più usuali (Jacquel *et al.*, 2008).

I poliidrossialcanoati (PHA) sono possibili sostituti interessanti delle plastiche petrolchimiche convenzionali per via delle loro proprietà materiali simili a vari termoplastici ed elastomeri e biodegradabilità (Choi *et al.*, 1997) anche se il loro prezzo elevato rispetto plastiche convenzionali ne ha limitato l'uso (Lee, 1995).

### 1.3. IL POLI(3-IDROSSIBUTIRRATO)

Il poli(3-idrossibutirrato) (Figura 6 e Figura 7), oppure poliidrossibutirrato o PHB, è il più noto dei poliidrossialcanoati (PHA) (Lee *et al.*, 1999) a basso peso molecolare (Reddy *et al.*, 2003).

Questo polimero, come gli altri PHA, viene accumulato a livello intracellulare da numerosi microorganismi con la funzione di riserva di energia (Asenjo *et al.*, 1986), di solito quando un elemento nutritivo essenziale come azoto, fosforo, ossigeno, zolfo, o potassio è limitato in presenza di fonte di carbonio in eccesso (Lee *et al.*, 1999).

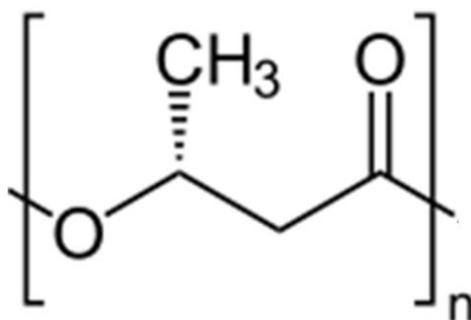


Figura 6 - Struttura chimica del poliidrossibutirrato (Koller *et al.*, 2010)



**Figura 7 - PHB prodotto ed estratto dai laboratori del CIRI EA (Samorì *et al.*, 2014)**

Il poliidrossibutirrato (PHB) è un polimero termoplastico, isotattico, ad elevata cristallinità, con una massa molecolare compresa tra circa  $1 \cdot 10^4$  a  $3 \cdot 10^6$  g/mol (Sudesh *et al.*, 2000) e polidispersità espressa come  $M_w/M_n \cong 1,8$  (Varela, 2001); la densità varia a seconda che sia cristallino o amorfo, rispettivamente da 1,26 a 1,18 g/cm<sup>3</sup> (Sudesh *et al.*, 2000). Poli(3-idrossibutirrato) (PHB), è altamente cristallino, fragile e suscettibile alla degradazione termica, e questo limita notevolmente le sue applicazioni (Avella *et al.*, 2000).

Il PHB è un materiale termoplastico (Varela, 2001) con proprietà simili a quelle del polipropilene (Choi *et al.*, 1997), per questo motivo sembrerebbe essere un buon materiale plastico biodegradabile e/o biocompatibile che può essere prodotto da materie prime rinnovabili (Lee *et al.*, 1999).

### **1.3.1. LE PROPRIETÀ DEL PHB**

Ci sono molte somiglianze, ma anche importanti differenze nelle proprietà del PHB e poli (3HB-co-3HV) e il polipropilene (PP) dall'altro.

Il PHB presenta buone proprietà termoplastiche paragonabili ai polimeri petrolchimici (Holmes, 1998), come ad esempio polipropilene (Kusaka *et al.*, 1998), come la temperatura di fusione ( $175 \div 180$  °C) (Lee, 1995), la temperatura di transizione vetrosa (Tg) del PHB e dei suoi copolimeri varia tipicamente da -15 fino a 9°C (Gogolewski *et al.*, 1993). La viscosità di MFI: 30-40 g/10 min (Bugnicourt *et al.*, 2014). il modulo di Young (3,5 GPa) (Lee, 1995) e la resistenza alla trazione ( $30 \div 35$  MPa). Tuttavia, il PHB ha due principali inconvenienti che ne limita l'uso, ha la temperatura di degradazione molto vicina al punto di fusione (Jacquel *et al.*, 2007); inoltre è un materiale rigido e fragile, l'allungamento a rottura è molto diversa tra PHB (5 %) e PP (400 %) (Bugnicourt *et al.*, 2014).

PHB è altamente cristallino (60-70% cristallinità), la velocità di cristallizzazione è elevata tra 80 e 100 °C, ma lenta al di sotto di 60 °C o superiore ai 130 °C in modo che il materiale amorfo rimanga appiccicoso per ore (Bugnicourt *et al.*, 2014). L'elevata cristallinità conferisce al PHB un'eccellente resistenza ai solventi, la resistenza a grassi e oli varia discreta a buona, ha una buona resistenza UV, ma scarsa resistenza agli acidi e basi (Shen *et al.*, 2009).

Le proprietà del PHB e di altri polimeri sono riassunti in Tabella 2.

**Tabella 2 - Proprietà meccaniche e chimiche del PHB, PHB/V20%, PP, PST, PET, LDPE (Bugnicourt *et al.*, 2014; Kusaka *et al.*, 1998; Lee, 1996; Jacquet *et al.*, 2007; Ojumu *et al.*, 2004; Poirier *et al.*, 1995)**

| PROPRIETA'   | PHB            | PHB/V          | PP             | PST | PET  | LDPE |
|--|----------------|----------------|----------------|-----|------|------|
| Densità (kg/l)   | 1,25           | 1,20           | 0,905          | -   | -    | -    |
| Temperatura di transizione vetrosa, Tg (°C)                            | 2-10           | -13-8          | -10            | -   | -    | -30  |
| Temperatura di fusione, Tm (°C)  | 171-182        | 75-172         | 170-176        | 110 | 262  | 130  |
| Temperatura superiore di impiego (°C)                                  | 130            | 99             | 135            | -   | -    | -    |
| Grado di cristallinità (%)   | 40-80          | 55-70          | 70             | -   | -    | -    |
| Modulo di Young (GPa)  | 1-3,5          | 0,7-2,9        | 1,7            | 3,1 | 2,2  | 0,2  |
| Resistenza a trazione (MPa)  | 15-40          | 20-32          | 34,5-38        | 50  | 56   | 10   |
| Resistenza a flessione (GPa)   | 3,5            | 1              | -              | -   | -    | -    |
| Allungamento alla rottura (%)  | 1-15           | 8-1200         | 40-400         | -   | 7300 | 620  |
| Biodegradabile   | Si             | Si             | No             | -   | -    | -    |
| Resistenza all'urto Izod-n. (J/m)                                      | 50-60          | 200-300        | 45-100         | 21  | 3400 | -    |
| Costante dielettrica a 1 MHz   | 3              | 3              | -              | -   | -    | -    |
| Resistività (ohm cm)   | $\geq 10^{16}$ | $\geq 10^{16}$ | $\geq 10^{16}$ | -   | -    | -    |
| Water vapour transmission rate (g mm/m <sup>2</sup> day)               | 2,36           | -              | -              | -   | -    | -    |
| O <sub>2</sub> -permeability (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> kPa day) | 0,4            | -              | 17             | -   | -    | -    |
| Resistenza chimica agli acidi  | Scarsa         | Scarsa         | Ottima         | -   | -    | -    |
| Resistenza chimica agli alcali   | Scarsa         | Scarsa         | Ottima         | -   | -    | -    |
| Resistenza chimica agli alcoli   | Discreta       | Discreta       | Ottima         | -   | -    | -    |
| Resistenza chimica agli oli e grassi                                   | Buona          | Buona          | Discreta/Buona | -   | -    | -    |
| Resistenza chimica agli UV   | Buona          | Buona          | Scarsa         | -   | -    | -    |

La permeabilità all'ossigeno è molto bassa (Tabella 3) rendendo il PHB un materiale adatto al confezionamento di prodotti sensibili all'ossigeno (Shen *et al.*, 2009). Inoltre è un polimero molto resistente all'idrolisi (Varela, 2001) differenziandosi dalla maggior parte delle altre materie plastiche a base biologica attualmente disponibili che sono o umidità sensibili o solubile in acqua (Shen *et al.*, 2009). Questo rende il materiale di interesse speciale per applicazioni nel settore del packaging alimentare, in cui gli imballaggi, una volta diventati rifiuti, possono essere compostati dopo l'uso (Koller *et al.*, 2010).

**Tabella 3 - Proprietà barriera (acqua e ossigeno) di PHA e altri polimeri (Bugnicourt *et al.*, 2014).**

| <b>Permeabilità</b> | <b>PHA</b> | <b>LDPE</b> | <b>HDPE</b> | <b>PET</b> | <b>Nylon</b> |
|---------------------|------------|-------------|-------------|------------|--------------|
| Acqua               | 5÷19       | 1,2         | 0,5         | 1,3        | 25           |
| Ossigeno            | 23÷29      | 250÷840     | 30÷250      | 5          | 3            |

WVTR in g-mil (100 cm<sup>2</sup> -day) at 38°C, 90% RH

O<sub>2</sub> in cc-mil (100 cm<sup>2</sup> -day) at 25°C 0% RH

Numerosi studi dimostrano che è possibile migliorare le caratteristiche tecniche del PHB. Per semplificare la lavorabilità e minimizzare la degradazione termica, PHB commerciale viene spesso utilizzato come copolimero o miscelato con una miscela di sostanze quali agenti nucleanti, plastificanti, lubrificanti, antiossidanti, fotostabilizzanti, e altri polimeri miscibile (El-Hadi *et al.*, 2002). Inoltre, plastificanti e lubrificanti come dibutilftalato e trietilcitrate sono stati utilizzati per migliorare il moto molecolare nella massa fusa, abbassare la temperatura di transizione vetrosa, ridurre il degrado termico (Choi *et al.*, 2004). Le proprietà dei PHB possono essere migliorate attraverso la produzione di copolimeri contenenti unità di PHB e unità 3-hydroxyalkanoates, come il poli(3-idrossibutirrato-co-idrossivalerato) (PHBV) (Ahmed *et al.*, 2010) oppure il poli(3-idrossibutirrato-co-3-hydroxyhexanoate) (Qiu *et al.*, 2005).

Un altro modo comune per ridurre le temperature di fusione e migliorare la lavorabilità del PHB è attraverso copolimerizzazione. Poli(3-idrossibutirrato)-co-poli(3-idrossivalerato) (PHBV) è stato prodotto per via sintetica con idrossivalerato (HV) e per via biologica (biosintesi microbica) attraverso modificazione delle materie prime a base di carbonio. L'incorporazione di 5-22% HV ha dimostrato di aumentare la flessibilità, lavorabilità, e stabilità termica del PHB (Scandola *et al.*, 1989).

Anche l'aggiunta di agenti plastificanti come il laprol (Savenkova *et al.*, 2000), il glicerolo e il polietilenglicole (PEG), sono un'alternativa al miglioramento delle proprietà meccaniche e termiche del PHB (Bugnicourt *et al.*, 2014).

### **1.3.1.1. LA BIODEGRADABILITÀ**

Il poliidrossibutirrato può essere biodegradato sia in ambienti aerobici e sia in quelli anaerobici, senza formare alcun prodotto tossico (Tokiwa *at al.*, 2009). La biodegradazione di PHA sotto condizioni aerobiche porta alla formazione di anidride carbonica e acqua, mentre in condizioni anaerobiche i prodotti di degradazione sono anidride carbonica e metano (Brandl *et al.*, 1990).

Parecchi microrganismi (batteri, funghi) presenti nel terreno, negli scarichi urbani e industriali, negli estuari dei fiumi, possono degradare il poliidrossibutirrato e i suoi copolimeri (Varela, 2001). I microrganismi secernono enzimi per degradare il polimero nei suoi elementi costitutivi, gli idrossiacidi, i quali a loro volta vengono utilizzati dai microrganismi stessi come fonte di carbonio per la crescita. L'enzima principale per la degradazione del PHB è il PHB depolimerasi (Reddy *et al.*, 2003).

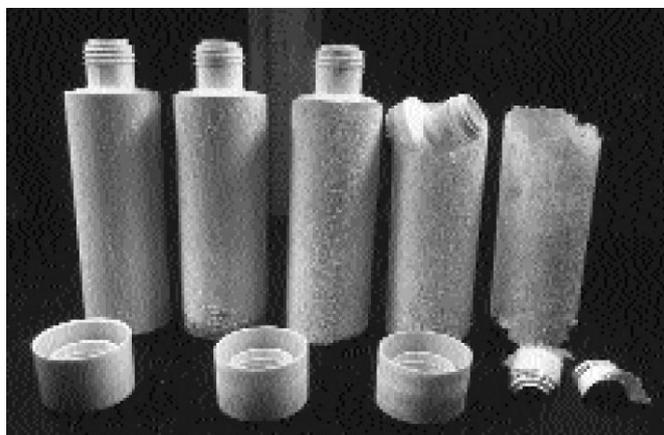
La biodegradazione dipende da una serie di fattori come l'attività microbica, l'umidità, la temperatura, il pH dell'ambiente, la superficie esposta, la composizione polimerica, la natura di monomeri e la cristallinità (Boopathy, 2000; Lee, 1996).

La Tabella 4 mostra i risultati sulla biodegradabilità del PHB in ambienti diversi (aerobici e anaerobici) e con metodologie diverse.

**Tabella 4 – Biodegradabilità di omo e copolimeri; \*su provini di 1 mm; \*\* su pellicole sottili (Varela, 2001)**

| <b>Indice di biodegradabilità</b>         |                          | <b>Tempo richiesto</b> |
|---|--------------------------|------------------------|
| 100% perdita di peso*                     | Scarichi anaerobici      | 40 ÷ 45 giorni         |
|   | scarichi aerobici        | ≈1 anno                |
|   | suolo (interramento)     | ≈1,5 anni              |
| 80% perdita di peso**                     | compostaggio controllato | 100 giorni             |
| 80% perdita di peso**                     | interramento             | 280 giorni             |
| Sviluppo CO <sub>2</sub> anaerobico (80%) |                          | 30 giorni              |

La Figura 8 evidenzia lo stato di bottiglie soffiate di copolimero idrossibutirrato/idrossivalerato dopo tempi diversi di esposizione a liquidi di scarico urbano in condizione aerobica (Jendrossek, 2001).



**Figura 8 - Bottiglie soffiate di poliidrossibutirrato dopo esposizione di 0, 2, 4, 6, 8 settimane (Jendrossek, 2001).**

I PHA hanno una biodegradabilità molto elevata, vengono degradati nell'arco di 0,5-2 anni, in confronto ad altri materiali come le plastiche a base di amido (1-5 anni), i PCL (5-10 anni) e il PET, il PVC e il PP (oltre 1000 anni). Una delle soluzioni più promettenti per il riciclaggio di plastiche biodegradabili è il compostaggio ad alta temperatura (Tokiwa *et al.*, 1992). I PHA sono compostabili in un ampio intervallo di temperature: anche a un massimo di circa 60 ° C con livelli di umidità del 55%. In sette settimane viene degradato l'85% del PHA (Brandl *et al.*, 1990). Inoltre i PHA sono in grado di essere degradati in ambienti acquatici entro circa 250 giorni, anche a temperature non superiori a 6 °C (Johnstone, 1990).

### 1.3.2. LA PRODUZIONE

Polidrossialcanoati (PHA) sono poliesteri prodotti da procarioti partendo da numerose sostanze organiche come carboidrati, lipidi, alcoli o acidi organici in condizioni di crescita sfavorevoli a causa di apporto nutritivo squilibrato. Il PHB è prodotto da microrganismi (come *Ralstonia eutrophus* o *Bacillus megaterium*) in risposta a condizioni di stress fisiologico e può essere prodotto mediante coltura pura o coltura mista dei batteri (Laycock *et al.*, 2013). In generale, l'accumulo di PHA è favorito da un'adeguata disponibilità di un'adatta fonte di carbonio adatta e in condizione di limitazione di azoto, fosfato o ossigeno disciolto o zolfo e alcuni microcomponenti come, potassio, stagno, ferro e magnesio (Repaske *et al.*, 1976). Le cellule microbiche producono i PHA come materiale di riserva di carbonio e di energia, inoltre svolgono un ruolo importante come carbonio endogeno e fonte di energia per la formazione di spore (*Bacillus sp.*) e cisti (*Azotobacter sp.*) (Kim *et al.*, 2001). I substrati di coltivazione sono molteplici, quali: fonti rinnovabili (saccarosio, amido, cellulosa, trigliceridi, emicellulosa), sotto-prodotti (melassa, siero di latte, glicerolo, crusca di riso), acidi organici (acido propionico, acido 4-idrossibutirrico), risorse fossili (ad esempio, metano, olio minerale, lignite, carbone fossile) e rifiuti (acque reflue, olio di palma e fanghi attivi) (Le Meur *et al.*, 2012).

I PHA sono sintetizzati da più di 250 diversi microrganismi sintetizzare PHA, solo alcuni di questi, come *Alcaligenes eutrophus* (Kim *et al.* 1994), *Alcaligenes latus*, *Azotobacter vinelandii* (Page *et al.*, 1989), *Methylothermus* (Kim *et al.*, 1996), *Pseudomonas oleovorans* (Brandl *et al.*, 1990) ed *Escherichia coli* sono adatti per la produzione di PHA ad elevata concentrazione ad alta produttività (Choi *et al.*, 1997).

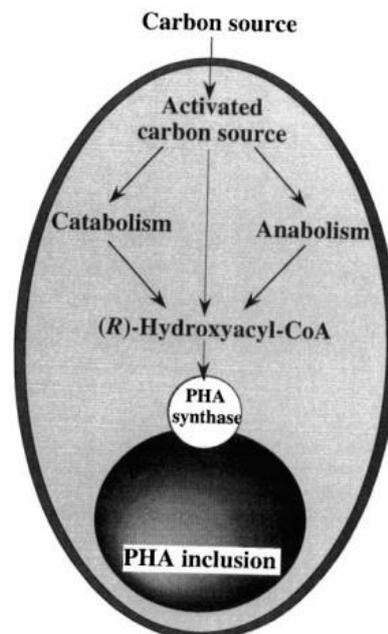
I PHA vengono prodotti e accumulati come granuli che hanno un diametro tipico di 0,2 a 0,7 µm e sono costituiti per il 97,7% da PHA, 1,8% da proteine e 0,5% da lipidi

(Gorenflo *et al.*, 1999; Solaiman *et al.*, 2006). Le proteine e i lipidi formano uno strato di membrana che circonda la regione del core e stabilizza la zona di transizione tra la regione del core idrofobico e i dintorni idrofili (Cornibert *et al.*, 1975). Decenni fa si riteneva che il core dei granuli fosse quasi cristallino, spiegando in tal modo il carattere fragile del PHB. Analisi di diffrazione ai raggi X confermarono questa teoria. Successivamente è stato dimostrato, mediante spettroscopia  $^{13}\text{C}$  NMR, che la maggior parte del PHB e poli(3HB-co-3HV) in cellule intatte non è cristallina, ma uno stato amorfo mobile (Barnard *et al.*, 1988).

La tecnica di coltivazione è la seguente: le cellule vengono prima coltivate senza limitazione di nutrienti e successivamente viene applicata la limitazione dei nutrienti per avviare la sintesi PHA. La scelta di limitazione dei nutrienti e il tempo dell'applicazione della limitazione possono influenzare significativamente la produzione del polimero (Choi *et al.*, 1997).

La quantità di PHA accumulato aumenta con l'aumento del rapporto carbonio/azoto, i batteri accumulano i PHA quando manca la gamma completa di sostanze nutritive necessarie per la divisione cellulare, ma hanno abbondanti quantitativi di carbonio (Repaske *et al.*, 1976).

L'enzima PHA-sintasi mostra un'ampia specificità di substrato e quindi una vasta gamma di monomeri possono essere polimerizzati. Uno dei fattori che determina il tipo di componenti di PHA è la fonte di carbonio (Figura 9) (Sudesh *et al.*, 2000).



**Figura 9 - Schema generale per le vie metaboliche della sintesi PHA da diverse fonti di carbonio all'interno di una cellula batterica (Sudesh *et al.*, 2000).**

La biosintesi microbica di PHB inizia con la condensazione di due molecole di acetil-CoA in via acetoacetile-CoA, che viene successivamente ridotto a idrossibutiril-CoA. Quest'ultimo composto è quindi utilizzato come monomero per polimerizzare PHB (Bugnicourt *et al.*, 2014).

La Figura 10 riassume le diverse vie metaboliche che sono note per la produzione di un monomero per PHA biosintesi (Sudesh *et al.*, 2000).

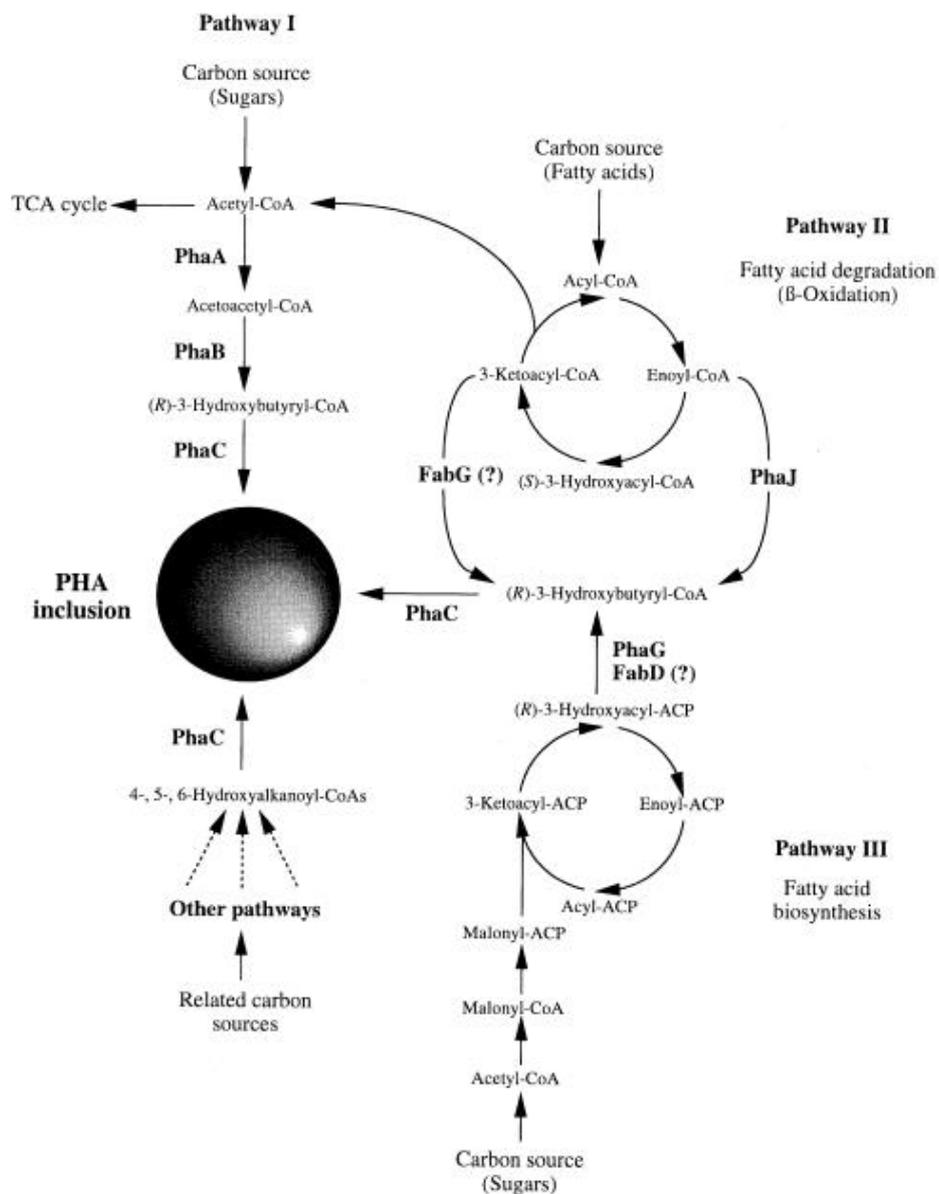


Figura 10 - Vie metaboliche che forniscono monomeri idrossialcanoati per la sintesi dei PHA biosintesi (Sudesh *et al.*, 2000).

In *R. eutropha* due molecole di acetil-CoA si condensano per dare acetoacetil-CoA, da parte dell'enzima  $\beta$ -ketotolasi (PhaA). Il prodotto subisce una riduzione, da parte dell'acetoacetil-CoA riduttasi (enzima NADPH-dipendente), all'isomero R del 3-idrossibutiril-CoA, infine viene polimerizzato in PHA dalla PHA sintasi (PhaC) (Fukui *et al.*, 1998).

### 1.3.3. GLI UTILIZZI DEL PHB

I PHA sono ancora in fase iniziale di commercializzazione, nonostante siano oggetto di studio da decenni (Shen *et al.*, 2009). I vari tipi di PHA possono essere convertiti in una gamma di prodotti finiti tra cui: film e pellicole, articoli stampati ed estrusi, fibre, elastici; laminati, tessuti non tessuti (TNT) (Bugnicourt *et al.*, 2014).

Il peso molecolare del polimero e il comonomero contenuto influenzano le tecniche di lavorazione del polimero stesso come mostrato in Figura 11 (Bugnicourt *et al.*, 2014). I PHB a basso contenuto di comonomero e basso peso molecolare sono adatti per stampaggio ad iniezione e soffiaggio; a peso molecolare medio sono adatti per fibre fuse (Bugnicourt *et al.*, 2014). I PHB con maggiore contenuto di comonomero e peso molecolare medio possono essere lavorati come resine fuse o pellicole a fusione. Con almeno il 10% di comonomero e elevato peso molecolare, i PHB possono essere lavorati a soffiaggio. Sopra il 15% di comonomero, i PHA sono più morbidi ed elastici, fattore che li rende adatti per applicazioni in adesivi e pellicole elastomeriche (Bugnicourt *et al.*, 2014).

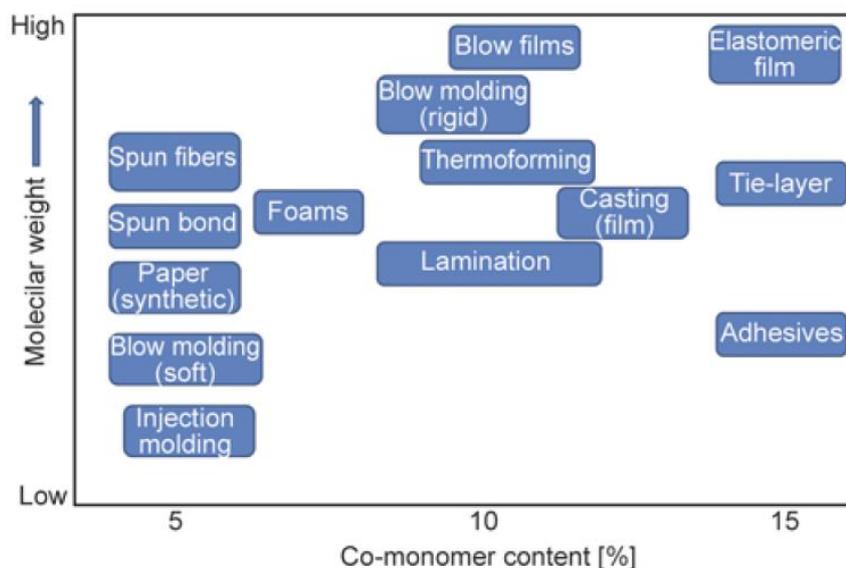


Figura 11 -Tecnica di lavorazione adeguata dei diversi copolimeri di PHB, in funzione del peso molecolare del polimero e del contenuto del co-monomero (Bugnicourt *et al.*, 2014).

Le proprietà del PHB suggeriscono un'ampia gamma di possibili applicazioni: imballaggi (film, pellicole, sacchi, bottiglie soffiate, carta accoppiata); prodotti per uso medico e chirurgico; prodotti usa e getta (Lee *et al.*, 1999). Ad esempio la Wella (D) ha usato a partire dai primi anni novanta bottiglie per shampoo in Biopol. Per analoghi impieghi il Biopol ha fatto registrare discreti consumi in Giappone (Varela, 2001).

Il poliidrossibutirrato ad elevato grado di purezza è dotato di elevata biocompatibilità (Varela, 2001). Inoltre il PHB può essere utilizzato per prodotti che vanno a contatto con la pelle, mangimi, alimenti (Jin, 2007) e applicazioni mediche per la loro biocompatibilità e la lenta degradazione idrolitica (Jacquel *et al.*, 2007).

Il prodotto di degradazione del PHB, D(-)-3-idrossibutirrato, è un metabolita intermedio comune presente in tutti gli animali superiori, compresi gli esseri umani. Inoltre, un PHB con basso peso molecolare costituito da 100 a 200 unità monomeriche è stato rilevato anche in una quantità relativamente grande nel plasma umano. Si ritiene possibile impiantare PHB altamente purificato in tessuti di mammiferi senza causare alcun problema (Lee *et al.*, 1999). Un cerotto temporaneo a base di PHB fissato negli intestini di ratti Wistar ha resistito alle secrezioni intestinali per un periodo sufficientemente lungo di tempo e si è completamente degradato dopo 26 settimane di fissaggio (Freier *et al.*, 2002).

L'ingegneria medica richiede materiali con buone proprietà meccaniche, in particolare per la riparazioni delle cartilagini, la fragilità del PHB ne ha limitato l'applicazione in questo ambito provocando infiammazioni acute e croniche. Sono stati fatti molti sforzi per migliorare le proprietà meccaniche del PHB miscelandolo con altri polimeri (vedi capitolo: 1.3.1 Le proprietà del PHB). Il Poli(idrossibutirrato-co-idrossiesanoato) (PHBHHx), è stato segnalato per avere una flessibilità (Doi *et al.*, 1995) e biocompatibilità migliore di quella di PHB (Yang *et al.*, 2002).

Dopo il loro utilizzo, i PHA possono essere riciclati, compostati oppure idrolizzati a monomeri enantiomericamente puri che fungono come *starter* per la sintesi organica di composti chirali come vitamine, antibiotici, aromatici, profumi o feromoni. Questi composti chirali tipicamente possiedono valori di mercato più elevati dei polimeri stessi (Lee *et al.*, 2003).

### 1.3.4. I COSTI

Il prezzo elevato del PHB (Tabella 5) è un problema che ne ha limitato l'applicazione trovando spazio come materia di nicchia nel mercato dei prodotti ad alto valore aggiunto (Jacquel *et al.*, 2008). Il prezzo del PHB, 4,75 \$/kg (Choi *et al.*, 1997), è molto superiore rispetto a quello delle plastiche petrolchimiche convenzionali, quali il polietilene e il polipropilene, che è meno di 1 \$/kg (Jacquel *et al.*, 2008); confrontandolo anche con altri polimeri biodegradabili come i PLA e polimeri a base di amido, che attualmente vengono venduti a US \$ 5 - \$ 12 per kg (Choi *et al.*, 1997).

L'elevato costo della produzione delle bioplastiche, compreso il recupero e la purificazione è un grande ostacolo per il loro ampio inserimento nei mercati (Yu *et al.*, 2006).

Tabella 5 – Costo del PHB e di altri polimeri

| Materiale                | Prezzo          | Fonte                       |
|--------------------------|-----------------|-----------------------------|
| PHB                      | 4,61÷4,79 \$/kg | Choi <i>et al.</i> , 1997   |
|                          | 8÷10 \$/kg      | Shen <i>et al.</i> , 2009   |
| BIOPOL™                  | 16 \$/kg        | Choi <i>et al.</i> , 1997   |
| PLA                      | 5÷12 \$/kg      | Choi <i>et al.</i> , 1997   |
| Polimeri a base di amido | 5÷12 \$/kg      | Choi <i>et al.</i> , 1997   |
| PET                      | < 1 \$/kg       | Jacquel <i>et al.</i> ,2008 |
| PP                       | < 1 \$/kg       | Jacquel <i>et al.</i> ,2008 |

Le materie prime attualmente utilizzate per la produzione dei PHA sono substrati ad alto valore, come: saccarosio, lattosio, glucosio, oli vegetali e acidi grassi; ma in teoria è possibile utilizzare qualsiasi fonte di carbonio (Reddy *et al.*, 2003), come: melassa, siero ed emicellulosa idrolizzata. Questo getta i presupposti per un cambiamento verso l'utilizzo di substrati economici (Lee, 1995) permettendo di abbassare considerevolmente i costi della produzione (Choi *et al.*, 1997).

La produttività del PHB e il substrato di carbonio influenzano in modo significativo il prezzo finale (Lee, 1996). In una produzione annua di 2850 t di PHB purificato, ottenuto da *A. eutrophus* con l'utilizzo di tensioattivi-ipocloriti, il prezzo è stato 5,58 \$/kg; successivamente, grazie all'aumento della scala di produzione a un milione di tonnellate l'anno, il prezzo di PHB è sceso a 4,75 \$/kg (Choi *et al.*, 1997).

L'estrazione con solvente è uno dei metodi comunemente utilizzati per raggiungere buoni livelli di purezza e resa del polimero, tuttavia il problema principale dell'uso dei solventi deriva dalla loro tossicità, prezzo, in particolare quando ne è necessaria una gran quantità (Jacquel et al., 2007).

Zeneca Bio Products (Billingham, UK) ha prodotto circa 1000 tonnellate all'anno di PHB/V vendendole con il nome commerciale BIOPOL™ a 16 \$/kg. E' evidente che il BIOPOL™ è troppo costoso per essere utilizzato come materiale plastico sfuso, specialmente se confrontato con le plastiche petrolchimiche convenzionali (Choi *et al.*, 1997).

Il costo della fonte di carbonio contribuisce significativamente al costo finale del PHB: per un processo con *E. coli*, corrisponde al 30,7% del costo totale di funzionamento. L'utilizzo di fonti di carbonio più economiche può diminuire il prezzo finale del PHB, mantenendo elevata la produttività. L'amido di mais idrolizzato può essere usato in sostituzione al glucosio senza cambiare le prestazioni della fermentazione, ottenendo il prezzo di 5 \$/kg, contro 6,14 \$/kg ottenuto con glucosio. Altre fonti di carbonio a basso costo come il siero di latte, melassa di canna e di barbabietola, ed emicellulosa idrolizzata, sono potenziali fonti di carbonio per la produzione di PHB. Simulazioni con *E. coli* ricombinato hanno dimostrato che è possibile ottenere il prezzo di 4,47 \$, 4,79 \$, e 4,61 \$ per kg PHB rispettivamente partendo da siero di latte, melassa di canna, ed emicellulosa idrolizzata, per una scala di produzione annuale di 2.850 t di PHB purificato (Choi *et al.*, 1997).

Come mostrato in Figura 12 il prezzo del PHB diminuisce con l'aumentare della scala di produzione, con una produzione annuale di un milione di tonnellate di PHB prodotto da *A. eutrophus* ed *E. coli* ricombinato con glucosio come substrato, il prezzo potrebbe essere rispettivamente 4,75 \$ e 5,01 \$ per kg (Choi *et al.*, 1997).

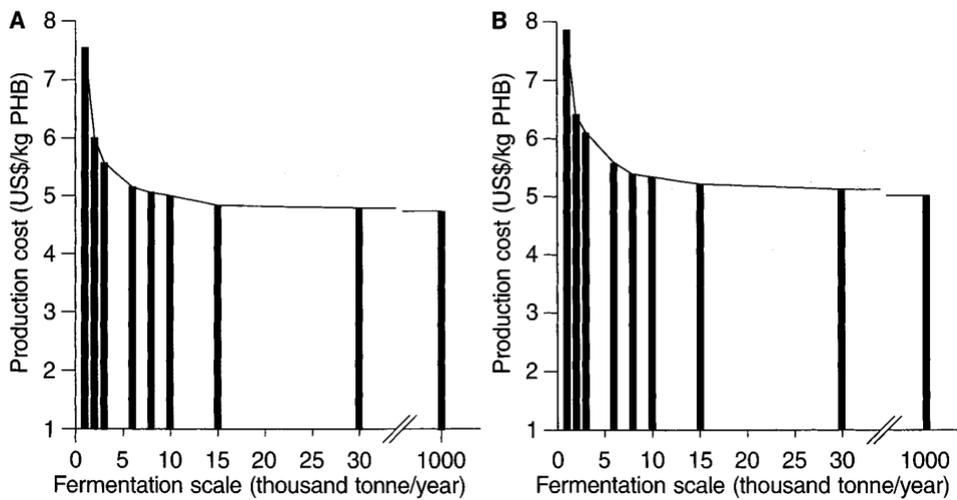


Figura 12 - L'effetto della scala di produzione sul prezzo finale del PHB usando (A) *A. eutrophus* e (B) *E. coli* ricombinato (Choi *et al.*, 1997)

Tramite un altro studio si è stimato che il costo del PHB in una produzione annuale di 5000 t, con glucosio come fonte di carbonio, sarebbe di 3,80-4,20 \$/kg (Akiyama *et al.*, 2003)

La Figura 13 mostra come la frazione del costo delle materie prime aumenti significativamente con l'aumento della scala di produzione, fino a raggiungere il 50% del costo totale. La fonte di carbonio rappresenta dal 70 al 80% del costo totale della materia prima, e questo spiega perchè il prezzo di PHB può essere significativamente ridotto se viene usato un substrato di carbonio a basso costo (Choi *et al.*, 1997; Suriyamongkol *et al.*, 2007).

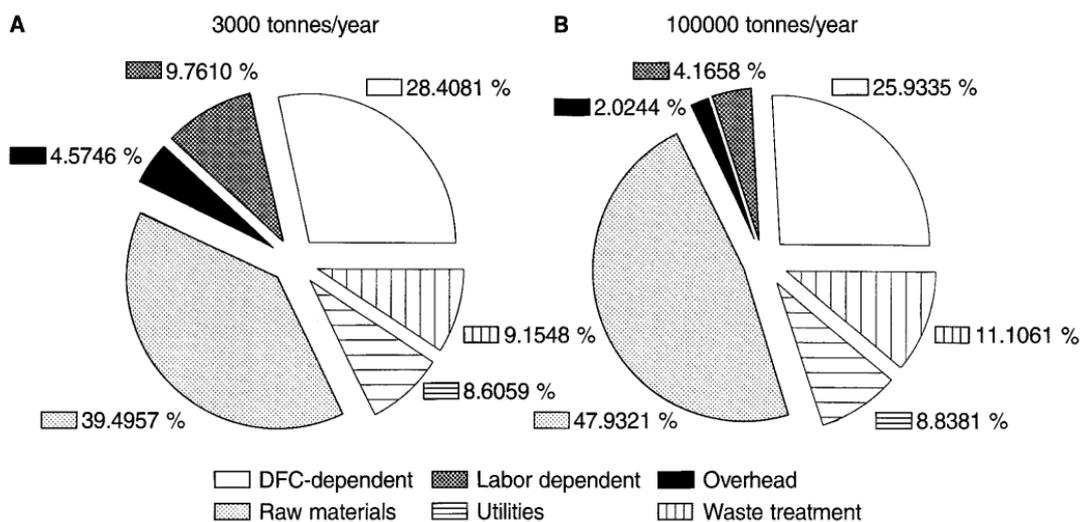


Figura 13 - Ripartizione dei costi operativi per la produzione di PHB dal *E. coli* ricombinanti con l'utilizzo del glucosio come substrato e il recupero con tensioattivi ipocloriti: (A) 3.000 tonnellate all'anno fermentazione e (B) 100, 000 tonnellate all'anno (Choi *et al.*, 1997)

Considerando la fabbricazione di una bottiglia di shampoo che richiede 50 g di polimero, la differenza di costo delle bottiglie di PHB e polipropilene sarà di circa 15 centesimi. I consumatori possono essere disposti a pagare un extra di 15 centesimi per partecipare alla tutela del nostro ambiente? (Lee, 1996).

## 1.4. I PROCESSI CONFRONTATI

Come illustrato nello “scopo del lavoro”, in questo lavoro di tesi sono calcolati e confrontati gli impatti ambientali di differenti processi per l'estrazione di PHB da coltivazioni batteriche:

- 1) il processo sviluppato dal Centro Interdipartimentale di Ricerca Industriale Energia Ambiente (CIRI EA) dell'Università di Bologna, che utilizza dimetilcarbonato come solvente di estrazione (Samorì *et al.*, 2014);
- 2) il brevetto US4324907 dell'*Imperial Chemical Industries Limited* di Londra che utilizza solventi alogenati come solventi di estrazione (Senior *et al.*, 1982),

I processi descritti di seguito sono effettuati in scala di laboratorio, nel capitolo MATERIALI E METODI verrà descritto il loro up scaling a scala industriale.

### 1.4.1. CIRI EA - DIMETILCARBONATO

Il metodo prevede che dalla fase di coltivazione si ottenga *Cupriavidus necator* DSM 545 (Figura 14), contenente il  $74 \pm 2$  wt% di PHB in sospensione acquosa alla concentrazione di 10 g/l (Samorì *et al.*, 2014).

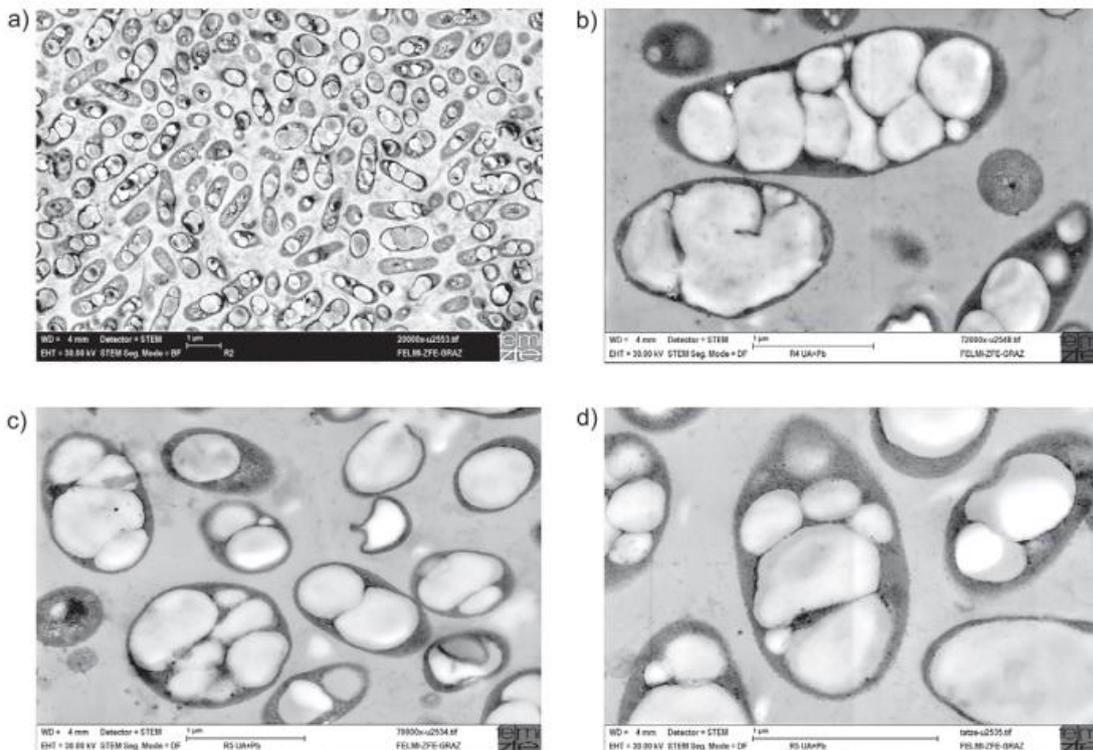


Figura 14 - Immagini al microscopio elettronico *Cupriavidus necator* DSM 545 arricchiti di PHA, coltivazione in fermentazione in continuo del glucosio. Ingrandimento: a) 1/20 000, b) 1/72 000, c) 1/70 000 e d) 1/150 000. Percentuale di PHA in massa di cellule: a) 48%, b) il 65% , c) 69% e d) 69%) (Koller *et al.*, 2001).

L'articolo scientifico prevede 2 processi alternativi, nel primo caso, la biomassa in sospensione acquosa alla concentrazione di 10 g/l viene centrifugata e portata alla concentrazione di 50 g/l. Successivamente 50 mg di biomassa in 1 ml di acqua (conc. 50 g/l) vengono miscelati con 2 ml di dimetilcarbonato (DMC) per 1 h alla temperatura di 90 °C. In queste condizioni il PHB all'interno della biomassa tenderà a solubilizzarsi nel DMC. Nel secondo caso, la biomassa alla concentrazione 10 g/l viene essiccata, e 50 mg di biomassa secca vengono miscelati con 2 ml di dimetilcarbonato (DMC) nelle stesse condizioni precedenti solubilizzando il PHB all'interno del solvente.

Successivamente il composto miscelato viene centrifugato per prelevare la soluzione composta da DMC e PHB e allontanare così la biomassa residua (e l'acqua per il caso con lo 'slurry').

Per separare il PHB dal DMC vengono proposte altre due alternativa:

- 1) far evaporare in stufa, alla temperatura di 90 °C, il DMC in modo che il PHB precipiti formando una pellicola;
- 2) miscelare la soluzione DMC e PHB con 2 ml di etanolo, in questo modo il PHB diventa insolubile nel DMC e precipita come granulato; la soluzione DMC ed etanolo può essere allontanata con la centrifuga.

La resa di estrazione del PHB è l'85±6 % se viene utilizzata la biomassa *slurry* (conc. 50 g/l) e, l'85±6% nel caso con la biomassa secca.

Combinando le due alternative iniziali con le due alternativa finali, sono stati individuati quattro possibili scenari da studiare (Tabella 6).

**Tabella 6 – Scenari sviluppati dal CIRI EA**

| <b>SCENARI</b> | <b>BIOMASSA</b> | <b>SEPARAZIONE</b> | <b>RESA</b> |
|----------------|-----------------|--------------------|-------------|
| 1              | <i>Slurry</i>   | No etanolo         | 85 ± 6 %    |
| 2              | <i>Dry</i>      | No etanolo         | 88 ± 6 %    |
| 3              | <i>Slurry</i>   | Si etanolo         | 85 ± 6 %    |
| 4              | <i>Dry</i>      | Si etanolo         | 88 ± 6 %    |

La Tabella 6 riposta gli scenari proposti dal CIRI EA:

- lo scenario 1 prevede l'utilizza, della biomassa contenente il PHB, alla concentrazione di 50 g/l (*slurry*); la raccolta del PHB avviene per evaporazione del DMC;

- lo scenario 2 utilizza la biomassa secca (*dry*); la raccolta avviene come per lo scenario 1;
- lo scenario 3 utilizza la stessa biomassa dello scenario 1, ovvero lo slurry alla concentrazione 50 g/l; la raccolta avviene con l'aggiunta di etanolo (non solvente) che rende insolubile il PHB nel DMC, successivamente la separazione avviene meccanicamente (centrifugazione) e infine il PHB raccolto viene essiccato;
- lo scenario 4 utilizza la stessa biomassa dello scenario , ovvero biomassa secca; la raccolta avviene come per lo scenario 3 quindi con l'aggiunta di etanolo, una separazione meccanica e infine l'essiccazione del PHB.

#### **1.4.2. U. S. 4324907 – SOLVENTI ALOGENATI**

Per confrontare i processi di estrazione del PHB con DMC con un processo che utilizza solventi alogenati, è stato scelto il brevetto U. S. 4324907. I motivi per cui è stato scelto questo brevetto sono dovuti da una serie di fattori:

- l'elevata resa di estrazione del processo;
- la completezza dei dati forniti;
- la somiglianza del processo con quello del DMC.

Il brevetto U. S. 4324907 dell'*Imperial Chemical Industries Limited* del 1980 prevede l'essiccazione di una coltivazione *Azotobacter chroococcum* in sospensione acquosa alla concentrazione di 60 g/l contenente il  $37,8 \pm 2$  wt% di PHB.

Dalla fase di essiccazione vengono prelevati 20 g di biomassa secca che vengono miscelati con 600 ml di metanolo per 5 minuti alla temperatura di 56°C con lo scopo di eliminare le impurità (pigmenti e lipidi) al fine di ottenere un PHB con un ottimo grado di purezza.

La biomassa in sospensione con il metanolo viene filtrata e il residuo cellulare viene miscelato con 1000 ml di cloroformio per 15 minuti alla temperatura di 83°C in modo da solubilizzare il PHB. La miscela viene filtrata recuperando la soluzione composta da cloroformio e PHB.

Alla soluzione risultante vengono aggiunti 5000 ml di soluzione di metanolo:acqua in rapporto 4:1. Con l'aggiunta di questa ultima soluzione il PHB diventa insolubile e viene recuperato in un filtro.

Da questo processo la resa del PHB è 95% con una purezza del 98%.

Inoltre questo brevetto propone il diclorometano in sostituzione al cloroformio, ottenendo gli stessi risultati in termini di resa e purezza; un'altra alternativa proposta è utilizzare

l'acetone come solvente nella fase di pretrattamento e dicloroetano come solvente di estrazione, ottenendo una resa del 89,4%. In Tabella 7 sono riassunte le alternative.

**Tabella 7 - Scenari del brevetto: US4324907**

| <b>SCENARI</b> | <b>PRETRATTAMENTO</b> | <b>SOLVENTE</b> | <b>RESA</b> |
|----------------|-----------------------|-----------------|-------------|
| 1              | Metanolo              | Clorofornio     | 95%         |
| 2              | Metanolo              | Diclorometano   | 95%         |
| 3              | Acetone               | Dicloroetano    | 89,4%       |

## 1.5. LA TOSSICITÀ DEI SOLVENTI

L'Agenzia Internazionale di Ricerca sul Cancro (IARC) classifica le sostanze, in base ai dati scientifici esistenti di cancerogenicità, in quattro gruppo<sup>[1]</sup>:

- *Gruppo 1: sostanze cancerogene per l'uomo.* Ci sono prove sufficienti per affermare che la sostanza possa causare il cancro negli esseri umani<sup>[1]</sup>.
- *Gruppo 2A: sostanze probabilmente cancerogene per l'uomo.* La sostanza evidenzia la possibilità che possa causare il cancro negli esseri umani, ma al momento non è conclusiva<sup>[1]</sup>.
- *Gruppo 2B: sostanze possibilmente cancerogene per l'uomo.* La sostanza evidenzia una limitata possibilità che possa causare il cancro negli esseri umani, ma al momento non è conclusivo<sup>[1]</sup>.
- *Gruppo 3: sostanze non classificabili come cancerogeno per l'uomo.* Le sostanze al momento non presentano prove che possano provocare il cancro negli esseri umani<sup>[1]</sup>.
- *Gruppo 4: sostanze probabilmente non cancerogene per l'uomo.* Vi è una forte evidenza che le sostanze non provochino il cancro negli esseri umani<sup>[1]</sup>.

Al interno di queste categorie sono inseriti i solventi alogenati utilizzati in questo lavoro di tesi, la Tabella 8 mostra come questi siano considerati tossici con effetti cancerogeni per l'uomo.

Tabella 8 – Cancerogenicità dei solvente utilizzati in questo studio<sup>[1]</sup>

| Solvente      | Gruppo | Descrizione                      |
|---------------|--------|----------------------------------|
| Cloroformio   | 2B     | Possibile cancerogeno per l'uomo |
| Diclorometano | 2A     | Probabile cancerogeno per l'uomo |
| Dicloroetano  | 2B     | Possibile cancerogeno per l'uomo |

Un'altra informazione sulla tossicità di queste sostanze viene fornita dal TD<sub>50</sub> (*Tumorigenic Dose Rate of 50*), ovvero la dose di una sostanza nel quale la tossicità si verifica nel 50% dei casi. Il TD<sub>50</sub> è il tasso dose giornaliera di una sostanza stimata in milligrammi per chilogrammo di peso corporeo che causi effetti cancerogeni nella metà dei casi alla fine di una durata standard. Il TD<sub>50</sub> si trova nell'intervallo tra la dose massima efficace (ED<sub>50</sub>) e la dose letale (LD<sub>50</sub>), che si verifica nel 50% dei casi (Peto *et*

al., 1984). La Tabella 9 mostra i valori di TD50 su ratti e topo causati dalla somministrazione dei solventi tradizionali considerati in questo lavoro di tesi.

**Tabella 9 – Potere cancerogeno (TD<sub>50</sub>) nei ratti e nei topi (Peto *et al.*, 1987)**

| Solvente      | TD <sub>50</sub> (mg/kg day) |      |
|---------------|------------------------------|------|
|               | Ratti                        | Topi |
| Cloroformio   | 119                          | 48   |
| Diclorometano | 598                          | 817  |
| Dicloroetano  | 5,49                         | 61,2 |

Diverso invece è il comportamento del DMC che ha una tossicità relativamente bassa per la salute umana e per l'ambiente, infatti risulta essere una sostanza senza effetti mutageni (per contatto o inalazione), inoltre non è irritante ed è biodegradabile. Queste proprietà hanno reso il DMC, negli ultimi decenni, sempre più importante nell'industria chimica principalmente per la sua versatilità come reagente e solvente (Delledonne *et al.*, 2001) Inoltre, nel 2009, US-EPA ha escluso DMC dall'elenco di composti organici volatili (VOC), poiché gli studi scientifici hanno dimostrato che DMC ha reattività trascurabile nella formazione di smog fotochimico<sup>[2]</sup>.

## 1.6. LIFE CYCLE ASSESSMENT (LCA) – VALUTAZIONE DEL CICLO DI VITA



Figura 15 - Life Cycle Assessment

La Valutazione del Ciclo di Vita (*Life Cycle Assessment* - LCA) (Figura 15) è uno strumento metodologico che può essere utilizzato per rendere maggiormente ecosostenibili le attività antropiche, sviluppando soprattutto interventi di natura preventiva.

La definizione di LCA proposta dalla SETAC (*Society of Environmental Toxicology and Chemistry*) nel 1998 è la seguente:

*"è un procedimento oggettivo di valutazione di carichi energetici e ambientali relativi a un prodotto/processo/attività, effettuato attraverso l'identificazione dell'energia e dei materiali usati e dei rifiuti rilasciati nell'ambiente. La valutazione include l'intero ciclo di vita del prodotto/processo/attività, comprendendo l'estrazione e il trattamento delle materie prime, la fabbricazione, il trasporto, la distribuzione, l'uso, il riuso, il riciclo e lo smaltimento finale".*

La UNI EN ISO 14040 del 2006 definisce il *Life Cycle Assessment* come segue:

*"compilazione e valutazione attraverso tutto il ciclo di vita dei flussi in entrata e in uscita, nonché i potenziali impatti ambientali, di un sistema di prodotto".*

LCA analizza gli impatti ambientali potenziali (ad esempio, l'uso delle risorse e le conseguenze ambientali delle emissioni) connessi a tutto il ciclo di vita di un prodotto: dall'acquisizione delle materie prime, attraverso la produzione, l'uso, il trattamento di fine vita, il riciclaggio e lo smaltimento finale (vale a dire “dalla culla alla tomba”).

La LCA è una metodologia che viene descritta dalle norme ISO 14040:2006 e ISO 14044:2006, questi documenti sostituiscono le norme UNI EN ISO 14040:1997, UNI EN ISO 14041:1998, UNI EN ISO 14042:2000, UNI EN ISO 14043: 2000.

La LCA può essere un supporto:

- 1) identificare le opportunità per migliorare le prestazioni ambientali dei prodotti in vari punti del loro ciclo di vita;
- 2) informare i decisori dell'industria, e delle organizzazioni governative o non governative al fine di realizzare una pianificazione strategica;
- 3) definire le priorità di un prodotto o di un processo in fase di progettazione o di esercizio;
- 4) selezionare gli indicatori pertinenti di prestazioni ambientali;
- 5) certificare le prestazioni ambientali di un prodotto per l'attribuzione di etichette ecologiche.

Questi nuovi orientamenti trovano ampia attuazione nella diffusione crescente dei Sistemi di Gestione Ambientale secondo la norma internazionale ISO 14001 e il Regolamento europeo EMAS e nel sempre più vivo interesse per politiche di prodotto di tipo integrato, definite nel libro verde della Commissione europea sull'IPP (*Integrated Product Policy*), che si basano su valutazioni relative all'intera vita del prodotto (norme ISO 14040) e si concretizzano nella definizione dei criteri per l'utilizzo di etichette di prodotto, con l'obiettivo di affermarne la sostenibilità ambientale con le norme ISO 14020, il Regolamento europeo Ecolabel (ISO 14024) e le etichette di tipo III come la EPD (ISO 14025).

Lo strumento normativo per migliorare la gestione ambientale delle attività, prodotti e servizi è rappresentato dalle norme internazionali della serie ISO 14000, che hanno lo scopo di fornire una guida pratica per un sistema di gestione ambientale, gli strumenti per valutare gli aspetti specifici della propria gestione ambientale, mezzi consistenti e attendibili per dare informazioni sugli aspetti ambientali dei prodotti.

### 1.6.1. DESCRIZIONE DELLA METODOLOGIA

La Life Cycle Assessment si basa su procedure definite per identificare, quantificare e valutare tutti gli ingressi e le uscite di materiali ed energia, e gli impatti ambientali associati, attribuibili ad un prodotto nell'arco del suo ciclo di vita.

Per un prodotto si considera l'estrazione della materia prima, la lavorazione, la fabbricazione, il trasporto, la distribuzione, l'uso e l'eventuale riuso, la raccolta, lo stoccaggio, il riciclaggio, il recupero e lo smaltimento finale.

Uno studio di LCA è articolata in quattro fasi principali (Figura 16):

- la definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione (Goal and scope definition);
- l'analisi d'inventario (Life Cycle Inventory - LCI) ossia la compilazione di un bilancio di ingressi ed uscite rilevanti del sistema;
- la valutazione degli impatti (Life Cycle Impact Assessment - LCIA) ambientali potenziali, diretti ed indiretti, associati a questi input e output;
- l'analisi dei risultati (Life Cycle Interpretation) delle due fasi precedenti e la definizione delle possibili linee di intervento.

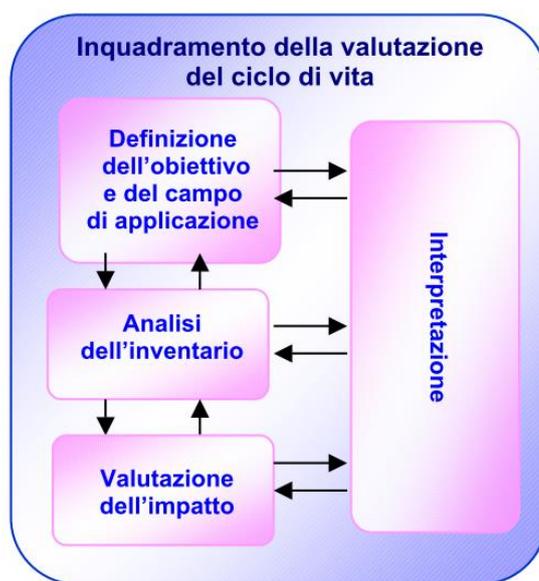


Figura 16 – Fasi del ciclo di vita

#### 1.6.1.1. DEFINIZIONE DELL'OBBIETTIVO E DEL CAMPO DI APPLICAZIONE

La fase di definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione descrive la ragione per la quale si effettua una LCA, e il sistema oggetto dello studio ed elenca le categorie di dati da sottoporre allo studio. Essa costituisce la fase preliminare di una LCA: prima di

iniziare lo studio è necessario definire i processi che fanno parte del sistema analizzato ed individuare i confini del sistema stesso (UNI EN ISO 14044:2006).

#### **1.6.1.1.1. OBIETTIVI DELLO STUDIO**

Vanno stabilite senza ambiguità quali siano le applicazioni previste per i risultati dello studio, le motivazioni (produzione di un prodotto o miglioramento di un prodotto oppure confronto tra prodotti) per la realizzazione dello studio ed il tipo di pubblico a cui è destinato (UNI EN ISO 14044:2006).

#### **1.6.1.1.2. CAMPO D'APPLICAZIONE**

Il campo di applicazione deve definire le funzioni del sistema, ovvero le caratteristiche prestazionali, quali:

- l'unità funzionale, che indica l'oggetto di riferimento dello studio, a cui tutti i flussi in ingresso ed in uscita saranno normalizzati per consentire la comparabilità dei risultati;
- il flusso di riferimento, che è la quantità di prodotto necessaria per soddisfare la funzione dell'unità funzionale.

La descrizione di un sistema comprende le unità di processo, i flussi elementari e i flussi di prodotti che oltrepassano i confini del sistema, nonché i flussi intermedi dentro il sistema (UNI EN ISO 14044:2006).

E' fondamentale quindi definire i confini del sistema, con l'aiuto di diagrammi di flusso, per determinare le unità di processo che si includono nella LCA. I confini del sistema definiscono i processi che devono essere inclusi nel modello. La scelta degli elementi fisici da inserire nel modello dipende dagli obiettivi dello studio, la sua applicazione, i vincoli economici, le assunzioni fatte. Successivamente sarà possibile escludere componenti che si dimostreranno irrilevanti o troppo onerosi nella ricerca di informazioni che li caratterizzano, oppure includerne altri a cui inizialmente non si era attribuita un'adeguata importanza.

I confini del sistema possono essere definiti come:

- *“from cradle to grave”* se si considerano tutte le fasi del ciclo di vita;
- *“from cradle to gate”* se si considerano l'estrazione e il trattamento delle materie prime e il processo produttivo;

- “*gate to gate*” si considera solo il processo produttivo; vengono escluse dell’analisi sia le fasi precedenti (estrazione e lavorazione delle materie prime) che quelle successive (distribuzione, consumo, fine vita).
- “*zero burden*” se si considera il rifiuto dal momento che diventa tale, fino a quando attraverso processi e trattamenti il materiale cessa di essere rifiuto.

### **1.6.1.2. ANALISI D’INVENTARIO (LCI)**

Il cuore della LCA è costituito dall’analisi d’inventario; si tratta di un procedimento iterativo che comprende la raccolta dei dati e i calcoli per consentire di quantificare i flussi in entrata e in uscita dal sistema, inclusi l’utilizzo di risorse e le emissioni in aria, acqua e suolo associate al sistema.

La raccolta dei dati porta a una maggiore definizione e conoscenza del sistema; ciò comporta una possibile identificazione di nuovi requisiti o limitazioni riguardo ai confini del sistema, ai flussi da includere, agli obiettivi stessi dello studio (UNI EN ISO 14044:2006).

#### **1.6.1.2.1. RACCOLTA DATI**

In questa fase viene definito più nel dettaglio il diagramma di flusso del sistema, sono noti i dati necessari: input (materiali, servizi, energia), e output (emissioni in aria ed acqua, rifiuti solidi).

Ogni dato deve essere registrato e documentato; è importante anche segnalare i processi non conosciuti e documentare tutti i casi particolari, le irregolarità e altre questioni associate con i dati forniti.

Per raccogliere i dati si può fare uso di fonti dirette oppure attingere da fonti bibliografiche, database.

Le fonti principali dei dati sono:

- dati raccolti direttamente in campo (dati primari);
- database di software specifici (dati secondari);
- manuali tecnici, enciclopedie, letteratura scientifica (dati terziari).

I dati acquisiti devono essere riferiti all’unità funzionale.

#### ***1.6.1.2.2. ALLOCAZIONE***

Molti sistemi sono multifunzionali e possono generare più di un prodotto, oppure sottoprodotti che possono essere reimpiegati all'esterno del sistema, i cosiddetti coprodotti.

L'allocazione (ripartizione dei flussi), quando è possibile, andrebbe evitata preferendo suddividere l'unità di processo in due o più sottoprocessi (metodo di suddivisione). Un altro metodo è l'allargamento dei confini del sistema includendo i coprodotti all'interno del processo di produzione.

Quando non è possibile evitare l'allocazione, gli input e gli output del sistema devono essere ripartiti tra differenti prodotti o relazioni, in base a relazioni fisiche, ad esempio la massa o l'energia, oppure in base al valore economico corrispondente al loro prezzo di mercato (UNI EN ISO 14044:2006).

#### ***1.6.1.2.3. INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI DELL'ANALISI D'INVENTARIO***

Al termine dell'analisi d'inventario è opportuno valutare l'incertezza dei risultati e le limitazioni dello studio.

L'interpretazione dei risultati deve tenere conto dei seguenti aspetti:

- valutazione della qualità dei dati ed analisi di sensibilità;
- conformità delle funzioni del sistema ed unità funzionale;
- conformità dei confini del sistema;
- analisi dell'incertezza;
- individuazione delle limitazioni.

Le conclusioni e le raccomandazioni conseguenti i risultati devono essere opportunamente documentate.

#### ***1.6.1.3. VALUTAZIONE DEGLI IMPATTI (LCIA)***

La valutazione di impatto (Life Cycle Impact Assessment - LCIA), ha lo scopo di identificare i temi ambientali rilevanti e di trasformare ciascun flusso di sostanze della tabella di inventario in un contributo ai temi ambientali (ISO 14044:2006).

L'analisi di impatto permette di correlare i flussi individuati nella fase d'inventario a temi ambientali, mediante indicatori d'impatto che permettono di esprimere dei fattori di caratterizzazione, i quali rappresentano il contributo potenziale di una singola sostanza ad

una specifica tematica ambientale; il fattore di caratterizzazione è un numero che permette di convertire i risultati della LCI ad unità comuni per l'indicatore di categoria.

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.

Ad esempio una delle categorie d'impatto ambientale è il GWP (*Global Warming Potential*) espresso come kg di CO<sub>2</sub> equivalente. Significa che ogni emissione di gas climalteranti, che si ha dai confini del sistema analizzato, deve essere espressa come se fosse CO<sub>2</sub> attraverso i fattori di caratterizzazione. Il fattore di caratterizzazione per il GWP del metano è 25, significa che un'emissione di 1 kg di metano in ambiente equivale ad un'emissione di 25 kg di CO<sub>2</sub>. Per cui il GWP per un'emissione di 7,5 kg di metano è:

$$\text{GWP} = 3,5 \text{ kg} \cdot 25 = 87,5 \text{ kg CO}_2 \text{ eq.}$$

Intuitivamente si comprende che il fattore di caratterizzazione della CO<sub>2</sub> è 1.

#### **1.6.1.3.1. SELEZIONE E DEFINIZIONE DELLE CATEGORIE D'IMPATTO**

Nella prima fase del LCIA vengono identificate le tipologie d'impatto su cui agisce il sistema in esame. Per la definizione di queste categorie occorre tenere conto di tre criteri:

- completezza (considerare tutte le categorie a breve e a lungo termine su cui il sistema potrebbe agire);
- indipendenza (evitare intersezioni tra le categorie, conteggi multipli);
- praticità (la lista formulata non dovrà contenere un numero eccessivo di categorie).

Le principali categorie d'impatto generalmente utilizzate sono: riscaldamento globale, riduzione dell'ozono presente nella stratosfera, tossicità umana, ecotossicità, smog fotochimico, eutrofizzazione, acidificazione, degradazione del suolo, depauperamento delle risorse biotiche ed abiotiche, ma ne possono essere utilizzate molte altre.

#### **1.6.1.3.2. CLASSIFICAZIONE**

In questa fase vengono assegnati a una o più categorie d'impatto scelte i fattori di stress aggregati durante la fase d'inventario, i quali possono essere causa di danni alla salute umana, all'ambiente o portare impoverimento alle risorse.

#### **1.6.1.3.3. CARATTERIZZAZIONE**

La fase di caratterizzazione della LCIA quantifica l'impatto attraverso dei fattori di equivalenza o caratterizzazione (CF), calcolati su dati scientifici,

Ciascuna sostanza contribuisce in maniera differente allo stesso problema ambientale; le quantità di ciascun input ed output vengono moltiplicate per il fattore equivalente che ne misura l'intensità dell'effetto sul problema ambientale considerato.

I dati, moltiplicati per i fattori equivalenti, sono sommati all'interno di ciascuna categoria ambientale ottenendo un valore.

Il risultato della fase di caratterizzazione è il profilo ambientale che è costituito da una serie di punteggi d'impatto per ogni categoria rappresentabile da istogrammi.

#### **1.6.1.3.4. NORMALIZZAZIONE**

Secondo la normativa ISO, questa fase non è obbligatoria. I valori precedentemente ottenuti possono essere normalizzati, cioè divisi per un valore di riferimento, stabilendo l'entità relativa di ciascun problema ambientale.

#### **1.6.1.3.5. PONDERAZIONE**

Questa fase, come la precedente, secondo la normativa ISO non è obbligatoria per effettuare una LCA.

L'obiettivo della fase di ponderazione è quello di poter esprimere, attraverso un valore numerico unico, l'impatto ambientale associato ad un prodotto nell'arco del suo ciclo di vita. I valori degli effetti normalizzati vengono moltiplicati per i fattori di peso, che esprimerebbero la criticità che viene attribuita a ciascun problema ambientale.

Sommando i valori degli effetti ottenuti si ottiene un unico valore adimensionale che quantificherebbe l'impatto ambientale complessivo associato al sistema.

#### **1.6.1.4. INTERPRETAZIONE**

Questa fase consiste nell'interpretazione dei risultati delle fasi d'inventario, nella verifica del raggiungimento degli obiettivi dello studio (iterazione), della qualità dei dati e dei limiti del sistema (analisi di sensitività), nella valutazione degli impatti, nel paragonare le possibili opzioni e nell'eventuale redazione di conclusioni e di raccomandazioni per il miglioramento della performance ambientale del sistema studiato; quindi si valutano le opportunità per minimizzare l'impatto associato ad un sistema. L'analisi del ciclo di vita permette di identificare gli ambiti in cui si potrebbero attuare dei miglioramenti. Si possono così valutare le varie proposte di miglioramento costruendo i relativi profili ambientali e tenendo conto di altri criteri decisionali, scegliere l'alternativa più

appropriata. La norma prescrive l'obbligo di una revisione critica dello studio di LCA qualora sia destinato ad un'analisi comparativa (ISO 14044:2006).

## 2. MATERIALI E METODI

In questa tesi viene presentata una LCA, coerente con la normativa ISO 14040, di processi di estrazione di poliidrossibutirrato (PHB) da colture batteriche. Verranno confrontati processi che utilizzano dimetilcarbonato, sviluppati dal CIRI EA – Centro Interdipartimentale di Ricerca Industriale Energia Ambiente, con processi che utilizzano solventi alogenati (cloroformio, diclorometano, dicloroetano) riportati nel brevetto US4324907 (cloroformio, diclorometano, dicloroetano) come solventi di estrazione.

I processi comparati in questo studio sono in scala di laboratorio per cui è stato necessario realizzare un loro up scaling a livello industriale, grazie al supporto del DICAM – Dipartimento Ingegneria Civile, Chimica, Ambientale e dei Materiali di Bologna.

La LCA è stata realizzata utilizzando il software GaBi 6 come supporto per la creazione di scenari.

Lo scopo di questo lavoro è quello di valutare e confrontare gli impatti ambientali di sette diversi scenari di estrazione di PHB (Tabella 10), descritti nell'analisi d'inventario.

Tabella 10- Scenari analizzati

| Scenario | Solvente      | Biomassa         | Pretrattamento | Separazione finale |                  |
|----------|---------------|------------------|----------------|--------------------|------------------|
| 1        | Slurry-NoEta  | Dimetilcarbonato | Slurry         | -                  | Evaporazione DMC |
| 2        | Dry-NoEta     | Dimetilcarbonato | Dry            | -                  | Evaporazione DMC |
| 3        | Slurry-SiEta  | Dimetilcarbonato | Slurry         | -                  | Etanolo          |
| 4        | Dry-SiEta     | Dimetilcarbonato | Dry            | -                  | Etanolo          |
| 5        | Cloroformio   | Cloroformio      | Dry            | Metanolo           | Metanolo/Acqua   |
| 6        | Diclorometano | Diclorometano    | Dry            | Metanolo           | Metanolo/Acqua   |
| 7        | Dicloroetano  | Dicloroetano     | Dry            | Acetone            | Metanolo/Acqua   |

### 2.1. L'UNITÀ FUNZIONALE

L'unità funzionale utilizzata in questo studio è 1 kg di PHB prodotto da una coltivazione. Tutti i flussi dei processi all'interno dei confini del sistema sono coerenti con l'unità funzionale considerata.

### 2.2. CUT-OFF

All'interno di questo studio viene trascurato il consumo elettrico delle pompe che trasportano le masse all'interno dell'impianto, perché i consumi elettrici sono molto bassi rispetto a quelli totali dell'impianto.

Per il pompaggio dell'acqua di raffreddamento vengono considerati solo i consumi elettrici delle pompe, e non l'utilizzo dell'acqua stessa.

In questo studio non è stato considerato il trasporto del rifiuto dal luogo di produzione al luogo di smaltimento.

### 2.3. I CONFINI DEL SISTEMA

La definizione dei confini del sistema (Figura 17) per l'estrazione di PHB permette di visualizzare tutti i flussi considerati facilitando così l'analisi d'inventario e definendo chiaramente quali passaggi sono inclusi e quali esclusi dallo studio.

La Figura 17 mostra i confini del sistema analizzato, si nota che si tratta di un "gate to gate" poiché lo studio è focalizzato sull'estrazione del PHB.

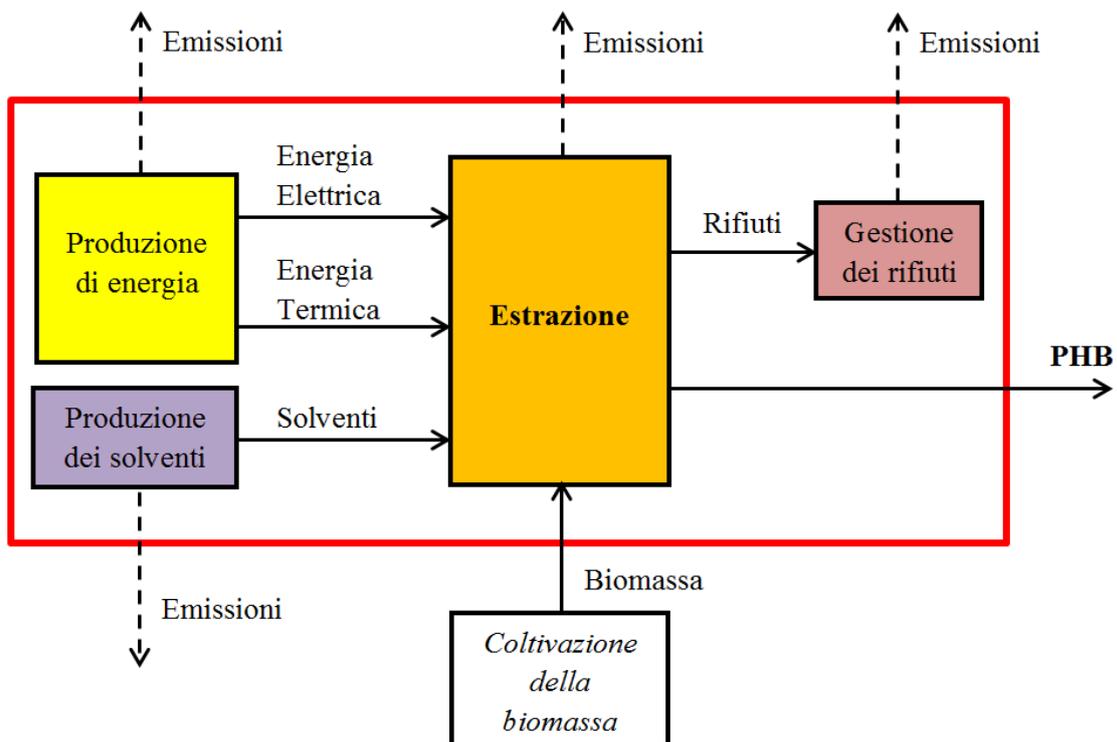


Figura 17 - Confini del sistema oggetto di studio

Va fatto notare che il processo di coltivazione della biomassa, e quindi quello di produzione del PHB, non è incluso nei confini del sistema.

### **2.3.1. I PROCESSI SELEZIONATI**

Per la valutazione di tutti i flussi in input ed output ai processi per l'estrazione di PHB sono stati utilizzati dati terziari.

Per quanto riguarda gli apporti di energia si sono utilizzate le seguenti banche dati:

- la produzione, importazione e distribuzione dell'energia elettrica da mix energetico nazionale (IT: Electricity grid mix PE);
- la produzione, importazione e distribuzione di energia termica sotto forma di vapore da gas naturale nazionale con un'efficienza del 95% (IT: Process steam from natural gas 95% PE).

Per quanto riguarda gli input di materia si sono utilizzate le seguenti banche dati o fonti bibliografiche:

- produzione di cloroformio (RER: trichloromethane, at plant);
- produzione di diclorometano (RER: dichloromethane, at plant);
- produzione di 1,2-dicloroetano (RER: ethylene dichloride, at plant);
- produzione di etanolo (RER: ethanol from ethylene, at plant);
- produzione di metanolo (GLO: methanol, at plant);
- produzione di acetone (IT: Acetone PE);
- produzione di acqua deionizzata (DE: Water PE);
- produzione di dimetilcarbonato (Buscema, 2008).

Per lo smaltimento dei rifiuti è stato utilizzato un processo di incenerimento di rifiuti pericolosi.

### **2.3.2. I PROCESSI MODELLATI**

Per la modellazione del processo su scala industriale sono stati considerati una serie di apparati descritti di seguito nel dettaglio: centrifuga; reattore batch; air dryer; torcia; pervaporation. Per ognuno di essi, attraverso opportuni calcoli effettuati con il supporto del DICAM, si sono calcolati i consumi energetici e materici (quando necessario).

I consumi energetici, in termini di energia termica ed energia elettrica, e la massa d'acqua per la fase di condensazione sono stati stimati dal Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica, Ambientali e dei Materiali, Università di Bologna.

### 2.3.2.1. CENTRIFUGA

Per i processi di centrifugazione, in cui si vuole realizzare una separazione solido-liquido è stata considerata una centrifuga con le seguenti caratteristiche:

- potenza specifica;  $P_s = 2,11 \text{ kW/m}^3$  (Perry *et al.*, 1984);
- capacità volumetrica:  $V = 3,1 \text{ m}^3 = 3100 \text{ L}$  (Perry *et al.*, 1984);
- tempo di funzionamento:  $t = 20 \text{ min} = 0,33 \text{ h}$  (Harding *et al.*, 2007).

Si ottiene l'energia elettrica necessaria per il funzionamento della centrifuga:

$$E = P_s V t = 2,11 \frac{\text{kW}}{\text{m}^3} 3,1 \text{m}^3 0,33 \text{h} = 2,18 \text{ kWh} = 7,85 \text{ MJ}$$

I flussi di massa in input e output sono definiti in relazione allo scenario analizzato, e sono presentati nell'analisi di inventario.

### 2.3.2.2. REATTORE BATCH

Per i processi di miscelazione è stato considerato un reattore batch con le seguenti specifiche:

- potenza specifica,  $P_s = 1 \text{ kW/m}^3$  (DICAM);
- volume del reattore;  $V = 3 \text{ m}^3 = 3000 \text{ L}$  (DICAM).

Si ottiene l'energia elettrica necessaria per il funzionamento delle pale del reattore:

$$E = P_s V t$$

In cui:

- $t$ , è il tempo della durata del processo in funzione dello scenario.

L'energia termica, nel caso la miscelazione debba avvenire a temperature superiori a quelle ambientali, viene fornita sotto forma di vapore:

$$Q = m C_s \Delta T$$

in cui:

- $m$ , è la massa che deve essere miscelata (la biomassa con il solvente);
- $C_s$ ; è il calore specifico del solvente;
- $\Delta T$ ; è la variazione di temperatura tra la temperatura di reazione e quella ambientale ( $25^\circ\text{C}$ ).

Il tempo, la massa, il calore specifico del solvente, la temperatura di reazione variano in relazione allo scenario analizzato e saranno definiti nel dettaglio nell'analisi di inventario.

### 2.3.2.3. AIR DRYER

Il recupero delle parti solide (PHB oppure biomassa) e l'allontanamento dei solventi si assume che avvenga per essiccazione. Si è ipotizzato che il solvente in parte venga recuperato e in parte finisca in torcia come spurgo.

Il calore da somministrare al solvente per farlo evaporare:

$$Q = m_s \lambda + m_a C_s \Delta T'$$

in cui:

- $m_s = 1000$  kg; è la massa del solvente che deve essere fatto evaporare;
- $m_a$  è la massa d'aria che deve essere riscaldata nell'impianto;
- $\lambda$  è il calore latente di vaporizzazione del solvente;
- $C_s$  è il calore specifico del solvente;
- $\Delta T'$  è la variazione di temperatura dell'aria tra la temperatura in uscita dall'essiccatore e la temperatura in uscita dal condensatore.

La variazione di temperatura dell'aria tra la temperatura in uscita dall'essiccatore e la temperatura in uscita dal condensatore è:

$$\Delta T' = T_{out} - T'_{out}$$

in cui:

- $T_{out}$ , è la temperatura in uscita dall'essiccatore;
- $T'_{out}$ , è la temperatura in uscita dal condensatore.

L'energia elettrica per il flusso d'aria e per l'avanzamento della miscela da essiccare è:

$$E = Q/8,9 \quad (\text{Baker } et \text{ al.}, 2005).$$

Si è ipotizzato che sia possibile recuperare parte del solvente che viene fatto evaporare attraverso un processo di condensazione di cui è necessario stimare i consumi energetici per il pompaggio dell'acqua di raffreddamento nel modo seguente:

$$E_C = \frac{m_w P_w}{d}$$

in cui:

- $m_w$  è la massa d'acqua che serve per raffreddare il solvente;
- $P_w = 20 \text{ atm} = 2026500 \text{ Pa}$ ; è la pressione dell'acqua nell'impianto per la condensazione;

- $d = 1000 \text{ kg/m}^3$ ; è la densità dell'acqua.

La massa d'acqua per la condensazione del solvente è:

$$m_w = \frac{Q_{raf}}{C_{S_w} \Delta T_w}$$

in cui:

- $Q_{raf}$  è il calore che deve essere raffreddato;
- $C_{S_w} = 4,187 \text{ kJ/kg/K}$ ; è il calore specifico dell'acqua;
- $\Delta T_w = 10^\circ\text{C}$  è la variazione di temperatura da attribuire all'acqua di raffreddamento.

Il calore che deve essere raffreddato è:

$$Q_{raf} = m_{s \text{ rec}} \lambda + m_a C_s \Delta T'$$

in cui:

- $m_{s \text{ rec}}$  è la massa del solvente che viene recuperato;
- $m_a$  è la massa d'aria che deve essere riscaldata nell'impianto;
- $\lambda$  è il calore latente di vaporizzazione del solvente;
- $C_s$  è il calore specifico del solvente;
- $\Delta T'$  è la variazione di temperatura dell'aria tra la temperatura in uscita dall'essiccatore e la temperatura in uscita dal condensatore.

La massa del solvente recuperata è:

$$m_{s \text{ rec}} = m_{out \text{ ess}} - m_{persa}$$

in cui:

- $m_{out \text{ ess}}$  è la massa del solvente allo stato gassoso in uscita dall'essiccatore;
- $m_{persa}$  è la massa del solvente che rimane allo stato gassoso che non si è in grado di recuperare.

La massa del solvente allo stato gassoso in uscita dall'essiccatore è:

$$m_{out \text{ ess}} = m_s + m_{s \text{ air}}$$

in cui:

- $m_s = 1000 \text{ kg}$ ; è la massa del solvente in input nell'essiccatore che devo far evaporare allo stato gassoso in uscita dall'essiccatore;

- $m_{s\ air}$  è la massa del solvente che rimane in aria allo stato gassoso, derivante dai cicli precedenti.

La massa del solvente che rimane in aria allo stato gassoso, derivante dai cicli precedenti è:

$$m_{s\ air} = m_{persa} - m_{spurgo}$$

in cui:

- $m_{persa}$  è la massa del solvente che rimane allo stato gassoso che non sono in grado di recuperare;
- $m_{spurgo}$  è la massa del solvente allo stato gassoso immesso in ambiente a causa dello spurgo dell'impianto.

La massa del solvente allo stato gassoso immesso in ambiente a causa dello spurgo dell'impianto è:

$$m_{spurgo} = m_{persa} S$$

in cui:

- $m_{persa}$  è la massa del solvente che rimane allo stato gassoso che non sono in grado di recuperare;
- $S = 0,1$ ; è lo spurgo dell'impianto (DICAM).

La massa del solvente è la massa del solvente che rimane allo stato gassoso che non sono in grado di recuperare nel condensatore.

$$m_{persa} = MM_s \frac{\mu_a}{1 - R_p} R_p$$

in cui:

- $MM_s$  è la massa molecolare del solvente;
- $\mu_a$  solo le moli di aria nell'impianto;
- $R_p$  è il rapporto tra la pressione di vapore del solvente alla temperatura che deve essere condensato e la pressione dell'aria nell'impianto.

Il rapporto tra la pressione di vapore del solvente alla temperatura che deve essere condensato e la pressione dell'aria nell'impianto è:

$$R_p = \frac{P_v}{P_i}$$

in cui:

- $P_v$  è la pressione di vapore del solvente alla temperatura che deve essere condensato;
- $P_i = 102$  kPa, è la pressione dell'aria nell'impianto (DICAM).

Le moli di aria:

$$u_a = \frac{m_a}{MM_a}$$

in cui:

- $m_a$ ; è la massa d'aria;
- $MM_a = 28,8$  kg/kmol; è la massa molecolare dell'aria.

La massa d'aria influisce sulla temperatura di input dell'essiccatore, e quest'ultima deve essere controllata perché non deve raggiungere valori che potrebbero degradare il prodotto che deve essere essiccato:

$$T_{in} = T_{out} + \frac{Q_s (1 + D)}{Cs m_a}$$

In cui:

- $D = 0,3$ ; è la dispersione termica dell'air dryer (DICAM).

La tipologia del solvente e quindi il calore specifico, il calore latente, il massa molecolare, la pressione di vapore, le temperature e la massa d'aria nell'impianto saranno descritte nell'analisi d'inventario per ogni scenario.

#### **2.3.2.4. TORCIA**

L'impianto per l'estrazione del PHB prevede una serie di spurghi dei solventi, derivanti dal air dryer, che per non essere emessi direttamente in ambiente vengono bruciati in torcia.

I fattori di emissione (Tabella 11) per la combustione di una tonnellata di rifiuti pericolosi sono tratti dal report dell'agenzia europea per l'ambiente: "EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2013", in particolare sono tratti dalla sezione "5.C.1.b Industrial waste incineration including hazardous waste and sewage sludge" (EMEP/EEA).

**Tabella 11 – Fattori di emissione per l'incenerimento dei rifiuti industriali compresi i rifiuti pericolosi e fanghi di depurazione, i valori sono riferiti a 1 t di rifiuto bruciato (EMEP/EEA)**

| <b>INQUINANTE</b>      | <b>VALORE</b> |
|------------------------|---------------|
| NO <sub>x</sub> (kg)   | 0,87          |
| CO (kg)                | 0,07          |
| NMVOOC (kg)            | 7,4           |
| SO <sub>2</sub> (kg)   | 0,047         |
| TSP (kg)               | 0,01          |
| PM <sub>10</sub> (kg)  | 0,007         |
| PM <sub>2,5</sub> (kg) | 0,004         |
| BC (kg)                | 3,5           |
| Pb (kg)                | 1,3           |
| Cd (kg)                | 0,1           |
| Hg (kg)                | 0,056         |
| As (kg)                | 0,016         |
| Ni (kg)                | 0,14          |
| PCDD/F (kg)            | 350           |
| Total 4 PAHs (kg)      | 0,02          |
| HCB (kg)               | 0,002         |

Per la combustione degli spurghi sono stati assunti i fattori di emissione dei rifiuti pericolosi, in quanto gli spurghi stessi sono stati definiti rifiuti pericolosi con i relativi codici CER riportati nel D. Lgs. 152/2006 allegato D (D. Lgs. 152/2006).

#### **2.3.2.5. PERVAPORATION**

La separazione delle miscele liquide si suppone che avvenga attraverso un processo di pervaporazione.

La pervaporazione è un processo di separazione in cui una miscela liquida composta da due o più componenti viene separata per vaporizzazione parziale attraverso una densa membrana non porosa. Durante pervaporazione, la miscela è a diretto contatto con un lato della membrana mentre il permeato viene rimosso, allo stato di vapore, dalla parte opposta, attraverso una pompa a vuoto o un gas inerte, e poi condensato. La forza motrice per il trasferimento di massa dai lati della membrana è un gradiente di potenziale chimico, stabilito applicando una differenza di pressioni parziali dei permeanti attraverso la membrana. La differenza di pressione parziale può essere creata riducendo la pressione totale sul lato del permeato della membrana utilizzando un sistema di pompa a vuoto o da un gas inerte (Aptel *et al.*, 1972; Neel, 1991).

Tutti i dati sono riportati dettagliatamente nell'analisi d'inventario per gli scenari analizzati. I risultati riguardano una stima preliminare, sono state fatte varie assunzioni semplificative:

- l'esistenza di una membrana efficace nel separare i solventi;
- separazione perfetta

Viste queste assunzioni, non è stata realizzata una ottimizzazione del processo di separazione.

I consumi energetici per la fase di condensazione sono gli stessi descritti per l'air dryer (2.3.2.3 Air dryer):

$$E_c = \frac{m_w P_w}{d}$$

in cui:

- $m_w$  è la massa d'acqua che serve per raffreddare;
- $P_w = 20 \text{ atm} = 2026500 \text{ Pa}$ ; è la pressione dell'acqua nell'impianto per la condensazione;
- $d = 1000 \text{ kg/m}^3$ ; è la densità dell'acqua.

## **2.4. L'ANALISI D'INVENTARIO**

Di seguito verranno descritte le tecnologie per ogni scenario analizzato, l'inventario dei flussi di input e output di ogni processo è riferito all'unità funzionale.

Per i tre scenari che utilizzano i solventi alogenati, il brevetto utilizza una biomassa di partenza contenente soltanto il 37,8% in peso di PHB, il fatto che più del 50% della biomassa sia composto da non-PHB richiede un processo di pretrattamento per eliminare le impurità (lipidi e pigmenti) con l'utilizzo di solventi quali: il metanolo o l'acetone. Si è deciso successivamente di ridimensionare questi processi ipotizzando di portare la percentuale di PHB nella biomassa al 74% in concordanza con il processo proposto dal CIRI EA, ed eliminare di conseguenza i processi di pretrattamento in quanto più del 50% della biomassa è composta da PHB. Di seguito, per questi tre scenari sono stati riportati i dati d'inventario solo per quest'ultimo ridimensionamento.

### 2.4.1. SCENARIO 1 “SLURRY – NOETA”

Questo scenario prevede l'estrazione di PHB da uno slurry in cui la biomassa è alla concentrazione di 50 g/l in sospensione acquosa, con una resa dell'85%, la Figura 18 mostra uno schema semplificato dei processi dello scenario analizzato dimensionati su scala industriale.

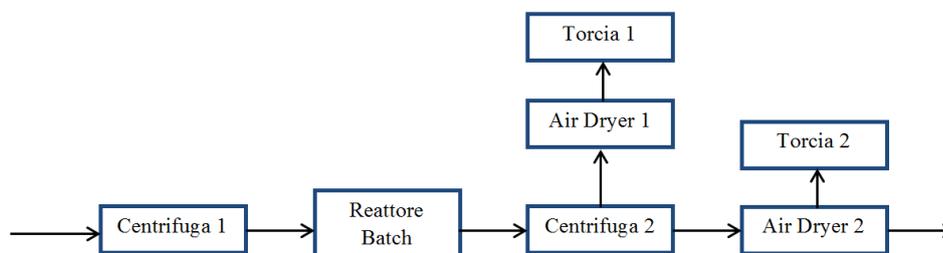


Figura 18 - Scema dello scenario 1 “Slurry-NoEta”

Su scala di laboratorio vengono considerati i seguenti quantitativi di:

- massa della biomassa:  $m_{lab} = 50 \text{ mg}$ ;
- volume di acqua per originare lo 'slurry':  $v_{w \text{ lab}} = 1 \text{ ml}$ ;
- volume di dimetilcarbonato:  $v_{DMC \text{ lab}} = 2 \text{ ml}$ .

Si assume:

- $d_{bio} = 1 \text{ kg/l}$ , è la densità della biomassa solida assunta uguale a quella dell'acqua;
- $d_w = 1 \text{ kg/l}$ , è la densità dell'acqua.

#### 2.4.1.1. CENTRIFUGA 1

La biomassa esce dalla fase di coltivazione alla concentrazione di 10 g/l, è necessario centrifugarla per portarla alla concentrazione di 50 g/l.

Si considera la centrifuga descritta nel paragrafo: 2.3.2.1 Centrifuga.

In Tabella 12 sono riportati i flussi in input e output allocati a 1 kg di PHB.

Tabella 12 - Inventario della centrifuga 1, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT                                       |          |                   |
|---|----------|-------------------|
| Flussi                                      | Quantità | Note              |
| Biomassa in sospensione acquosa 10 g/l (kg) | 162,05   | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                      | 0,41     | Flusso intermedio |
| OUTPUT                                      |          |                   |
| Flussi                                      | Quantità | Note              |
| Biomassa in sospensione acquosa 50 g/l (kg) | 33,7     | Flusso intermedio |
| Acqua di scarto (kg)                        | 128,35   | Flusso intermedio |

La biomassa in sospensione acquosa è destinata al rettore batch per essere miscelata con il DMC.

L'acqua di scarto viene riciclata per altri cicli di coltivazione della biomassa.

➤ **Input**

L'energia elettrica per il funzionamento della centrifuga è definita nel capitolo 2.3.2.1 Centrifuga:

$$E = 7,85 \text{ MJ}$$

La biomassa solida in ingresso:

$$m_{s \text{ in}} = \left( \frac{\frac{m}{d_{bio}}}{\frac{m}{d_{bio}} + v_{w \text{ lab}}} \right) V d_{bio} = \left( \frac{\frac{0,01 \text{ g}}{1 \frac{\text{g}}{\text{ml}}}}{\frac{0,01 \text{ g}}{1 \frac{\text{g}}{\text{ml}}} + 1 \text{ ml}} \right) 3100 \text{ l} \cdot 1 \frac{\text{kg}}{\text{l}} = 30,69 \text{ kg}$$

in cui:

- $m = 0,01 \text{ g}$ , è la massa solida in 1 ml di soluzione acquosa per essere alla concentrazione di 10 g/l;
- $V$ ; è il volume della centrifuga.

La soluzione acquosa per portare la biomassa a 10 g/l:

$$m_{w \text{ in}} = \left( \frac{v_{w \text{ lab}}}{\frac{m}{d_{bio}} + v_{w \text{ lab}}} \right) V d_w = \left( \frac{1 \text{ ml}}{\frac{0,01 \text{ g}}{1 \frac{\text{g}}{\text{ml}}} + 1 \text{ ml}} \right) 3100 \text{ l} \cdot 1 \frac{\text{kg}}{\text{l}} = 3069,31 \text{ kg}$$

Si ottiene la biomassa solida in sospensione acquosa alla concentrazione di 10 g/l:

$$m_{in} = m_{s \text{ in}} + m_{w \text{ in}} = 30,69 \text{ kg} + 3069,31 = 3100 \text{ kg}$$

➤ **Output**

In uscita si ottiene la biomassa in sospensione acquosa alla concentrazione di 50 g/l e l'acqua di scarto.

La biomassa in sospensione acquosa alla concentrazione di 50 g/l è:

$$m_{out} = m_{s \text{ in}} + \left( \frac{m_{s \text{ in}}}{c} d_w \right) = 30,69 \text{ kg} + \left( \frac{30,69 \text{ kg}}{0,05 \frac{\text{kg}}{\text{l}}} \cdot 1 \frac{\text{kg}}{\text{l}} \right) = 644,5 \text{ kg}$$

in cui:

- $c = 0,05 \text{ kg/l}$ , è la concentrazione della biomassa che si ottiene in uscita dalla centrifuga.

L'acqua di scarto:

$$m_{w \text{ out}} = m_{in} - m_{out} = 3069,31 \text{ kg} - 644,5 \text{ kg} = 2455,5 \text{ kg}$$

#### 2.4.1.2. REATTORE BATCH

La biomassa alla concentrazione di  $50 \text{ g/l}$  viene miscelata con il dimetilcarbonato alla temperatura di  $90 \text{ °C}$  per  $1 \text{ h}$ .

Si considera il reattore batch descritto al paragrafo: 2.3.2.2 Reattore batch.

In Tabella 13 sono riportati i flussi in input e output riferiti a  $1 \text{ kg}$  di PHB.

Tabella 13 - Inventario del reattore batch, i flussi sono riferiti a  $1 \text{ kg}$  di PHB

| INPUT   |          |                   |
|---|----------|-------------------|
| Flussi  | Quantità | Note              |
| Biomassa in sospensione acquosa $50 \text{ g/l}$ (kg) | 33,7     | Flusso intermedio |
| Dimetilcarbonato (kg)                                 | 68,6     | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                                | 0,35     | Flusso intermedio |
| Energia termica (MJ)                                  | 17,3     | Flusso intermedio |
| OUTPUT  |          |                   |
| Flussi  | Quantità | Note              |
| Miscela: Biomassa + Dimetilcarbonato                  | 102,3    | Flusso intermedio |

La miscela composta dallo 'slurry' e il DMC è destinata alla centrifuga 2.

Si evidenzia che la massa di  $68,6 \text{ kg}$  di DMC è la massa totale necessaria per l'estrazione di  $1 \text{ kg}$  di PHB, ma in realtà per ogni ciclo produttivo sono necessari solo  $9,54 \text{ kg}$  di DMC di nuova generazione, mentre  $59,06 \text{ kg}$  di DMC ( $58,52 \text{ kg} + 0,54 \text{ kg}$ ) derivano dal recupero del ciclo precedente.

#### ➤ Input

La biomassa solida in ingresso nel reattore batch:

$$m_{s in} = \left( \frac{\frac{m_{bio lab}}{d_{bio}}}{\frac{m_{bio lab}}{d_{bio}} + v_w lab + v_{DMC lab}} \right) V d_{bio} =$$

$$= \left( \frac{\frac{0,05 g}{1 \frac{g}{ml}}}{\frac{0,05 g}{1 \frac{g}{ml}} + 1 ml + 2ml} \right) 3000l \cdot 1 \frac{kg}{l} = 49,18 kg$$

L'acqua in ingresso per formare lo 'slurry':

$$m_{w in} = \left( \frac{v_w lab}{\frac{m_{bio lab}}{d_{bio}} + v_w lab + v_{DMC lab}} \right) V d_{H_2O} =$$

$$= \left( \frac{1 ml}{\frac{0,05 g}{1 \frac{g}{ml}} + 1 ml + 2ml} \right) 3000l \cdot 1 \frac{kg}{l} = 983,61kg$$

La biomassa alla concentrazione di 50g/l in input nel reattore batch è:

$$m_{in} = m_{bio in} + m_{w in} = 49,18 kg + 983,61 kg = 1032,79kg$$

Il dimetilcarbonato (DMC) in ingresso:

$$m_{DMC in} = \left( \frac{v_{DMC lab}}{\frac{m_{bio lab}}{d_{bio}} + v_w lab + v_{DMC lab}} \right) V d_{DMC} =$$

$$= \left( \frac{1 ml}{\frac{0,05 g}{1 \frac{g}{ml}} + 1 ml + 2ml} \right) 3000l \cdot 1,069 \frac{kg}{l} = 2102,95 kg$$

in cui:

- $d_{DMC} = 1,069 kg/l$ , è la densità del dimetilcarbonato.

L'energia elettrica per il funzionamento delle pale del reattore:

$$E = P_s V t = 1 \frac{kW}{m^3} 3m^3 1h = 3 kWh = 10,8MJ$$

- $t = 1 h$ , è la durata del processo di miscelazione.

L'energia termica, fornita al sistema come vapore:

$$Q = m_{out} C_s \Delta T = 3135,74 \text{ kg} \cdot 2605,65 \frac{\text{J}}{\text{kg K}} \cdot 65 \text{ K} = 531091660,5 \text{ J}$$

$$= 531,09 \text{ MJ}$$

$$\Delta T = T_{reaz} - T_{amb} = 90 \text{ }^\circ\text{C} - 25 \text{ }^\circ\text{C} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$$

Il calore specifico della miscela composta da acqua e dimetilcarbonato viene stimata con una media pesata:

$$C_s = \frac{(C_{s \text{ DMC}} m_{\text{DMC in}}) + (C_{s \text{ H}_2\text{O}} m_{\text{w in}})}{m_{\text{DMC in}} + m_{\text{w in}}} =$$

$$= \frac{\left(1866 \frac{\text{J}}{\text{kg K}} \cdot 2102,95 \text{ kg}\right) + \left(4187 \frac{\text{J}}{\text{kg K}} \cdot 983,61 \text{ kg}\right)}{2102,95 \text{ kg} + 983,61 \text{ kg}}$$

$$= 2605,65 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$$

in cui:

- $C_{s \text{ DMC}} = 1866 \text{ J/kg/K}$  (Steele *et al.*, 1997), è il calore specifico del dimetilcarbonato;
- $C_{s \text{ w}} = 4187 \text{ J/kg/K}$ , è il calore specifico dell'acqua.

### ➤ Output

In uscita si ottiene una miscela composta dalla biomassa in sospensione acquosa e dimetilcarbonato:

$$m_{out} = m_{in} + m_{\text{DMC in}} = 1032,79 + 2102,95 \text{ kg} = 3135,74 \text{ kg}$$

#### 2.4.1.3. CENTRIFUGA 2

La miscela in uscita dal reattore batch viene centrifugata per ottenere una miscela composta da DMC/PHB e allontanare la biomassa residua e l'acqua.

Si considera la centrifuga descritta nel paragrafo: 2.3.2.1 Centrifuga.

In Tabella 14 sono riportati i flussi in input e output allocati a 1 kg di PHB.

**Tabella 14 - Inventario della centrifuga 2, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB**

| INPUT                                |          |                   |
|--------------------------------------|----------|-------------------|
| Flussi                               | Quantità | Note              |
| Miscela: Biomassa + Dimetilcarbonato | 102,3    | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)               | 0,25     | Flusso intermedio |
| OUTPUT                               |          |                   |
| Flussi                               | Quantità | Note              |
| Soluzione: DMC/PHB                   | 64,56    | Flusso intermedio |
| Slurry residuo                       | 1,19     | Flusso intermedio |
| Acqua di scarto                      | 36,55    | Flusso intermedio |

Gli output sono destinati a processi differenti:

- la soluzione DMC/PHB è destinata all'air dryer per il recupero del PHB;
- lo slurry residuo verrà indirizzato verso un processo di essiccazione per il recupero del DMC;
- l'acqua di scarto contenente DMC è riciclabile per altri processi di coltivazione.

➤ **Input**

L'energia elettrica per il funzionamento della centrifuga è definita nel paragrafo 2.3.2.1

Centrifuga:

$$E = 7,85 \text{ MJ}$$

La biomassa solida in ingresso:

$$m_{s \text{ in}} = \left( \frac{\frac{m_{bio \text{ lab}}}{d_{bio}}}{\frac{m_{bio \text{ lab}}}{d_{bio}} + v_{w \text{ lab}} + v_{DMC \text{ lab}}} \right) V d_{bio} =$$

$$= \left( \frac{\frac{0,05 \text{ g}}{1 \frac{\text{g}}{\text{ml}}}}{\frac{0,05 \text{ g}}{1 \frac{\text{g}}{\text{ml}}} + 1 \text{ ml} + 2 \text{ ml}} \right) 3100 \text{ l} 1 \frac{\text{kg}}{\text{l}} = 50,82 \text{ kg}$$

L'acqua in ingresso è:

$$m_{w \text{ in}} = \left( \frac{v_{w \text{ lab}}}{\frac{m_{bio \text{ lab}}}{d_{bio}} + v_{w \text{ lab}} + v_{DMC \text{ lab}}} \right) V d_w = \left( \frac{1 \text{ ml}}{\frac{0,05 \text{ g}}{1 \frac{\text{g}}{\text{ml}}} + 1 \text{ ml} + 2 \text{ ml}} \right) 3100 \text{ l} 1 \frac{\text{kg}}{\text{l}}$$

$$= 1016,39 \text{ kg}$$

Il dimetilcarbonato (DMC) in ingresso é:

$$m_{DMC \text{ in}} = \left( \frac{v_{DMC \text{ lab}}}{\frac{m_{bio \text{ lab}}}{d_{bio}} + v_{w \text{ lab}} + v_{DMC \text{ lab}}} \right) V d_{DMC} =$$

$$= \left( \frac{2 \text{ ml}}{\frac{0,05 \text{ g}}{1 \frac{\text{g}}{\text{ml}}} + 1 \text{ ml} + 2 \text{ ml}} \right) 3100 \text{ l} 1,069 \frac{\text{kg}}{\text{l}} = 2173,05 \text{ kg}$$

La massa in input nella centrifuga derivante dalla miscelazione nel reattore è:

$$m_{in} = m_{s in} + m_{w in} + m_{DMC in} = 50,82 + 1016,39 \text{ kg} + 2173,05 = 3240,26 \text{ kg}$$

### ➤ Output

In uscita dal processo di centrifugazione ottengo i seguenti output:

- la soluzione DMC/PHB; (continuerà il percorso per l'estrazione del PHB);
- lo 'slurry' residuo;
- l'acqua di scarto contenente una parte di DMC.

L'acqua di scarto è composta dall'acqua dello 'slurry' della biomassa con una parte di DMC in funzione della sua solubilità. L'acqua di scarto destinata al trattamento delle acque è:

$$m_{w out} = m_{w in} + m_{DMC sol} = 1016,39 \text{ kg} + 141,28 = 1157,67 \text{ kg}$$

in cui:

- $m_{DMC sol}$  è il DMC che si è disciolto nell'acqua.

La massa del DMC che viene disciolto nell'acqua è:

$$m_{DMC sol} = S_{DMC} \frac{m_{w in}}{d_w} = 0,139 \frac{\text{kg}}{\text{l}} \frac{1016,39 \text{ kg}}{1 \frac{\text{kg}}{\text{l}}} = 141,28 \text{ kg}$$

in cui:

- $S_{DMC} = 139 \text{ g/l}$ , è la solubilità del DMC in acqua.

Lo 'slurry' residuo è composto dalla biomassa solida residua e dalla soluzione DMC/PHB. La soluzione DMC/PHB che forma lo slurry, si assume che abbia un peso pari alla biomassa solida residua.

Lo 'slurry' residuo è:

$$\begin{aligned} m_{slurry out} &= m_{s res} + m_{DMC sl} + m_{PHB sl} = 18,85 \text{ kg} + 18,56 \text{ kg} + 0,29 \text{ kg} = \\ &= 37,7 \text{ kg} \end{aligned}$$

in cui:

- $m_{s res}$  è la biomassa solida residua;
- $m_{DMC sl}$  è il dimetilcarbonato che rimane nella biomassa solida residua;
- $m_{PHB sl}$  è il PHB disciolto nel DMC che rimane nella biomassa solida residua.

La massa solida residua è:

$$m_{s\ res} = m_{s\ in} - m_{PHB} = 50,82\ kg - 31,97 = 18,85\ kg$$

in cui:

- $m_{PHB}$  è la massa di PHB che viene estratta dalla biomassa solida.

La massa di PHB estratta è:

$$m_{PHB} = m_{s\ in} P_{PHB} r = 50,82\ kg \cdot 0,74 \cdot 0,85 = 31,97\ kg$$

in cui:

- $P_{PHB} = 0,74$  è la percentuale in peso di PHB nella biomassa;
- $r = 0,85$  è la resa di estrazione derivante dal processo.

La massa di DMC che va a formare lo 'slurry' è:

$$m_{DMC\ sl} = \frac{m_{s\ res}}{C_{PHB} + 1} = \frac{18,85\ kg}{0,0157 \frac{kg_{PHB}}{kg_{DMC}} + 1} = 18,56\ kg$$

in cui:

- $C_{PHB}$  è la concentrazione del PHB nel DMC.

La concentrazione del PHB nel DMC è:

$$C_{PHB} = \frac{m_{PHB}}{m_{DMC\ in} - m_{DMC\ sol}} = \frac{31,97\ kg}{2173,05\ kg - 141,28\ kg} = 0,0157 \frac{kg_{PHB}}{kg_{DMC}}$$

La massa di PHB disciolto nel DMC che va a formare lo 'slurry' è:

$$m_{PHB\ sl} = \frac{m_{s\ res}}{1 + \frac{1}{C_{PHB}}} = \frac{18,85\ kg}{1 + \frac{1}{0,0157 \frac{kg_{PHB}}{kg_{DMC}}}} = 0,29\ kg$$

La soluzione di DMC/PHB che si ottiene in uscita, e destinata a proseguire la filiera per l'estrazione del PHB, è:

$$m_{out} = m_{in} - m_{slurry\ out} - m_{w\ out} = 3240,26\ kg - 37,7\ kg - 1157,67\ kg = 2044,88\ kg.$$

#### 2.4.1.4. AIR DRYER 1

Dallo 'slurry' residuo, ottenuto dalla centrifuga 2, è possibile recuperare il DMC da riutilizzare nei cicli successivi.

Questa fase prevede l'essiccazione dello 'slurry' nell'air dryer, e il recupero del DMC tramite condensazione, descritti nel paragrafo: 2.3.2.3 Air dryer.

Il dimensionamento dell'air dryer e del condensatore è stimato su 1000 kg di DMC da far evaporare e recuperare.

In Tabella 15 sono riportati i flussi di input e output per la fase di trattamento dello 'slurry' e per la condensazione e il recupero del DMC evaporato, riferiti a 1 kg di PHB.

Tabella 15 - Inventario dell'air dryer 1, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT                                      |          |                   |
|--|----------|-------------------|
| Flussi                                     | Quantità | Note              |
| Slurry residuo                             | 1,19     | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                     | 0,01     | Flusso intermedio |
| Energia termica (MJ)                       | 0,11     | Flusso intermedio |
| Energia elettrica per il condensatore (MJ) | 0,005    | Flusso intermedio |
| OUTPUT                                     |          |                   |
| Flussi                                     | Quantità | Note              |
| DMC recuperato (kg)                        | 0,54     | Flusso intermedio |
| DMC spurgo (kg)                            | 0,05     | Flusso intermedio |
| Residuo solido secco (kg)                  | 0,6      | Flusso intermedio |

In output dall'air dryer ottengo:

- Il DMC recuperato che viene riutilizzato per i cicli di estrazione successivi di PHB;
- il DMC spurgo che viene emesso direttamente in ambiente;
- il residuo solido secco destinato al processo di incenerimento di rifiuti solidi pericolosi.

#### ➤ Input

In ingresso all'air dryer c'è lo 'slurry' composto dalla biomassa residua e la soluzione DMC/PHB in uscita dalla centrifuga:

$$m_{in} = m_{DMC} + m_{PHB\ sl} + m_{s\ res} = 1000\ kg + 15,7\ kg + 1015,7\ kg = 2031,4\ kg$$

in cui:

- $m_{DMC} = 1000 \text{ kg}$ , è la massa di DMC da far evaporare;
- $m_{PHB \text{ sl}}$ , è la massa di PHB disciolto nel DMC;
- $m_{s \text{ res}}$ , la biomassa solida residua.

La massa di PHB disciolta nel DMC:

$$m_{PHB \text{ sl}} = m_{DMC} C_{PHB} = 1000 \text{ kg} \cdot 0,0157 \frac{\text{kg}}{\text{kg}} = 15,7 \text{ kg}$$

in cui:

- $C_{PHB} = 0,0157 \text{ kg/kg}$ ; è la concentrazione del PHB nel DMC (2.4.1.3 Centrifuga 2).

Lo 'slurry' residuo è composto dalla biomassa solida residua e dalla soluzione DMC/PHB. La soluzione DMC/PHB che forma lo slurry, si assume che abbia un peso pari alla biomassa solida residua.

Si ottiene che la biomassa solida residua è:

$$m_{s \text{ res}} = m_{DMC} + m_{PHB \text{ sl}} = 1000 \text{ kg} + 15,7 \text{ kg} = 1015,7 \text{ kg}$$

Il calore da fornire per far evaporare 1000 kg di DMC è:

$$\begin{aligned} Q &= m_{DMC} \lambda + m_a C_s \Delta T' = 1000 \text{ kg} \cdot 93,05 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} + 1300 \text{ kg} \cdot 1,866 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \cdot 40 \text{ K} \\ &= 190082 \text{ kJ} = 190,082 \text{ MJ} \end{aligned}$$

in cui:

- $m_{DMC} = 1000 \text{ kg}$ , è la massa del solvente che deve essere fatto evaporare;
- $m_a = 1300 \text{ kg}$ , è la massa d'aria che deve essere riscaldata nell'impianto;
- $\lambda = 93,05 \text{ kJ/kg}$ , è il calore latente di vaporizzazione del DMC;
- $C_s = 1,866 \text{ kJ/kg/K}$  (Steele *et al.*, 1997), è il calore specifico del solvente;
- $\Delta T'$  è la variazione di temperatura dell'aria tra la temperatura in uscita dall'essiccatore e la temperatura in uscita dal condensatore.

La variazione di temperatura dell'aria tra la temperatura in uscita dall'essiccatore e la temperatura in uscita dal condensatore è:

$$\Delta T' = T_{out} - T'_{out} = 80 \text{ }^\circ\text{C} - 40 \text{ }^\circ\text{C} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$$

in cui:

- $T_{out} = 80 \text{ } ^\circ\text{C}$ , è la temperatura in uscita dall'essiccatore;
- $T'_{out} = 40 \text{ } ^\circ\text{C}$ , è la temperatura del DMC condensato.

L'energia elettrica per il flusso d'aria e per l'avanzamento della miscela da essiccare è:

$$E = \frac{Q}{8,9} = \frac{190082 \text{ kJ}}{8,9} = 21357,5 \text{ kJ} = 21,36 \text{ MJ}$$

Il solvente che viene fatto evaporare è possibile in parte recuperarlo con un processo di condensazione in cui è necessario stimare i consumi energetici per il pompaggio dell'acqua di raffreddamento:

$$E_c = \frac{m_w P_w}{d} = \frac{4363,53 \text{ kg } 2026500 \text{ Pa}}{1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 8842693,5 \text{ J} = 8,84 \text{ MJ}$$

in cui:

- $m_w$  è la massa d'acqua che serve per raffreddare il solvente;
- $P_w = 20 \text{ atm} = 2026500 \text{ Pa}$ ; è la pressione dell'acqua nell'impianto per la condensazione;
- $d = 1000 \text{ kg/m}^3$ ; è la densità dell'acqua.

La massa d'acqua per il raffreddamento del solvente è:

$$m_w = \frac{Q_{raf}}{C_{S_w} \Delta T_w} = \frac{182701 \text{ kJ}}{4,187 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} 10\text{K}} = 4363,53 \text{ kg}$$

in cui:

- $Q_{raf}$  è il calore che deve essere raffreddato;
- $C_{S_w} = 4,187 \text{ kJ/kg K}$ ; è il calore specifico dell'acqua;
- $\Delta T_w = 10 \text{ } ^\circ\text{C}$  è la variazione di temperatura da attribuire all'acqua di raffreddamento.

Il calore che deve essere raffreddato è:

$$\begin{aligned} Q_{raf} &= m_{DMC \text{ rec}} \lambda + m_a C_s \Delta T' = 920,7 \text{ kg } 93,05 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} + 1300 \text{ kg } 1,866 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} 40\text{K} \\ &= 182701 \text{ kJ} \end{aligned}$$

in cui:

- $m_{DMC\ rec}$  è la massa del DMC che viene recuperato.

La massa del DMC recuperata è:

$$m_{DMC\ rec} = m_{out\ ess} - m_{persa} = 1713,9\text{kg} - 793,2\text{kg} = 920,7\text{kg}$$

in cui:

- $m_{out\ ess}$  è la massa del DMC allora stato gassoso in uscita dall'essiccatore;
- $m_{persa}$  è la massa del DMC che rimane allo stato gassoso che non sono in grado di recuperare.

La massa del DMC allo stato gassoso in uscita dall'essiccatore:

$$m_{out\ ess} = m_{DMC} + m_{DMC\ air} = 1000\text{kg} + 713,9\text{kg} = 1713,9\text{kg}$$

in cui:

- $m_{DMC} = 1000\text{kg}$ ; è la massa del DMC in input nell'essiccatore che devo far evaporate allora stato gassoso in uscita dall'essiccatore;
- $m_{s\ air}$  è la massa del solvente che rimane in aria allo stato gassoso, derivante dai cicli precedenti.

La massa del solvente che rimane in aria allo stato gassoso, derivante dai cicli precedenti:

$$m_{DMC\ air} = m_{persa} - m_{spurgo} = 793,2\text{kg} - 79,3\text{kg} = 713,9\text{kg}$$

in cui:

- $m_{persa}$  è la massa del solvente che rimane allo stato gassoso che non sono in grado di recuperare;
- $m_{spurgo}$  è la massa del solvente allo stato gassoso immesso in ambiente a causa dello spurgo dell'impianto;

La massa del DMC allo stato gassoso immesso in ambiente a causa dello spurgo dell'impianto:

$$m_{spurgo} = m_{persa} S = 793,2\text{kg} \cdot 0,1 = 79,3\text{kg}$$

in cui:

- $m_{persa}$  è la massa del DMC che rimane allo stato gassoso che non sono in grado di recuperare;
- $S = 0,1$ ; è lo spurgo dell'impianto.

La massa del solvente è la massa del DMC che rimane allo stato gassoso che non sono in grado di recuperare nel condensatore.

$$m_{persa} = MM_s \frac{\mu_a}{1 - R_p} R_p = 90 \frac{kg}{kmol} \frac{45,1 kmol}{1 - 0,16} 0,16 = 793,2 kg$$

in cui:

- $MM_s = 90 \text{ kg/kmol}$ , è la massa molecolare del DMC;
- $\mu_a$  solo le moli di aria nell'impianto;
- $R_p$  è il rapporto tra la pressione di vapore del DMC alla temperatura che deve essere condensato e la pressione dell'aria nell'impianto.

Il rapporto tra la pressione di vapore del DMC alla temperatura che deve essere condensato e la pressione dell'aria nell'impianto è:

$$R_p = \frac{P_v}{P_i} = \frac{16,663 kPa}{102 kPa} = 0,16$$

in cui:

- $P_v = 16,663 \text{ kPa}$  (Steele *et al.*, 1997), è la pressione di vapore DMC alla temperatura che deve essere condensato ovvero  $40^\circ\text{C}$ ;
- $P_i = 102 \text{ kPa}$ , è la pressione dell'aria nell'impianto.

Le moli di aria:

$$u_a = \frac{m_a}{MM_a} = \frac{1300 kg}{28,8 \frac{kg}{kmol}} = 45,1 kmol$$

in cui:

- $MM_a = 28,8 \text{ kg/kmol}$ ; è la massa molecolare dell'aria.

La massa d'aria influisce sulla temperatura di input dell'essiccatore, e quest'ultima deve essere controllata perché non deve raggiungere valori che potrebbero degradare il prodotto che deve essere essiccato:

$$T_{in} = T_{out} + \frac{m_{DMC} \lambda (1 + D)}{Cs m_a} = 80^\circ\text{C} + \frac{1000 kg \cdot 93,05 \frac{kJ}{kg K} (1 + 0,3)}{1,866 \frac{kJ}{kg K} \cdot 1300 kg} = 129,9^\circ\text{C}$$

temperatura adatta per non degradare il PHB.

### ➤ **Output**

In uscita dal processo di essiccazione e di condensazione si ottiene:

- la biomassa solida secca;
- il DMC recuperato;
- lo spurgo di DMC.

La biomassa solida secca è composta dalla biomassa residua solida più il PHB che precipita dal momento che il DMC evapora. Si ha la biomassa solida secca:

$$m_{s\ out} = m_{s\ res} + m_{PHB\ sl} = 1015,7\ kg + 15,7\ kg = 1031,4\ kg$$

Il DMC recuperato è:

$$m_{DMC\ rec} = 920,7\ kg$$

Lo spurgo di DMC è:

$$m_{spurgo} = 79,3\ kg$$

#### **2.4.1.5. TORCIA 1**

Lo spurgo del DMC derivante dall'air dryer 1 non viene rilasciato direttamente in ambiente ma viene bruciato in torcia descritta al paragrafo: 2.3.2.4 Torcia.

In Tabella 16 sono riportati i flussi di input e output per la combustione in torcia dello spurgo del DMC, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB.

Lo spurgo del DMC viene identificato come un rifiuto pericoloso nel D. Lgs. 152/2006 allegato D con il seguente codice CER: 070704\* (D. Lgs. 152/2006) (comunicazione personale del Dott. Garzia).

**Tabella 16 - Inventario della torcia 1, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB**

| <b>INPUT</b>           |                        |                   |
|------------------------|------------------------|-------------------|
| <b>Flussi</b>          | <b>Quantità</b>        | <b>Note</b>       |
| DMC spurgo (kg)        | 0,05                   | Flusso intermedio |
| <b>OUTPUT</b>          |                        |                   |
| <b>Flussi</b>          | <b>Quantità</b>        | <b>Note</b>       |
| NO <sub>x</sub> (kg)   | 4,04 10 <sup>-5</sup>  | Flusso elementare |
| CO (kg)                | 3,25 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| NMVOC (kg)             | 3,44 10 <sup>-4</sup>  | Flusso elementare |
| SO <sub>2</sub> (kg)   | 2,18 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| TSP (kg)               | 4,65 10 <sup>-7</sup>  | Flusso elementare |
| PM <sub>10</sub> (kg)  | 3,25 10 <sup>-7</sup>  | Flusso elementare |
| PM <sub>2,5</sub> (kg) | 1,86 10 <sup>-7</sup>  | Flusso elementare |
| BC (kg)                | 5,58 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |
| Pb (kg)                | 6,04 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| Cd (kg)                | 4,65 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |
| Hg (kg)                | 7,6 10 <sup>-9</sup>   | Flusso elementare |
| As (kg)                | 7,44 10 <sup>-10</sup> | Flusso elementare |
| Ni (kg)                | 6,51 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |
| PCDD/F (kg)            | 1,63 10 <sup>-11</sup> | Flusso elementare |
| Total 4 PAHs (kg)      | 9,29 10 <sup>-10</sup> | Flusso elementare |
| HCB (kg)               | 9,29 10 <sup>-11</sup> | Flusso elementare |

#### **2.4.1.6. AIR DRYER 2**

La soluzione DMC/PHB in uscita dalla centrifuga 2 viene trattata in modo da recuperare il PHB solido grazie all'evaporazione del DMC, il DMC evaporato riesce ad essere in parte recuperato grazie al condensatore.

La separazione del DMC dal PHB avviene tramite l'utilizzo di un air dryer descritto al paragrafo: 2.3.2.3 Air dryer.

Le condizioni di questo processo sono le stesse descritte nel paragrafo: 2.4.1.4 Air Dryer 1; l'unica eccezione è che in questo caso non è presente la biomassa residua.

In Tabella 17 sono riportati i flussi di input e output per la fase di recupero del PHB dalla soluzione DMC/PHB e per la condensazione e il recupero del DMC evaporato, riferiti a 1 kg di PHB.

**Tabella 17 - Inventario dell'air dryer 2, i flussi sono rifiuti a 1 kg di PHB**

| <b>INPUT</b>                               |                 |                   |
|--|-----------------|-------------------|
| <b>Flussi</b>                              | <b>Quantità</b> | <b>Note</b>       |
| Soluzione: DMC/PHB (kg)                    | 64,56           | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                     | 1,36            | Flusso intermedio |
| Energia termica (MJ)                       | 12,08           | Flusso intermedio |
| Energia elettrica per il condensatore (MJ) | 0,56            | Flusso intermedio |
| <b>OUTPUT</b>                              |                 |                   |
| <b>Flussi</b>                              | <b>Quantità</b> | <b>Note</b>       |
| PHB (kg)                                   | 1               | Flusso intermedio |
| DMC recuperato (kg)                        | 58,52           | Flusso intermedio |
| DMC spurgo (kg)                            | 5,04            | Flusso intermedio |

In uscita dall'air dryer ottengo:

- il PHB solido, ovvero l'oggetto di questo studio di LCA;
- il DMC recuperato, quindi riutilizzabile per altri cicli di estrazione di PHB;
- lo spurgo di DMC viene emesso direttamente in ambiente.

#### **2.4.1.7. TORCIA 2**

Lo spurgo del DMC derivante dall'air dryer 2 non viene rilasciato direttamente in ambiente ma viene bruciato in torcia descritta al paragrafo: 2.3.2.4 Torcia.

In Tabella 18 sono riportati i flussi di input e output per la combustione in torcia dello spurgo del DMC, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB.

Lo spurgo del DMC viene identificato come un rifiuto pericoloso nel D. Lgs. 152/2006 allegato D con il seguente codice CER: 070704\* (D. Lgs. 152/2006) (comunicazione personale del Dott. Garzia).

Tabella 18 - Inventario della torcia 2, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT                  |                       |                   |
|------------------------|-----------------------|-------------------|
| Flussi                 | Quantità              | Note              |
| DMC spurgo (kg)        | 5,04                  | Flusso intermedio |
| OUTPUT                 |                       |                   |
| Flussi                 | Quantità              | Note              |
| NO <sub>x</sub> (kg)   | 4,39 10 <sup>-3</sup> | Flusso elementare |
| CO (kg)                | 3,53 10 <sup>-4</sup> | Flusso elementare |
| NMVOG (kg)             | 3,7 10 <sup>-2</sup>  | Flusso elementare |
| SO <sub>2</sub> (kg)   | 2,37 10 <sup>-4</sup> | Flusso elementare |
| TSP (kg)               | 5,04 10 <sup>-5</sup> | Flusso elementare |
| PM <sub>10</sub> (kg)  | 3,53 10 <sup>-5</sup> | Flusso elementare |
| PM <sub>2,5</sub> (kg) | 2,02 10 <sup>-5</sup> | Flusso elementare |
| BC (kg)                | 6,05 10 <sup>-7</sup> | Flusso elementare |
| Pb (kg)                | 6,55 10 <sup>-6</sup> | Flusso elementare |
| Cd (kg)                | 5,04 10 <sup>-7</sup> | Flusso elementare |
| Hg (kg)                | 2,82 10 <sup>-7</sup> | Flusso elementare |
| As (kg)                | 8,06 10 <sup>-8</sup> | Flusso elementare |
| Ni (kg)                | 7,06 10 <sup>-7</sup> | Flusso elementare |
| PCDD/F (kg)            | 1,76 10 <sup>-9</sup> | Flusso elementare |
| Total 4 PAHs (kg)      | 1,01 10 <sup>-7</sup> | Flusso elementare |
| HCB (kg)               | 1,01 10 <sup>-8</sup> | Flusso elementare |

### 2.4.2. SCENARIO 2 “DRY – NOETA”

Questo scenario prevede l'estrazione di PHB dalla biomassa secca con una resa dell'88%. La Figura 19 mostra uno schema semplificato dei processi, dello scenario analizzato, dimensionati su scala industriale.

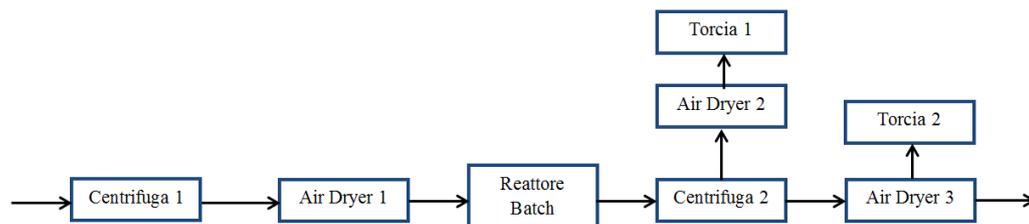


Figura 19 - Scema dello scenario 2 “Dry-NoEta”

Su scala di laboratorio vengono considerati i seguenti quantitativi di:

- massa della biomassa:  $m_{lab} = 50 \text{ mg}$ ;
- volume di dimetilcarbonato:  $v_{DMC \text{ lab}} = 2 \text{ ml}$ .

Si assume:

- $d_{bio} = 1 \text{ kg/l}$ , è la densità della biomassa solida assunta uguale a quella dell'acqua;

- $d_w = 1 \text{ kg/l}$ , è la densità dell'acqua.

#### 2.4.2.1. CENTRIFUGA 1

La biomassa esce dalla fase di coltivazione alla concentrazione di 10 g/l, è necessario centrifugarla per portarla alla concentrazione di 200 g/l prima di farla essiccare completamente.

Si considera la centrifuga descritta nel capitolo: 2.3.2.1 Centrifuga.

In Tabella 19 sono riportati i flussi in input e output sono riferiti a 1 kg di PHB.

Tabella 19 - Inventario della centrifuga 1, i flussi sono riferiti 1 kg di PHB

| INPUT  |          |                   |
|--|----------|-------------------|
| Flussi                                       | Quantità | Note              |
| Biomassa in sospensione acquosa 10 g/l (kg)  | 156,36   | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                       | 0,4      | Flusso intermedio |
| OUTPUT                                       |          |                   |
| Flussi                                       | Quantità | Note              |
| Biomassa in sospensione acquosa 200 g/l (kg) | 9,29     | Flusso intermedio |
| Acqua di scarto (kg)                         | 147,07   | Flusso intermedio |

La biomassa in sospensione acquosa 200 g/l è destinata all'air dryer 1 per essere essiccata.

L'acqua di scarto viene riciclata per altri cicli di coltivazione della biomassa.

#### 2.4.2.2. AIR DRYER 1

La biomassa in sospensione acquosa di 200 g/l, è necessario essicarla. Si considera l'air dryer descritto nel capitolo: 2.3.2.3 Air dryer.

La soluzione acquosa che viene fatta evaporare viene emessa in ambiente sotto forma di vapore acque, quindi i processi di condensazione e lo spurgo non vengono quantificati.

Il dimensionamento dell'air dryer è stimato su 1000 kg di acqua da far evaporare e recuperare.

In Tabella 20 sono riportati i flussi in input e output allocati a 1 kg di PHB.

Tabella 20 - Inventario dell'air dryer 1, i flussi sono allocati per 1 kg di PHB

| INPUT                                       |          |                   |
|---|----------|-------------------|
| Flussi                                      | Quantità | Note              |
| Biomassa in sospensione acquosa 10 g/l (kg) | 9,29     | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                      | 1,98     | Flusso intermedio |
| Energia termica (MJ)                        | 17,59    | Flusso intermedio |
| OUTPUT                                      |          |                   |
| Flussi                                      | Quantità | Note              |
| Biomassa 'dry' (kg)                         | 1,55     | Flusso intermedio |
| Vapore acqueo (kg)                          | 7,74     | Flusso elementare |

L'acqua allo stato di vapore non viene recuperato, ma immesso direttamente in ambiente.

### ➤ Input

In ingresso nell'air dryer c'è la biomassa in sospensione acquosa 200 g/l:

$$m_{in} = m_s + m_w = 200 \text{ kg} + 1000 \text{ kg} = 1200 \text{ kg}$$

in cui:

- $m_s$ , è la biomassa solida;
- $m_w = 1000 \text{ kg}$ , è la massa d'acqua.

La biomassa solida in sospensione in 1000 kg di acqua è:

$$m_s = C \frac{m_w}{d_w} = 0,2 \frac{\text{kg}}{\text{l}} \frac{1000 \text{ kg}}{1 \frac{\text{kg}}{\text{l}}} = 200 \text{ kg}$$

Il calore da fornire per far evaporare 1000 kg di DMC è:

$$Q = m_w \lambda = 1000 \text{ kg} 2272 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 2272000 \text{ kJ} = 2272 \text{ MJ}$$

in cui:

- $m_w = 1000 \text{ kg}$ , è la massa dell'acqua che deve essere fatto evaporare;
- $\lambda = 2272 \text{ kJ/kg}$ , è il calore latente di vaporizzazione dell'acqua;
- $C_s = 4,187 \text{ kJ/kg/K}$ , è il calore specifico dell'acqua.

L'energia elettrica per il flusso d'aria e per l'avanzamento del miscela da essiccare è:

$$E = \frac{Q}{8,9} = \frac{2272 \text{ MJ}}{8,9} = 255,28 \text{ MJ}$$

L'acqua viene fatta evaporare e viene espulsa sotto forma di vapore.

La massa d'aria influisce sulla temperatura di input dell'essiccatore, e quest'ultima deve essere controllata perché non deve raggiungere valori che potrebbero degradare il prodotto che deve essere essiccato:

$$T_{in} = T_{out} + \frac{m_w \lambda (1 + D)}{C_s m_a} = 80^\circ\text{C} + \frac{1000 \text{ kg} \cdot 2272 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} (1 + 0,3)}{4,187 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \cdot 14000 \text{ kg}} = 130,4^\circ\text{C}$$

temperatura in input è al di sotto della temperatura di degradazione del PHB; in cui:

$T_{out} = 80^\circ\text{C}$ , è la temperatura dell'aria in uscita dall'essiccatore;

$m_a = 14000$ , è la massa d'aria che deve essere riscaldata nell'impianto.

### ➤ Output

In uscita dal processo di essiccazione si ottiene la biomassa 'dry' e l'acqua allo stato gassoso.

La biomassa dry è:  $m_s = 200 \text{ kg}$ .

L'acqua allo stato gassoso è:  $m_w = 1000 \text{ kg}$ .

### 2.4.2.3. REATTORE BATCH

La biomassa seccata ottenuta dall'air dryer viene miscelata con il dimetilcarbonato alla temperatura di  $90^\circ\text{C}$  per 1 h.

Si considera il reattore batch descritto nel paragrafo: 2.3.2.2 Reattore batch.

In Tabella 21 sono riportati i flussi in input e output sono riferiti a 1 kg di PHB.

Tabella 21 - Inventario del reattore batch, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT                                     |          |                   |
|---|----------|-------------------|
| Flussi                                    | Quantità | Note              |
| Biomassa 'dry' (kg)                       | 1,55     | Flusso intermedio |
| Dimetilcarbonato (kg)                     | 66,19    | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                    | 0,23     | Flusso intermedio |
| Energia termica (MJ)                      | 8,22     | Flusso intermedio |
| OUTPUT                                    |          |                   |
| Flussi                                    | Quantità | Note              |
| Miscela: Biomassa + Dimetilcarbonato (kg) | 67,74    | Flusso intermedio |

Si evidenzia che la massa di 66,19 kg di DMC è la massa totale necessaria per l'estrazione di 1 kg di PHB, ma in realtà per ogni ciclo produttivo sono necessari solo 5,24 kg di DMC di nuova generazione, mentre 60,95 kg di DMC (60,46kg+0,49kg) derivano dal recupero e riciclaggio dal ciclo precedente.

#### 2.4.2.4. CENTRIFUGA 2

La miscela in uscita dal reattore batch viene centrifugata per ottenere una miscela composta da DMC/PHB e allontanare la biomassa residua.

Si considera la centrifuga descritta nel paragrafo: 2.3.2.1 Centrifuga.

In Tabella 22 sono riportati i flussi in input e output riferiti a 1 kg di PHB.

Tabella 22 - Inventario della centrifuga 2, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT                                     |          |                   |
|---|----------|-------------------|
| Flussi                                    | Quantità | Note              |
| Miscela: Biomassa + Dimetilcarbonato (kg) | 67,74    | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                    | 0,16     | Flusso intermedio |
| OUTPUT                                    |          |                   |
| Flussi                                    | Quantità | Note              |
| Soluzione: DMC/PHB (kg)                   | 66,66    | Flusso intermedio |
| Slurry residuo (kg)                       | 1,08     | Flusso intermedio |

Gli output sono destinati a processi differenti:

- la soluzione DMC/PHB è destinata all'air dryer per il recupero del PHB;
- lo slurry residuo verrà indirizzato verso un processo di essiccazione per il recupero del DMC;

#### 2.4.2.5. AIR DRYER 2

Dallo 'slurry' residuo, ottenuto dalla centrifuga, è possibile recuperare il DMC da poter riutilizzare nei cicli successivi.

Questa fase prevede l'essiccazione dello 'slurry' nell'air dryer, e il recupero del DMC tramite condensazione, descritti in: 2.3.2.3 Air dryer.

Il dimensionamento dell'air dryer e del condensatore è stimato su 1000 kg di DMC da far evaporare e il successivo recupero recuperare.

In Tabella 23 sono riportati i flussi di input e output per la fase di trattamento dello 'slurry' e per la condensazione e il recupero del DMC evaporato, sono riferiti a 1 kg di PHB.

**Tabella 23 - Inventario dell'air dryer 2, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB**

| <b>INPUT</b>                               |                 |                   |
|--|-----------------|-------------------|
| <b>Flussi</b>                              | <b>Quantità</b> | <b>Note</b>       |
| Slurry residuo                             | 1,08            | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                     | 0,01            | Flusso intermedio |
| Energia termica (MJ)                       | 0,1             | Flusso intermedio |
| Energia elettrica per il condensatore (MJ) | 0,005           | Flusso intermedio |
| <b>OUTPUT</b>                              |                 |                   |
| <b>Flussi</b>                              | <b>Quantità</b> | <b>Note</b>       |
| DMC recuperato (kg)                        | 0,49            | Flusso intermedio |
| DMC spurgo (kg)                            | 0,04            | Flusso intermedio |
| Residuo solido secco (kg)                  | 0,55            | Flusso intermedio |

In output dall'air dryer ottengo:

- Il DMC recuperato che viene riutilizzato per i cicli di estrazione successivi di PHB;
- il DMC spurgo che viene emesso direttamente in ambiente;
- il residuo solido secco destinato al processo di incenerimento di rifiuti solidi pericolosi.

#### **2.4.2.6. TORCIA 1**

Lo spurgo del DMC derivante dall'air dryer 2 non viene rilasciato direttamente in ambiente ma viene bruciato in torcia descritta al paragrafo: 2.3.2.4 Torcia.

In Tabella 24 sono riportati i flussi di input e output per la combustione in torcia dello spurgo del DMC, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB.

Lo spurgo del DMC viene identificato come un rifiuto pericoloso nel D. Lgs. 152/2006 allegato D con il seguente codice CER: 070704\* (D. Lgs. 152/2006) (comunicazione personale del Dott. Garzia).

Tabella 24 - Inventario della torcia 1, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT                  |                        |                   |
|------------------------|------------------------|-------------------|
| Flussi                 | Quantità               | Note              |
| DMC spurgo (kg)        | 0,04                   | Flusso intermedio |
| OUTPUT                 |                        |                   |
| Flussi                 | Quantità               | Note              |
| NO <sub>x</sub> (kg)   | 3,67 10 <sup>-5</sup>  | Flusso elementare |
| CO (kg)                | 2,95 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| NMVOG (kg)             | 3,12 10 <sup>-4</sup>  | Flusso elementare |
| SO <sub>2</sub> (kg)   | 1,98 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| TSP (kg)               | 4,22 10 <sup>-7</sup>  | Flusso elementare |
| PM <sub>10</sub> (kg)  | 2,95 10 <sup>-7</sup>  | Flusso elementare |
| PM <sub>2,5</sub> (kg) | 1,69 10 <sup>-7</sup>  | Flusso elementare |
| BC (kg)                | 5,06 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |
| Pb (kg)                | 5,48 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| Cd (kg)                | 4,22 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |
| Hg (kg)                | 2,36 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |
| As (kg)                | 6,75 10 <sup>-10</sup> | Flusso elementare |
| Ni (kg)                | 5,90 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |
| PCDD/F (kg)            | 1,48 10 <sup>-11</sup> | Flusso elementare |
| Total 4 PAHs (kg)      | 8,44 10 <sup>-10</sup> | Flusso elementare |
| HCB (kg)               | 8,44 10 <sup>-11</sup> | Flusso elementare |

#### 2.4.2.7. AIR DRYER 3

La soluzione DMC/PHB in uscita dalla centrifuga viene trattata in modo da recuperare il PHB solido grazie all'evaporazione del DMC, il DMC evaporato riesce ad essere in parte recuperato grazie al condensatore.

La separazione del DMC dal PHB avviene tramite l'utilizzo di un air dryer descritto: 2.3.2.3 Air dryer.

In Tabella 25 sono riportati i flussi di input e output per la fase di recupero del PHB dalla soluzione DMC/PHB e per la condensazione e il recupero del DMC evaporato, sono riferiti a 1 kg di PHB.

**Tabella 25 - Inventario dell'air dryer 3, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB**

| <b>INPUT</b>                               |                 |                   |
|--|-----------------|-------------------|
| <b>Flussi</b>                              | <b>Quantità</b> | <b>Note</b>       |
| Soluzione: DMC/PHB (kg)                    | 66,66           | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                     | 1,4             | Flusso intermedio |
| Energia termica (MJ)                       | 12,48           | Flusso intermedio |
| Energia elettrica per il condensatore (MJ) | 0,58            | Flusso intermedio |
| <b>OUTPUT</b>                              |                 |                   |
| <b>Flussi</b>                              | <b>Quantità</b> | <b>Note</b>       |
| PHB (kg)                                   | 1               | Flusso intermedio |
| DMC recuperato (kg)                        | 60,46           | Flusso intermedio |
| DMC spurgo (kg)                            | 5,2             | Flusso intermedio |

In uscita dall'air dryer ottengo:

- il PHB solido, ovvero l'oggetto di questo studio di LCA;
- il DMC recuperato, quindi riutilizzabile per altri cicli di estrazione di PHB;
- lo spurgo di DMC viene emesso direttamente in ambiente.

#### **2.4.2.8. TORCIA 2**

Lo spurgo del DMC derivante dall'air dryer 3 non viene rilasciato direttamente in ambiente ma viene bruciato in torcia descritta al paragrafo: 2.3.2.4 Torcia.

In Tabella 26 sono riportati i flussi di input e output per la combustione in torcia dello spurgo del DMC, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB.

Lo spurgo del DMC viene identificato come un rifiuto pericoloso nel D. Lgs. 152/2006 allegato D con il seguente codice CER: 070704\* (D. Lgs. 152/2006) (comunicazione personale del Dott. Garzia).

Tabella 26 - Inventario della torcia 3, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT                  |                       |                   |
|------------------------|-----------------------|-------------------|
| Flussi                 | Quantità              | Note              |
| DMC spurgo (kg)        | 5,2                   | Flusso intermedio |
| OUTPUT                 |                       |                   |
| Flussi                 | Quantità              | Note              |
| NO <sub>x</sub> (kg)   | 4,53 10 <sup>-3</sup> | Flusso elementare |
| CO (kg)                | 3,64 10 <sup>-4</sup> | Flusso elementare |
| NMVOG (kg)             | 3,85 10 <sup>-2</sup> | Flusso elementare |
| SO <sub>2</sub> (kg)   | 2,45 10 <sup>-4</sup> | Flusso elementare |
| TSP (kg)               | 5,21 10 <sup>-5</sup> | Flusso elementare |
| PM <sub>10</sub> (kg)  | 3,64 10 <sup>-5</sup> | Flusso elementare |
| PM <sub>2,5</sub> (kg) | 2,08 10 <sup>-5</sup> | Flusso elementare |
| BC (kg)                | 6,25 10 <sup>-7</sup> | Flusso elementare |
| Pb (kg)                | 6,77 10 <sup>-6</sup> | Flusso elementare |
| Cd (kg)                | 5,21 10 <sup>-7</sup> | Flusso elementare |
| Hg (kg)                | 2,92 10 <sup>-7</sup> | Flusso elementare |
| As (kg)                | 8,33 10 <sup>-7</sup> | Flusso elementare |
| Ni (kg)                | 7,29 10 <sup>-7</sup> | Flusso elementare |
| PCDD/F (kg)            | 1,82 10 <sup>-9</sup> | Flusso elementare |
| Total 4 PAHs (kg)      | 1,04 10 <sup>-7</sup> | Flusso elementare |
| HCB (kg)               | 1,04 10 <sup>-8</sup> | Flusso elementare |

### 2.4.3. SCENARIO 3 “SLURRY – SIETA”

Questo scenario prevede l'estrazione di PHB da una biomassa ‘*slurry*’ alla concentrazione di 50 g/l in sospensione acquosa, con una resa dell'85%.

La Figura 20 mostra uno schema semplificato dei processi, dello scenario analizzato, dimensionati su scala industriale.

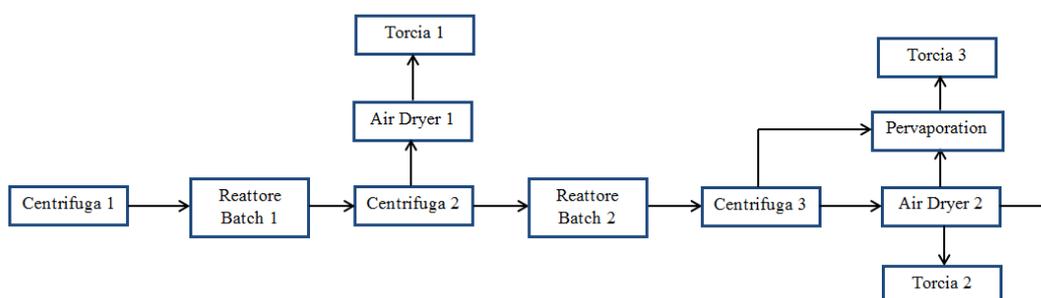


Figura 20 - Scema dello scenario 3 “Slurry-SiEta”

Su scala di laboratorio vengono considerati i seguenti quantitativi di:

- massa della biomassa:  $m_{lab} = 50 \text{ mg}$ ;
- volume di acqua per originare lo 'slurry':  $v_{w lab} = 1 \text{ ml}$ ;
- volume di dimetilcarbonato:  $v_{DMC lab} = 2 \text{ ml}$ ;
- volume di etanolo:  $v_{Eta lab} = 2 \text{ ml}$ .

Si assume:

- $d_{bio} = 1 \text{ kg/l}$ , è la densità della biomassa solida assunta uguale a quella dell'acqua;
- $d_w = 1 \text{ kg/l}$ , è la densità dell'acqua.

### 2.4.3.1. CENTRIFUGA 1

La biomassa esce dalla fase di coltivazione alla concentrazione di 10 g/l, è necessario centrifugarla per portarla alla concentrazione di 50 g/l.

Questo processo di centrifugazione della biomassa è uguale al processo: 2.4.1.1 Centrifuga 1.

In Tabella 27 sono riportati i flussi in input e output sono riferiti a 1 kg di PHB.

Tabella 27 - Inventario della centrifuga 1, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT                                       |          |                   |
|---|----------|-------------------|
| Flussi                                      | Quantità | Note              |
| Biomassa in sospensione acquosa 10 g/l (kg) | 162,05   | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                      | 0,41     | Flusso intermedio |
| OUTPUT                                      |          |                   |
| Flussi                                      | Quantità | Note              |
| Biomassa in sospensione acquosa 50 g/l (kg) | 33,7     | Flusso intermedio |
| Acqua di scarto (kg)                        | 128,35   | Flusso intermedio |

La biomassa in sospensione acquosa è destinata al rettore batch per essere miscelata con il DMC.

L'acqua di scarto viene riciclata per altri cicli di coltivazione della biomassa.

### 2.4.3.2. REATTORE BATCH 1

La biomassa alla concentrazione di 50 g/l viene miscelata con il dimetilcarbonato alla temperatura di 90 °C per 1 h.

Le condizioni di questo processo di miscelazione analizzato è uguale al processo: 2.4.1.2 Reattore Batch.

In Tabella 28 sono riportati i flussi in input e output sono riferiti a 1 kg di PHB.

Tabella 28 - Inventario del reattore batch 1, i flussi sono allocati per 1 kg di PHB

| INPUT                                       |          |                   |
|---|----------|-------------------|
| Flussi                                      | Quantità | Note              |
| Biomassa in sospensione acquosa 50 g/l (kg) | 33,7     | Flusso intermedio |
| Dimetilcarbonato (kg)                       | 68,6     | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                      | 0,35     | Flusso intermedio |
| Energia termica (MJ)                        | 17,3     | Flusso intermedio |
| OUTPUT                                      |          |                   |
| Flussi                                      | Quantità | Note              |
| Miscela: Biomassa + Dimetilcarbonato (kg)   | 102,3    | Flusso intermedio |

La miscela composta dallo 'shurry' e il DMC è destinato alla centrifuga 2.

Si evidenzia che la massa di 68,6 kg di DMC è la massa totale necessaria per l'estrazione di 1 kg di PHB, ma in realtà per ogni ciclo produttivo sono necessari solo 5,25 kg di DMC di nuova generazione, mentre 63,35 kg di DMC (62,81 kg + 0,54 kg) derivano dal recupero del ciclo precedente.

### 2.4.3.3. CENTRIFUGA 2

La miscela in uscita dal reattore batch viene centrifugata per ottenere una miscela composta da DMC/PHB e allontanare la biomassa residua e l'acqua.

Il processo analizzato è uguale a quello descritto nel paragrafo: 2.4.1.3 Centrifuga 2.

In Tabella 29 sono riportati i flussi in input e output sono riferiti a 1 kg di PHB.

**Tabella 29 - Inventario della centrifuga 2, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB**

| <b>INPUT</b>                         |                 |                   |
|--------------------------------------|-----------------|-------------------|
| <b>Flussi</b>                        | <b>Quantità</b> | <b>Note</b>       |
| Miscela: Biomassa + Dimetilcarbonato | 102,3           | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)               | 0,25            | Flusso intermedio |
| <b>OUTPUT</b>                        |                 |                   |
| <b>Flussi</b>                        | <b>Quantità</b> | <b>Note</b>       |
| Soluzione: DMC/PHB                   | 64,56           | Flusso intermedio |
| Slurry residuo                       | 1,19            | Flusso intermedio |
| Acqua di scarto                      | 36,55           | Flusso intermedio |

Gli output sono destinati a processi differenti:

- la soluzione DMC/PHB è destinata all'air dryer per il recupero del PHB;
- lo slurry residuo verrà indirizzato verso un processo di essiccazione per il recupero del DMC;
- l'acqua di scarto contenente DMC è riciclabile per altri processi di coltivazione.

#### **2.4.3.4. AIR DRYER 1**

Dallo 'slurry' residuo, ottenuto dalla centrifuga 2, è possibile recuperare il DMC da poter riutilizzare nei cicli successivi.

Questa fase prevede l'essiccazione dello 'slurry' nell'air dryer, e il recupero del DMC tramite condensazione, uguale a quello descritto nel paragrafo: 2.4.1.4 Air Dryer 1.

In Tabella 30 sono riportati i flussi di input e output per la fase di trattamento dello 'slurry' e per la condensazione e il recupero del DMC evaporato, sono riferiti a 1 kg di PHB.

**Tabella 30 - Inventario dell'air dryer 1, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB**

| INPUT                                      |          |                   |
|--|----------|-------------------|
| Flussi                                     | Quantità | Note              |
| Slurry residuo                             | 1,19     | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                     | 0,01     | Flusso intermedio |
| Energia termica (MJ)                       | 0,11     | Flusso intermedio |
| Energia elettrica per il condensatore (MJ) | 0,005    | Flusso intermedio |
| OUTPUT                                     |          |                   |
| Flussi                                     | Quantità | Note              |
| DMC recuperato (kg)                        | 0,54     | Flusso intermedio |
| DMC spurgo (kg)                            | 0,05     | Flusso elementare |
| Residuo solido secco (kg)                  | 0,6      | Flusso intermedio |

In output dall'air dryer ottengo:

- Il DMC recuperato che viene riutilizzato per i cicli di estrazione successivi di PHB;
- il DMC spurgo che viene emesso direttamente in ambiente;
- il residuo solido secco destinato al processo di incenerimento di rifiuti solidi pericolosi.

#### **2.4.3.5. TORCIA 1**

Lo spurgo del DMC derivante dall'air dryer 1 non viene rilasciato direttamente in ambiente ma viene bruciato in torcia descritta al paragrafo: 2.3.2.4 Torcia.

In Tabella 37 sono riportati i flussi di input e output per la combustione in torcia dello spurgo del DMC, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB.

Lo spurgo del DMC viene identificato come un rifiuto pericoloso nel D. Lgs. 152/2006 allegato D con il seguente codice CER: 070704\* (D. Lgs. 152/2006) (comunicazione personale del Dott. Garzia).

**Tabella 31 - Inventario della torcia 1, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB**

| INPUT                  |                        |                   |
|------------------------|------------------------|-------------------|
| Flussi                 | Quantità               | Note              |
| DMC spurgo (kg)        | 0,05                   | Flusso intermedio |
| OUTPUT                 |                        |                   |
| Flussi                 | Quantità               | Note              |
| NO <sub>x</sub> (kg)   | 4,04 10 <sup>-5</sup>  | Flusso elementare |
| CO (kg)                | 3,25 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| NMVOG (kg)             | 3,44 10 <sup>-4</sup>  | Flusso elementare |
| SO <sub>2</sub> (kg)   | 2,18 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| TSP (kg)               | 4,65 10 <sup>-7</sup>  | Flusso elementare |
| PM <sub>10</sub> (kg)  | 3,25 10 <sup>-7</sup>  | Flusso elementare |
| PM <sub>2,5</sub> (kg) | 1,86 10 <sup>-7</sup>  | Flusso elementare |
| BC (kg)                | 5,58 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |
| Pb (kg)                | 6,04 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| Cd (kg)                | 4,65 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |
| Hg (kg)                | 7,6 10 <sup>-9</sup>   | Flusso elementare |
| As (kg)                | 7,44 10 <sup>-10</sup> | Flusso elementare |
| Ni (kg)                | 6,51 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |
| PCDD/F (kg)            | 1,63 10 <sup>-11</sup> | Flusso elementare |
| Total 4 PAHs (kg)      | 9,29 10 <sup>-10</sup> | Flusso elementare |
| HCB (kg)               | 9,29 10 <sup>-11</sup> | Flusso elementare |

#### 2.4.3.6. REATTORE BATCH 2

La soluzione DMC/PHB ottenuta dalla centrifuga 2 viene miscelata con etanolo, al fine di rendere insolubile il PHB per poi raccoglierlo come solido.

Si considera il reattore batch descritto: 2.3.2.2 Reattore batch.

Il processo di miscelazione avviene a temperatura ambiente per la durata di 1 h.

In Tabella 32 sono riportati i flussi in input e output sono riferiti a a 1 kg di PHB.

**Tabella 32 - Inventario del reattore batch 2, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB**

| INPUT                           |          |                   |
|---------------------------------|----------|-------------------|
| Flussi                          | Quantità | Note              |
| Soluzione: DMC/PHB (kg)         | 64,56    | Flusso intermedio |
| Etanolo (kg)                    | 50,17    | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)          | 0,45     | Flusso intermedio |
| OUTPUT                          |          |                   |
| Flussi                          | Quantità | Note              |
| Miscela: DMC/Etanolo + PHB (kg) | 114,73   | Flusso intermedio |

La miscela in output da questo processo è destinata all'air dryer 2 per il recupero del PHB.

Si evidenzia che la massa di 50,17 kg di etanolo è la massa totale necessaria per l'estrazione di 1 kg di PHB, ma in realtà per ogni ciclo produttivo sono necessari solo 0,58 kg di etanolo di nuova generazione, mentre 49,59 kg di etanolo derivano dal recupero della pervaporation.

### ➤ Input

La biomassa solida in ingresso nel reattore batch:

$$m_{PHB\ in} = \left( \frac{\frac{m_{PHB\ lab}}{d_{PHB}}}{\frac{m_{PHB\ lab}}{d_{PHB}} + v'_{DMC\ lab} + v_{Eta\ lab}} \right) V d_{PHB} =$$

$$= \left( \frac{\frac{0,03145\ g}{1\ \frac{g}{ml}}}{\frac{0,03145\ g}{1\ \frac{g}{ml}} + 1,87\ ml + 2\ ml} \right) 3000\ l \cdot 1\ \frac{kg}{l} = 24,18\ kg$$

in cui:

- $m_{PHB\ lab}$ , è il PHB che viene estratto dalla biomassa (50 mg) nel rapporto di laboratorio;
- $v'_{DMC\ lab}$ , è la quantità di volume DMC.

La massa di PHB su scala di laboratorio:

$$m_{PHB\ lab} = m_{bio\ lab} P_{PHB} r = 50\ mg \cdot 0,74 \cdot 0,85 = 31,45\ mg$$

Il volume di DMC deve tener conto di quello che viene perso perché è stato solubilizzato in acqua e portato via nella centrifuga 2:

$$v'_{DMC\ lab} = v_{DMC\ lab} - v_{DMC\ sol} = 2\ ml - 0,13\ ml = 1,87\ ml$$

in cui:

- $v_{DMC\ lab}$  è il volume di DMC su scala di laboratorio;
- $v_{DMC\ sol}$  è il volume di DMC che è stato allontanato assieme all'acqua.

Il volume di DMC disciolto in acqua in scala di laboratorio:

$$v_{DMC\ sol} = \frac{v_{H_2O\ lab} S_{DMC}}{d_{DMC}} = \frac{1\ ml\ 139\ \frac{mg}{ml}}{1069\ \frac{mg}{ml}} = 0,13\ ml$$

in cui:

- $S_{DMC} = 139\ g/l$ ; è la solubilità del DMC in acqua;

Il dimetilcarbonato (DMC) in ingresso:

$$m_{DMC\ in} = \left( \frac{v'_{DMC\ lab}}{\frac{m_{PHB\ lab}}{d_{PHB}} + v'_{DMC\ lab} + v_{Eta\ lab}} \right) V d_{DMC} =$$

$$= \left( \frac{1,87\ ml}{\frac{0,03145\ g}{1\ \frac{g}{ml}} + 1,87\ ml + 2\ ml} \right) 3000\ l\ 1,069\ \frac{kg}{l} = 1537,14\ kg$$

La soluzione DMC/PHB in ingresso nel reattore è:

$$m_{in} = m_{PHB\ in} + m_{DMC\ in} = 24,18\ kg + 1537,14\ kg = 1561,32\ kg$$

L'etanolo in ingresso è:

$$m_{Eta\ in} = \left( \frac{v_{Eta\ lab}}{\frac{m_{PHB\ lab}}{d_{PHB}} + v'_{DMC\ lab} + v_{Eta\ lab}} \right) V d_{Eta} =$$

$$= \left( \frac{2\ ml}{\frac{0,03145\ g}{1\ \frac{g}{ml}} + 1,87\ ml + 2\ ml} \right) 3000\ l\ 0,789\ \frac{kg}{l} = 1213,4\ kg$$

in cui:

- $d_{Eta} = 0,789\ kg/l$ ; è la densità dell'etanolo.

L'energia elettrica per il funzionamento delle pale del reattore:

$$E = P_s V t = 1\ \frac{kW}{m^3} 3\ m^3\ 1\ h = 3\ kWh = 10,8\ MJ$$

- $t = 1\ h$ , è la durata del processo di miscelazione.

Non viene fornita energia termica poiché questo processo avviene a temperatura ambiente.

### ➤ Output

In uscita è una miscela di DMC/Etanolo e PHB precipitato:

$$m_{out} = m_{in} + m_{DMC\ in} = 1561,32\text{ kg} + 1213,4\text{ kg} = 2774,72\text{ kg}$$

#### 2.4.3.7. CENTRIFUGA 3

La miscela in uscita dal reattore batch 2, viene centrifugata per ottenere uno slurry composto dal PHB precipitato e una soluzione di DMC/etanolo, e allontanare la soluzione DMC/etanolo in eccesso.

Per il processo di centrifugazione si considera la centrifuga descritta nel capitolo: 2.3.2.1 Centrifuga.

Lo slurry in uscita è composto dal PHB solido in ugual peso alla soluzione DMC/etanolo.

In Tabella 33 sono riportati i flussi in input e output sono riferiti a 1 kg di PHB.

Tabella 33 - Inventario della centrifuga 3, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT                           |          |                   |
|---------------------------------|----------|-------------------|
| Flussi                          | Quantità | Note              |
| Miscela: DMC/Etanolo + PHB (kg) | 114,73   | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)          | 0,25     | Flusso intermedio |
| OUTPUT                          |          |                   |
| Flussi                          | Quantità | Note              |
| Slurry: PHB+DMC/Etanolo (kg)    | 2        | Flusso intermedio |
| Soluzione: DMC/Etanolo (kg)     | 112,73   | Flusso intermedio |

Gli output sono destinati a processi differenti:

- lo slurry composto dal PHB precipitato e la soluzione DMC/etanolo è destinato all'air dryer 2 per il recupero del PHB secco;
- la soluzione DMC/etanolo è destinata ad un processo di separazione delle due componenti per pervaporazione.

#### 2.4.3.8. AIR DRYER 2

Lo slurry, composto dal PHB precipitato e la soluzione DMC/etanolo che si ottiene dalla centrifuga 3, viene essiccato per ottenere il PHB secco; la soluzione DMC/etanolo è possibile in parte recuperarla.

Per l'essiccazione del PHB, e il recupero della soluzione DMC/etanolo tramite condensazione, si considera l'air dryer descritto nel capitolo: 2.3.2.3 Air dryer.

Il dimensionamento dell'air dryer e del condensatore è stimato su 1000 kg di soluzione DMC/etanolo da far evaporare e recuperare.

In Tabella 34 sono riportati i flussi di input e output per la fase di essiccazione del PHB e per la condensazione e il recupero del DMC/etanolo evaporato, sono riferiti a 1 kg di PHB.

Tabella 34 - Inventario dell'air dryer 2, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT   |          |                   |
|---|----------|-------------------|
| Flussi  | Quantità | Note              |
| Slurry:<br>PHB+DMC/Etanolo<br>(kg)            | 2        | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                        | 0,08     | Flusso intermedio |
| Energia termica (MJ)                          | 0,7      | Flusso intermedio |
| Energia elettrica per il<br>condensatore (MJ) | 0,03     | Flusso intermedio |
| OUTPUT  |          |                   |
| Flussi  | Quantità | Note              |
| PHB (kg)                                      | 1        | Flusso intermedio |
| Soluzione: DMC/Eta<br>recuperato (kg)         | 0,81     | Flusso intermedio |
| Soluzione: DMC/Eta<br>spurgo (kg)             | 0,19     | Flusso intermedio |

In uscita da questo processo si ottiene:

- Il PHB solido, ovvero l'oggetto di questo studio;
- La soluzione DMC/Eta recuperata, destinata alla pervaporazione per separare DMC ed etanolo da poter riciclare;
- Lo spurgo della soluzione DMC/Eta, destinata alla combustione in torcia.

➤ **Input**

In ingresso nell'air dryer ho PHB solido e una soluzione di DMC/Etanolo uscita dalla centrifuga:

$$m_{in} = m_{PHB} + m_{DMC} + m_{Eta} = 1000kg + 558,85kg + 441,15kg = 2000kg$$

La massa di PHB è uguale alla massa della soluzione:

$$m_{PHB} = 1000 kg$$

La massa di Etanolo su scala di laboratorio è:

$$m_{Eta lab} = v_{Eta lab} d_{Eta} = 2 ml \cdot 0,789 \frac{g}{ml} = 1,578 g$$

La concentrazione dell'etanolo nel DMC è:

$$C_{Eta} = \frac{m_{Eta lab}}{m_{DMC lab}} = \frac{1,578 g}{1,999 g} = 0,789 \frac{g}{g}$$

La massa di DMC:

$$m_{DMC} = \frac{m_{DMC/Eta}}{1 + C_{Eta}} = \frac{1000 kg}{1 + 0,789} = 558,85kg$$

in cui:

- $m_{DMC/Eta} = 1000kg$ ; è la soluzione composta da DMC ed etanolo che deve essere fatta evaporare.

La massa di Etanolo:

$$m_{Eta} = m_{DMC/Eta} - m_{DMC} = 1000kg - 558,85 = 441,15kg$$

La massa di PHB:

$$m_{PHB} = m_{DMC} c_{PHB} = 558,85kg \cdot 0,0157 \frac{kg}{kg} = 8,79kg$$

Il calore da fornire per far evaporare 1000 kg di soluzione DMC/Etanolo è:

$$\begin{aligned} Q &= m_{DMC/Etanolo} \lambda + m_a C_s \Delta T' = 1000 kg \cdot 429,42 \frac{kJ}{kg} + 4300 kg \cdot 2,128 \frac{kJ}{kg K} \cdot 30 K \\ &= 703965 kJ = 703,965 MJ \end{aligned}$$

in cui:

- $m_a = 4300 \text{ kg}$ , è la massa d'aria che deve essere riscaldata nell'impianto;
- $\lambda$ , è il calore latente di vaporizzazione della soluzione DMC/Eta;
- $C_s$ , è il calore specifico della soluzione DMC/Eta;
- $\Delta T'$  è la variazione di temperatura dell'aria tra la temperatura in uscita dall'essiccatore e la temperatura in uscita dal condensatore.

La variazione di temperatura dell'aria tra la temperatura in uscita dall'essiccatore e la temperatura in uscita dal condensatore è:

$$\Delta T' = T_{out} - T'_{out} = 70^\circ\text{C} - 40^\circ\text{C} = 30^\circ\text{C}$$

in cui:

- $T_{out} = 70^\circ\text{C}$ , è la temperatura in uscita dall'essiccatore;
- $T'_{out} = 40^\circ\text{C}$ , è la temperatura in uscita dal condensatore.

Il calore latente di vaporizzazione della soluzione DMC/Eta è stimato tramite una media pesata delle due sostanze. Calore latente di vaporizzazione:

$$\lambda = \frac{(m_{DMC} \lambda_{DMC}) + (m_{Eta} \lambda_{Eta})}{m_{DMC} + m_{Eta}} = \frac{\left(558,85 \text{ kg } 93,05 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right) + \left(441,15 \text{ kg } 855 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right)}{558,85 + 441,15 \text{ kg}} =$$

$$= 429,424 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

- $\lambda_{DMC} = 93,05 \text{ kJ/kg}$ ; è il calore latente di vaporizzazione del DMC;
- $\lambda_{Eta} = 855 \text{ kJ/kg}$ ; è il calore latente di vaporizzazione dell'etanolo.

Il calore specifico della soluzione DMC/Eta è stimato tramite una media pesata delle due sostanze. Il calore specifico:

$$C_s = \frac{(m_{DMC} C_{sDMC}) + (m_{Eta} C_{sEta})}{m_{DMC} + m_{Eta}} =$$

$$= \frac{\left(558,85 \text{ kg } 1,866 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}\right) + \left(441,15 \text{ kg } 2,46 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}\right)}{558,85 + 441,15 \text{ kg}} = 2,128 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

- $C_{sDMC} = 1,866 \text{ kJ/kg K}$  è il calore specifico del DMC;
- $C_{sEta} = 2,46 \text{ kJ/kg K}$ , è il calore specifico dell'etanolo.

L'energia elettrica per il flusso d'aria e per l'avanzamento del miscela da essiccare è:

$$E = \frac{Q}{8,9} = \frac{703,965 \text{ MJ}}{8,9} = 79,097 \text{ MJ}$$

Il solvente che viene fatto evaporare è possibile in parte recuperarlo con un processo di condensazione in cui è necessario stimare i consumi energetici per il pompaggio dell'acqua di raffreddamento:

$$E_c = \frac{m_w P_w}{d} = \frac{14820,12 \text{ kg} \cdot 2026500 \text{ Pa}}{1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 30032973 \text{ J} = 30,03 \text{ MJ}$$

in cui:

- $m_w$  è la massa d'acqua che serve per raffreddare il solvente;
- $P_w = 20 \text{ atm} = 2026500 \text{ Pa}$ ; è la pressione dell'acqua nell'impianto per la condensazione;
- $d = 1000 \text{ kg/m}^3$ ; è la densità dell'acqua.

La massa d'acqua per il raffreddamento del solvente:

$$m_w = \frac{Q_{raf}}{C_{S_w} \Delta T_w} = \frac{620518,56 \text{ kJ}}{4,187 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} 10 \text{ K}} = 14820,12 \text{ kg}$$

in cui:

- $Q_{raf}$  è il calore che deve essere raffreddato;
- $C_{S_w} = 4,187 \text{ kJ/kg K}$ ; è il calore specifico dell'acqua;
- $\Delta T_w = 10^\circ \text{C}$  è la variazione di temperatura da attribuire all'acqua di raffreddamento.

Il calore che deve essere raffreddato è:

$$\begin{aligned} Q_{raf} &= m_{DMC/Eta \text{ rec}} \lambda + m_a C_s \Delta T' = \\ &= 805,7 \text{ kg} \cdot 429,424 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} + 4300 \text{ kg} \cdot 2,128 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \cdot 30 \text{ K} = 620518,56 \text{ kJ} \end{aligned}$$

in cui:

- $m_{DMC/Eta \text{ rec}}$  è la massa del DMC/Eta che viene recuperato.

La massa del DMC recuperata:

$$m_{DMC/Eta \text{ rec}} = m_{out \text{ ess}} - m_{persa} = 2748,9 \text{ kg} - 1943,2 = 805,7 \text{ kg}$$

in cui:

- $m_{out\ ess}$  è la massa del DMC/Eta allora stato gassoso in uscita dall'essiccatore;
- $m_{persa}$  è la massa del DMC/Eta che rimane allo stato gassoso che non sono in grado di recuperare.

La massa del DMC allo stato gassoso in uscita dall'essiccatore:

$$m_{out\ ess} = m_{DMC/Eta} + m_{DMC/Eta\ air} = 1000\ kg + 1748,9\ kg = 2748,9\ kg$$

in cui:

- $m_{DMC/Eta} = 1000\ kg$ ; è la massa del DMC in input nell'essiccatore che devo far evaporate allora stato gassoso in uscita dall'essiccatore;
- $m_{DMC/Eta\ air}$  è la massa del solvente che rimane in aria allo stato gassoso, derivante dai cicli precedenti.

La massa del solvente che rimane in aria allo stato gassoso, derivante dai cicli precedenti:

$$m_{DMCEta\ air} = m_{persa} - m_{spurgo} = 1943,2\ kg - 194,3\ kg = 1748,9\ kg$$

in cui:

- $m_{persa}$  è la massa del solvente che rimane allo stato gassoso che non sono in grado di recuperare;
- $m_{spurgo}$  è la massa del solvente allo stato gassoso immesso in ambiente a causa dello spurgo dell'impianto;

La massa del DMC allo stato gassoso immesso in ambiente a causa dello spurgo dell'impianto:

$$m_{spurgo} = m_{persa} S = 1943,2\ kg\ 0,1 = 194,3\ kg$$

in cui:

- $m_{persa}$  è la massa del DMC che rimane allo stato gassoso che non sono in grado di recuperare;
- $S = 0,1$ ; è lo spurgo dell'impianto.

La massa del solvente persa è la massa del DMC/Eta che rimane allo stato gassoso che non sono in grado di recuperare nel condensatore.

$$m_{persa} = MM \frac{\mu_a}{1 - R_p} R_p = 63,28 \frac{kg}{kmol} \frac{149,3\ kmol}{1 - 0,17} 0,17 = 1943,2\ kg$$

in cui:

- MM, è la massa molecolare del DMC/Eta;
- $\mu_a$  solo le moli di aria nell'impianto;
- $R_p$  è il rapporto tra la pressione di vapore del DMC alla temperatura che deve essere condensato e la pressione dell'aria nell'impianto.

La massa molecolare della soluzione DMC/Eta è stimata con una media pesata sulle moli dei due solventi. La massa molecolare è:

$$MM_{Solv} = \frac{(\mu_{DMC} MM_{DMC}) + (\mu_{Eta} MM_{Eta})}{\mu_{DMC} + \mu_{Eta}} = \frac{\left(6,21 kmol \cdot 90 \frac{kg}{kmol}\right) + \left(9,59 \cdot 46 \frac{g}{mol}\right)}{6,21 kmol + 9,59 kmol}$$

$$= 63,28 \frac{kg}{mol}$$

in cui:

- $MM_{DMC} = 90 \text{ kg/kmol}$ , è la massa molecolare del DMC;
- $MM_{Eta} = 46 \text{ kg/kmol}$ , è la massa molecolare dell'etanolo;
- $\mu_{DMC}$ , sono le moli di DMC che devono essere fatte evaporare;
- $\mu_{Eta}$ ; solo le moli di etanolo che devono essere fatte evaporare.

Le moli di DMC:

$$\mu_{DMC} = \frac{m_{DMC}}{MM_{DMC}} = \frac{558,85 \text{ kg}}{90 \frac{kg}{kmol}} = 6,21 \text{ kmol}$$

Le moli di etanolo:

$$\mu_{Eta} = \frac{m_{Eta}}{MM_{Eta}} = \frac{441,15 \text{ kg}}{46 \frac{kg}{kmol}} = 9,59 \text{ kmol}$$

Il rapporto tra la pressione di vapore del DMC alla temperatura che deve essere condensato e la pressione dell'aria nell'impianto è:

$$R_p = \frac{P_v}{P_i} = \frac{17,4 \text{ kPa}}{102 \text{ kPa}} = 0,17$$

in cui:

- $P_v$ , è la pressione di vapore DMC/Eta alla temperatura che deve essere condensato ovvero 40°C;
- $P_i = 102 \text{ kPa}$ , è la pressione dell'aria nell'impianto.

La pressione di vapore della soluzione DMC/Eta è stimata con una media pesata sulle moli delle due sostanze. La pressione di vapore è:

$$P_v = \frac{(\mu_{DMC} P_{v_{DMC}}) + (\mu_{Eta} P_{v_{Eta}})}{\mu_{DMC} + \mu_{Eta}} = \frac{(6,21 \text{ kmol } 16,663 \text{ kPa}) + (9,59 \text{ kmol } 17,877 \text{ kPa})}{6,21 \text{ kmol} + 9,59 \text{ kmol}}$$

$$= 17,4 \text{ kPa}$$

in cui:

- $P_{DMC} = 16,663 \text{ kPa}$  (Steele *et al.*, 1997), è la pressione di vapore del DMC alla temperatura di condensazione (40°C);
- $P_{Eta} = 17,877 \text{ kPa}$ , è la pressione di vapore dell'etanolo alla temperatura di condensazione (40°C).

Le moli di aria:

$$u_a = \frac{m_a}{MM_a} = \frac{4300 \text{ kg}}{28,8 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}} = 149,3 \text{ kmol}$$

in cui:

- $MM_a = 28,8 \text{ kg/kmol}$ ; è la massa molecolare dell'aria.

La massa d'aria influisce sulla temperatura di input dell'essiccatore, e quest'ultima deve essere controllata perché non deve raggiungere valori che potrebbero degradare il prodotto che deve essere essiccato:

$$T_{in} = T_{out} + \frac{m_{DMC/Eta} \lambda (1 + D)}{C_s m_a} = 70^\circ\text{C} + \frac{1000 \text{ kg } 429,424 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} (1 + 0,3)}{2,128 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} 4300 \text{ kg}}$$

$$= 131^\circ\text{C}$$

temperatura adatta per non degradare il PHB.

### ➤ Output

In uscita dal processo di essiccazione e di condensazione si ottiene:

- la biomassa solida secca, destinata al trattamento dei rifiuti solidi pericolosi;
- il DMC recuperato e riutilizzabile per altri processi di estrazione;
- e lo spurgo di DMC che viene bruciato in torcia.

Il PHB secco in uscita è uguale a quello di input:

$$m_{PHB \text{ out}} = m_{PHB} = 8,79 \text{ kg}$$

Il soluzione DMC/Eta recuperato :

$$m_{DMC\ rec} = 805,7\ kg$$

Lo spurgo di DMC/Eta è:

$$m_{spurgo} = 194,3\ kg$$

#### 2.4.3.9. TORCIA 2

Lo spurgo della soluzione DMC/etanolo derivante dall'air dryer 2 non viene rilasciato direttamente in ambiente ma viene bruciato in torcia descritta al paragrafo: 2.3.2.4 Torcia. In Tabella 42 sono riportati i flussi di input e output per la combustione in torcia dello spurgo del DMC, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB.

Lo spurgo del DMC viene identificato come un rifiuto pericoloso nel D. Lgs. 152/2006 allegato D con il seguente codice CER: 070704\* (D. Lgs. 152/2006) (comunicazione personale del Dott. Garzia).

Tabella 35 - Inventario della torcia 2, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT                          |                        |                   |
|--------------------------------|------------------------|-------------------|
| Flussi                         | Quantità               | Note              |
| Soluzione: DMC/Eta spurgo (kg) | 0,19                   | Flusso intermedio |
| OUTPUT                         |                        |                   |
| Flussi                         | Quantità               | Note              |
| NO <sub>x</sub> (kg)           | 1,69 10 <sup>-4</sup>  | Flusso elementare |
| CO (kg)                        | 1,36 10 <sup>-5</sup>  | Flusso elementare |
| NMVOG (kg)                     | 1,44 10 <sup>-3</sup>  | Flusso elementare |
| SO <sub>2</sub> (kg)           | 9,13 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| TSP (kg)                       | 1,94 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| PM <sub>10</sub> (kg)          | 1,36 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| PM <sub>2,5</sub> (kg)         | 7,77 10 <sup>-7</sup>  | Flusso elementare |
| BC (kg)                        | 2,33 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| Pb (kg)                        | 2,53 10 <sup>-7</sup>  | Flusso elementare |
| Cd (kg)                        | 1,94 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| Hg (kg)                        | 1,09 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| As (kg)                        | 3,11 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |
| Ni (kg)                        | 2,72 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| PCDD/F (kg)                    | 6,80 10 <sup>-11</sup> | Flusso elementare |
| Total 4 PAHs (kg)              | 3,89 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |
| HCB (kg)                       | 3,89 10 <sup>-10</sup> | Flusso elementare |

### 2.4.3.10. PERVAPORATION

La soluzione DMC/etanolo, recuperata dalla centrifuga 3 e dall'air dryer 2, viene inserita in un processo di pervaporazione allo scopo di separare le due componenti in modo da ottenere DMC ed etanolo da riciclare per i processi di estrazione del PHB.

Si considera la pervaporation descritta in: 2.3.2.5 Pervaporation.

In Tabella 36 sono riportati i flussi di input e output allocati per 1 kg di PHB.

La soluzione DMC/etanolo in ingresso è 113,54 kg, di cui: 112,73 kg derivano dalla centrifuga 3 e 0,81 dall'air dryer 3.

Tabella 36 - Inventario della pervaporation, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT                                      |          |                   |
|--|----------|-------------------|
| Flussi                                     | Quantità | Note              |
| Soluzione: DMC/Eta                         | 113,54   | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                     | 19,76    | Flusso intermedio |
| Energia termica (MJ)                       | 59,95    | Flusso intermedio |
| Energia elettrica per il condensatore (MJ) | 3,64     | Flusso intermedio |
| OUTPUT                                     |          |                   |
| Flussi                                     | Quantità | Note              |
| Dimetilcarbonato (kg)                      | 62,81    | Flusso intermedio |
| Etanolo (kg)                               | 49,59    | Flusso intermedio |
| Soluzione: DMC/Eta spurgo (kg)             | 1,14     | Flusso intermedio |

In uscita dalla pervaporation si ottiene:

- il dimetilcarbonato riciclabile per altri processi di estrazione del PHB;
- l'etanolo riciclabile per altri processi di estrazione del PHB;
- lo spurgo della soluzione DMC/Eta destinato alla combustione in torcia.

#### ➤ Input

La miscela DMC/Eta in ingresso nella pervaporation è:

$$m_{DMC/Eta} = m_{DMC\ in} + m_{Eta\ in} = 1000\ kg$$

La massa di DMC:

$$m_{DMC} = \frac{m_{DMC/Eta}}{1 + C_{Eta}} = \frac{1000\ kg}{1 + 0,789\ g} = 558,85\ kg$$

in cui:

- $m_{DMC/Eta} = 1000\text{kg}$ ; è la soluzione composta da DMC ed etanolo che deve essere fatta evaporare;
- $C_{Eta}$  è la concentrazione di etanolo nel DMC.

La concentrazione dell'etanolo nel DMC (vedi capitolo:2.4.3.8 Air Dryer 2) è:

$$C_{Eta} = 0,789 \frac{g}{g}$$

La massa di Etanolo:

$$m_{Eta} = m_{DMC/Eta} - m_{DMC} = 1000\text{kg} - 558,85 = 441,15\text{kg}$$

L'energia termica da fornire al processo:

$$Q = 528 \text{ MJ (DICAM)}$$

L'energia elettrica da fornire al processo:

$$E = 174 \text{ MJ (DICAM)}$$

L'energia elettrica da fornire per il pompaggio dell'acqua di raffreddamento:

$$E_C = \frac{m_w P_w}{d} = \frac{15800 \text{ kg } 2026500 \text{ Pa}}{1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 32018700 \text{ J} = 32,02 \text{ MJ}$$

in cui:

- $m_w = 15800 \text{ kg}$ , è la massa d'acqua che serve per raffreddare il solvente (DICAM);
- $P_w = 20 \text{ atm} = 2026500 \text{ Pa}$ ; è la pressione dell'acqua nell'impianto per la condensazione;
- $d = 1000 \text{ kg/m}^3$ ; è la densità dell'acqua.

### ➤ **Output**

Lo spurgo della miscela DMC/Eta è:

$$m_{DMC/Eta \text{ spurgo}} = m_{DMC/Eta} S = 1000\text{kg} \cdot 0,01 = 10\text{kg}$$

in cui:

- $S = 0,01$ ; è lo spurgo dell'processo pari all'1%.

Il dimetilcarbonato recuperato:

$$m_{DMC\ rec} = m_{DMC} (1 - S) = 558,85\text{kg} (1 - 0,01) = 553,26\ \text{kg}$$

L'etanolo recuperato:

$$m_{Eta\ rec} = m_{Eta} (1 - S) = 441,15\text{kg} (1 - 0,01) = 436,74\ \text{kg}$$

### 2.4.3.11. TORCIA 3

Lo spurgo della miscela DMC/Eta derivante dalla pervaporation non viene rilasciato direttamente in ambiente ma viene bruciato in torcia descritta nel paragrafo: 2.3.2.4 Torcia.

In Tabella 37 sono riportati i flussi di input e output per la combustione in torcia dello spurgo del DMC, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB.

Lo spurgo della miscela DMC/Eta viene identificato come un rifiuto pericoloso nel D. Lgs. 152/2006 allegato D con il seguente codice CER: 070704\* (D. Lgs. 152/2006) (comunicazione personale del Dott. Garzia).

Tabella 37 - Inventario della torcia 3, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT                          |                        |                   |
|--------------------------------|------------------------|-------------------|
| Flussi                         | Quantità               | Note              |
| Soluzione: DMC/Eta spurgo (kg) | 1,14                   | Flusso intermedio |
| OUTPUT                         |                        |                   |
| Flussi                         | Quantità               | Note              |
| NO <sub>x</sub> (kg)           | 9,88 10 <sup>-4</sup>  | Flusso elementare |
| CO (kg)                        | 7,95 10 <sup>-5</sup>  | Flusso elementare |
| NMVOG (kg)                     | 8,40 10 <sup>-3</sup>  | Flusso elementare |
| SO <sub>2</sub> (kg)           | 5,34 10 <sup>-5</sup>  | Flusso elementare |
| TSP (kg)                       | 1,14 10 <sup>-5</sup>  | Flusso elementare |
| PM <sub>10</sub> (kg)          | 7,95 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| PM <sub>2,5</sub> (kg)         | 4,54 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| BC (kg)                        | 1,36 10 <sup>-7</sup>  | Flusso elementare |
| Pb (kg)                        | 1,48 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| Cd (kg)                        | 1,14 10 <sup>-7</sup>  | Flusso elementare |
| Hg (kg)                        | 6,36 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| As (kg)                        | 1,82 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| Ni (kg)                        | 1,59 10 <sup>-7</sup>  | Flusso elementare |
| PCDD/F (kg)                    | 3,97 10 <sup>-10</sup> | Flusso elementare |
| Total 4 PAHs (kg)              | 2,27 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| HCb (kg)                       | 2,27 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |

#### 2.4.4. SCENARIO 4 “DRY – SIETA”

Questo scenario prevede l'estrazione di PHB dalla biomassa secca, con una resa dell'88%.

La Figura 21 mostra uno schema semplificato dei processi, dello scenario analizzato, dimensionati su scala industriale.

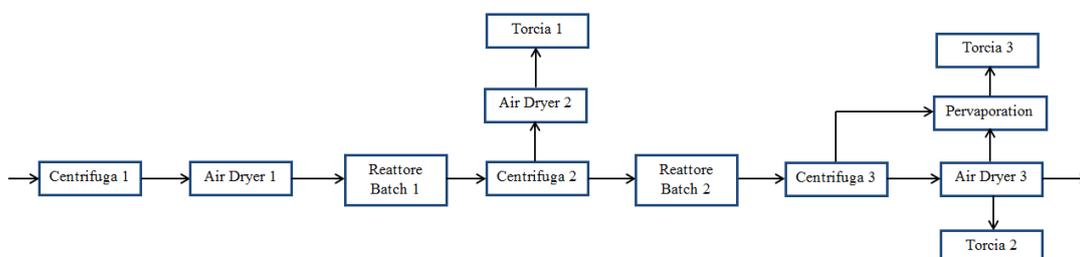


Figura 21 - Scema dello scenario 4 “Dry-SiEta”

Su scala di laboratorio vengono considerati i seguenti quantitativi di:

- massa della biomassa:  $m_{lab} = 50 \text{ mg}$ ;
- volume di dimetilcarbonato:  $v_{DMC \text{ lab}} = 2 \text{ ml}$ ;
- volume di etanolo:  $v_{Eta \text{ lab}} = 2 \text{ ml}$ .

Si assume:

- $d_{bio} = 1 \text{ kg/l}$ , è la densità della biomassa solida assunta uguale a quella dell'acqua;
- $d_w = 1 \text{ kg/l}$ , è la densità dell'acqua.

##### 2.4.4.1. CENTRIFUGA 1

La biomassa esce dalla fase di coltivazione alla concentrazione di 10 g/l, è necessario centrifugarla per portarla alla concentrazione di 200 g/l prima di farla essiccare completamente.

Si considera la centrifuga descritta nel paragrafo: 2.3.2.1 Centrifuga.

In Tabella 46 sono riportati i flussi in input e output sono riferiti a 1 kg di PHB.

**Tabella 38 - Inventario della centrifuga 1, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB**

| <b>INPUT</b>                                 |                 |                   |
|--|-----------------|-------------------|
| <b>Flussi</b>                                | <b>Quantità</b> | <b>Note</b>       |
| Biomassa in sospensione acquosa 10 g/l (kg)  | 156,36          | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                       | 0,4             | Flusso intermedio |
| <b>OUTPUT</b>                                |                 |                   |
| <b>Flussi</b>                                | <b>Quantità</b> | <b>Note</b>       |
| Biomassa in sospensione acquosa 200 g/l (kg) | 9,29            | Flusso intermedio |
| Acqua di scarto (kg)                         | 147,07          | Flusso intermedio |

La biomassa in sospensione acquosa 200 g/l è destinata all'air dryer 1 per essere essiccata.

L'acqua di scarto viene riciclata per altri cicli di coltivazione della biomassa.

#### **2.4.4.2. AIR DRYER 1**

La biomassa in uscita dalla centrifuga 1 produzione è in sospensione acquosa alla concentrazione di 200 g/l, è necessario essiccarla.

Questo processo di essiccazione della biomassa è lo stesso descritto nel paragrafo: 2.4.2.2 Air Dryer 1.

La soluzione acquosa che viene fatta evaporare viene emessa in ambiente sotto forma di vapore acque, quindi i processi di condensazione e lo spurgo non vengono quantificati.

In Tabella 39 sono riportati i flussi in input e output sono riferiti a 1 kg di PHB.

**Tabella 39 - Inventario dell'air dryer 1, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB**

| <b>INPUT</b>                                |                 |                   |
|---|-----------------|-------------------|
| <b>Flussi</b>                               | <b>Quantità</b> | <b>Note</b>       |
| Biomassa in sospensione acquosa 10 g/l (kg) | 9,29            | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                      | 1,98            | Flusso intermedio |
| Energia termica (MJ)                        | 17,59           | Flusso intermedio |
| <b>OUTPUT</b>                               |                 |                   |
| <b>Flussi</b>                               | <b>Quantità</b> | <b>Note</b>       |
| Biomassa 'dry' (kg)                         | 1,55            | Flusso intermedio |
| Vapore acqueo (kg)                          | 7,74            | Flusso elementare |

#### 2.4.4.3. REATTORE BATCH 1

La biomassa seccata ottenuta dall'air dryer viene miscelata con il dimetilcarbonato alla temperatura di 90 °C per 1 h.

Il processo di questo reattore batch è uguale a quello descritto nel paragrafo: 2.4.2.3 Reattore Batch.

In Tabella 40 sono riportati i flussi in input e output sono riferiti a 1 kg di PHB.

Tabella 40 - Inventario del reattore batch 1, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT                                |          |                   |
|--------------------------------------|----------|-------------------|
| Flussi                               | Quantità | Note              |
| Biomassa 'dry'                       | 1,55     | Flusso intermedio |
| Dimetilcarbonato (kg)                | 66,19    | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)               | 0,23     | Flusso intermedio |
| Energia termica (MJ)                 | 8,22     | Flusso intermedio |
| OUTPUT                               |          |                   |
| Flussi                               | Quantità | Note              |
| Miscela: Biomassa + Dimetilcarbonato | 67,74    | Flusso intermedio |

Si evidenzia che la massa di 66,19 kg di DMC è la massa totale necessaria per l'estrazione di 1 kg di PHB, ma in realtà per ogni ciclo produttivo sono necessari solo 0,80 kg di DMC di nuova generazione, mentre 65,39 kg di DMC (64,90 kg dalla pervaporation e 0,49 kg dall'air dryer 2) derivano dal recupero e riciclaggio dal ciclo precedente.

#### 2.4.4.4. CENTRIFUGA 2

La miscela in uscita dal reattore batch viene centrifugata per ottenere una miscela composta da DMC/PHB e allontanare la biomassa residua.

La centrifugazione è uguale a quella descritta nel paragrafo: 2.4.2.4 Centrifuga.

In Tabella 41 sono riportati i flussi in input e output riferiti a 1 kg di PHB.

**Tabella 41 - Inventario della centrifuga, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB**

| INPUT                                |          |                   |
|--------------------------------------|----------|-------------------|
| Flussi                               | Quantità | Note              |
| Miscela: Biomassa + Dimetilcarbonato | 67,74    | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)               | 0,16     | Flusso intermedio |
| OUTPUT                               |          |                   |
| Flussi                               | Quantità | Note              |
| Soluzione: DMC/PHB                   | 66,66    | Flusso intermedio |
| Slurry residuo                       | 1,08     | Flusso intermedio |

Gli output sono destinati a processi differenti:

- la soluzione DMC/PHB è destinata all'air dryer per il recupero del PHB;
- lo slurry residuo verrà indirizzato verso un processo di recupero del DMC.

#### **2.4.4.5. AIR DRYER 2**

Dallo 'slurry' residuo, ottenuto dalla centrifuga, è possibile recuperare il DMC da poter riutilizzare nei cicli successivi.

Questa fase prevede l'essiccazione dello 'slurry' nell'air dryer, e il recupero del DMC tramite condensazione, uguali a quelli descritti nel paragrafo: 2.4.2.5 Air Dryer 2.

In Tabella 42 sono riportati i flussi di input e output per la fase di trattamento dello 'slurry' e per la condensazione e il recupero del DMC evaporato, sono riferiti a 1 kg di PHB.

**Tabella 42 - Inventario dell'air dryer 2, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB**

| INPUT                                      |          |                   |
|--|----------|-------------------|
| Flussi                                     | Quantità | Note              |
| Slurry residuo                             | 1,08     | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                     | 0,01     | Flusso intermedio |
| Energia termica (MJ)                       | 0,1      | Flusso intermedio |
| Energia elettrica per il condensatore (MJ) | 0,005    | Flusso intermedio |
| OUTPUT                                     |          |                   |
| Flussi                                     | Quantità | Note              |
| DMC recuperato (kg)                        | 0,49     | Flusso intermedio |
| DMC spurgo (kg)                            | 0,04     | Flusso intermedio |
| Residuo solido secco (kg)                  | 0,55     | Flusso intermedio |

In output dall'air dryer ottengo:

- Il DMC recuperato che viene riutilizzato per i cicli di estrazione successivi di PHB;
- il DMC spurgo che viene emesso direttamente in ambiente;
- il residuo solido secco destinato al processo di incenerimento di rifiuti solidi pericolosi.

#### 2.4.4.6. TORCIA 1

Lo spurgo del DMC derivante dall'air dryer 2 non viene rilasciato direttamente in ambiente ma viene bruciato in torcia descritta al paragrafo: 2.3.2.4 Torcia.

In Tabella 43 sono riportati i flussi di input e output per la combustione in torcia dello spurgo del DMC, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB.

Lo spurgo del DMC viene identificato come un rifiuto pericoloso nel D. Lgs. 152/2006 allegato D con il seguente codice CER: 070704\* (D. Lgs. 152/2006) (comunicazione personale del Dott. Garzia).

Tabella 43 - Inventario della torcia 1, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT                  |                        |                   |
|------------------------|------------------------|-------------------|
| Flussi                 | Quantità               | Note              |
| DMC spurgo (kg)        | 0,04                   | Flusso intermedio |
| OUTPUT                 |                        |                   |
| Flussi                 | Quantità               | Note              |
| NO <sub>x</sub> (kg)   | 3,67 10 <sup>-5</sup>  | Flusso elementare |
| CO (kg)                | 2,95 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| NMVOC (kg)             | 3,12 10 <sup>-4</sup>  | Flusso elementare |
| SO <sub>2</sub> (kg)   | 1,98 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| TSP (kg)               | 4,22 10 <sup>-7</sup>  | Flusso elementare |
| PM <sub>10</sub> (kg)  | 2,95 10 <sup>-7</sup>  | Flusso elementare |
| PM <sub>2,5</sub> (kg) | 1,69 10 <sup>-7</sup>  | Flusso elementare |
| BC (kg)                | 5,06 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |
| Pb (kg)                | 5,48 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| Cd (kg)                | 4,22 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |
| Hg (kg)                | 2,36 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |
| As (kg)                | 6,75 10 <sup>-10</sup> | Flusso elementare |
| Ni (kg)                | 5,90 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |
| PCDD/F (kg)            | 1,48 10 <sup>-11</sup> | Flusso elementare |
| Total 4 PAHs (kg)      | 8,44 10 <sup>-10</sup> | Flusso elementare |
| HCB (kg)               | 8,44 10 <sup>-11</sup> | Flusso elementare |

#### 2.4.4.7. REATTORE BATCH 2

La soluzione DMC/PHB ottenuta dalla centrifuga 2 viene miscelata con etanolo, al fine di rendere insolubile il PHB per poi raccoglierlo come solido.

Si considera il reattore batch descritto: 2.3.2.2 Reattore batch.

Il processo di miscelazione avviene a temperatura ambiente per la durata di 1 h.

In Tabella 44 sono riportati i flussi in input e output sono riferiti a 1 kg di PHB.

Tabella 44 - Inventario del reattore batch 2, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT                           |          |                   |
|---------------------------------|----------|-------------------|
| Flussi                          | Quantità | Note              |
| Soluzione: DMC/PHB (kg)         | 66,66    | Flusso intermedio |
| Etanolo (kg)                    | 48,47    | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)          | 0,45     | Flusso intermedio |
| OUTPUT                          |          |                   |
| Flussi                          | Quantità | Note              |
| Miscela: DMC/Etanolo + PHB (kg) | 115,13   | Flusso intermedio |

La miscela in output da questo processo è destinata alla centrifuga 3 per separare meccanicamente il PHB precipitato dalla soluzione DMC/etanolo.

Si evidenzia che la massa di 48,47 kg di etanolo è la massa totale necessaria per l'estrazione di 1 kg di PHB, ma in realtà per ogni ciclo produttivo sono necessari solo 0,57 kg di etanolo di nuova generazione, mentre 47,90 kg di etanolo derivano dal recupero della pervaporation.

#### ➤ Input

La biomassa solida in ingresso nel reattore batch:

$$\begin{aligned}
 m_{PHB\ in} &= \left( \frac{\frac{m_{PHB\ lab}}{d_{PHB}}}{\frac{m_{PHB\ lab}}{d_{PHB}} + v_{DMC\ lab} + v_{Eta\ lab}} \right) V d_{PHB} = \\
 &= \left( \frac{\frac{0,03256\ g}{1\ \frac{g}{ml}}}{\frac{0,03256\ g}{1\ \frac{g}{ml}} + 2\ ml + 2\ ml} \right) 3000\ l \cdot 1\ \frac{kg}{l} = 24,22\ kg
 \end{aligned}$$

in cui:

- $m_{PHB\ lab}$ , è il PHB che viene estratto dalla biomassa (50 mg) nel rapporto di laboratorio;
- $v'_{DMC\ lab}$ , è la quantità di volume DMC.

La massa di PHB su scala di laboratorio:

$$m_{PHB\ lab} = m_{bio\ lab} P_{PHB} r = 50\ mg\ 0,74\ 0,88 = 32,56\ mg$$

Il dimetilcarbonato (DMC) in ingresso:

$$\begin{aligned} m_{DMC\ in} &= \left( \frac{v_{DMC\ lab}}{\frac{m_{PHB\ lab}}{d_{PHB}} + v_{DMC\ lab} + v_{Eta\ lab}} \right) V d_{DMC} = \\ &= \left( \frac{2\ ml}{\frac{0,03256\ g}{1\ \frac{g}{ml}} + 2\ ml + 2\ ml} \right) 3000\ l\ 1,069\ \frac{kg}{l} = 1590,55\ kg \end{aligned}$$

La soluzione DMC/PHB in ingresso nel reattore è:

$$m_{in} = m_{PHB\ in} + m_{DMC\ in} = 24,22\ kg + 1590,55\ kg = 1614,77\ kg$$

L'etanolo in ingresso è:

$$\begin{aligned} m_{Eta\ in} &= \left( \frac{v_{Eta\ lab}}{\frac{m_{PHB\ lab}}{d_{PHB}} + v'_{DMC\ lab} + v_{Eta\ lab}} \right) V d_{Eta} = \\ &= \left( \frac{2\ ml}{\frac{0,03256\ g}{1\ \frac{g}{ml}} + 2\ ml + 2\ ml} \right) 3000\ l\ 0,789\ \frac{kg}{l} = 1173,94\ kg \end{aligned}$$

in cui:

- $d_{Eta} = 0,789\ kg/l$ ; è la densità dell'etanolo.

L'energia elettrica per il funzionamento delle pale del reattore:

$$E = P_s V t = 1\ \frac{kW}{m^3} 3\ m^3\ 1\ h = 3\ kWh = 10,8\ MJ$$

- $t = 1\ h$ , è la durata del processo di miscelazione.

Non viene fornita energia termica poiché questo processo avviene a temperatura ambiente.

➤ **Output**

In uscita è una miscela di DMC/Etanolo e PHB precipitato:

$$m_{out} = m_{in} + m_{DMC\ in} = 1614,77\text{ kg} + 1173,94\text{ kg} = 2788,71\text{ kg}$$

**2.4.4.8. CENTRIFUGA 3**

La miscela in uscita dal reattore batch 2, viene centrifugata per ottenere uno slurry composto dal PHB precipitato e una soluzione di DMC/etanolo, e allontanare la soluzione DMC/etanolo in eccesso.

Per il processo di centrifugazione si considera la centrifuga descritta nel paragrafo: 2.3.2.1 Centrifuga.

Lo slurry in uscita è composto dal PHB solido in ugual peso alla soluzione DMC/etanolo.

In Tabella 45 sono riportati i flussi in input e output allocati a 1 kg di PHB.

**Tabella 45 - Inventario della centrifuga 3, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB**

| INPUT                           |          |                   |
|---------------------------------|----------|-------------------|
| Flussi                          | Quantità | Note              |
| Miscela: DMC/Etanolo + PHB (kg) | 115,13   | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)          | 0,31     | Flusso intermedio |
| OUTPUT                          |          |                   |
| Flussi                          | Quantità | Note              |
| Slurry: PHB+DMC/Etanolo (kg)    | 2        | Flusso intermedio |
| Soluzione: DMC/Etanolo (kg)     | 113,13   | Flusso intermedio |

Gli output sono destinati a processi differenti:

- lo slurry composto dal PHB precipitato e la soluzione DMC/etanolo è destinato all'air dryer 2 per il recupero del PHB secco;
- la soluzione DMC/etanolo è destinata ad un processo di separazione delle due componenti per pervaporazione.

#### 2.4.4.9. AIR DRYER 3

Il PHB, precipitato durante il processo di miscelazione nel reattore batch 2, viene raccolto facendo evaporare la soluzione DMC/Etanolo, con successivo recupero parziale della soluzione evaporata.

Per l'essiccazione del PHB, e il recupero della soluzione DMC/etanolo tramite condensazione, si considera l'air dryer descritto nel paragrafo: 2.3.2.3 Air dryer.

Il dimensionamento dell'air dryer e del condensatore è stimato su 1000 kg di soluzione DMC/Etanolo da far evaporare e recuperare.

In Tabella 46 sono riportati i flussi di input e output per la fase di essiccazione del PHB e per la condensazione e il recupero del DMC/Etanolo evaporato, sono riferiti a 1 kg di PHB.

Tabella 46 - Inventario dell'air dryer 3, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT                                      |          |                   |
|--|----------|-------------------|
| Flussi                                     | Quantità | Note              |
| Miscela: DMC/Eta + PHB                     | 2        | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                     | 0,08     | Flusso intermedio |
| Energia termica (MJ)                       | 0,68     | Flusso intermedio |
| Energia elettrica per il condensatore (MJ) | 0,03     | Flusso intermedio |
| OUTPUT                                     |          |                   |
| Flussi                                     | Quantità | Note              |
| PHB (kg)                                   | 1        | Flusso intermedio |
| Soluzione: DMC/Eta recuperato (kg)         | 0,81     | Flusso intermedio |
| Soluzione: DMC/Eta spurgo (kg)             | 0,19     | Flusso intermedio |

In uscita da questo processo si ottiene:

- Il PHB solido, ovvero l'oggetto di questo studio;
- La soluzione DMC/Eta recuperata, destinata alla pervaporazione per separare DMC ed etanolo da poter riciclare;
- Lo spurgo della soluzione DMC/Eta, destinata alla combustione in torcia.

➤ **Input**

In ingresso nell'air dryer ho PHB solido e una soluzione di DMC/Etanolo uscita dalla centrifuga:

$$m_{in} = m_{PHB} + m_{DMC} + m_{Eta} = 1000kg + 575,35kg + 424,65kg = 2000kg$$

La massa del PHB è uguale alla massa della soluzione:

$$m_{PHB} = 1000kg$$

La massa del DMC su scala di laboratorio è:

$$m_{DMC\ lab} = v_{DMC\ lab} d_{DMC} = 2\ ml\ 1,069\ \frac{g}{ml} = 2,138\ g$$

La massa di Etanolo su scala di laboratorio è:

$$m_{Eta\ lab} = v_{Eta\ lab} d_{Eta} = 2\ ml\ 0,789\ \frac{g}{ml} = 1,578\ g$$

La concentrazione dell'etanolo nel DMC è:

$$C_{Eta} = \frac{m_{Eta\ lab}}{m_{DMC\ lab}} = \frac{1,578\ g}{2,138\ g} = 0,738\ \frac{g}{g}$$

La massa di DMC:

$$m_{DMC} = \frac{m_{DMC/Eta}}{1 + C_{Eta}} = \frac{1000\ kg}{1 + 0,738} = 575,35kg$$

in cui:

- $m_{DMC/Eta} = 1000kg$ ; è la soluzione composta da DMC ed etanolo che deve essere fatta evaporare.

La massa di Etanolo:

$$m_{Eta} = m_{DMC/Eta} - m_{DMC} = 1000kg - 575,35 = 424,65kg$$

La massa di PHB:

$$m_{PHB} = m_{DMC} C_{PHB} = 575,35kg\ 0,0152\ \frac{kg}{kg} = 8,76kg$$

Il calore da fornire per far evaporare 1000 kg di soluzione DMC/Etanolo è:

$$Q = m_{DMC/Etanololo} \lambda + m_a C_s \Delta T' = 1000 \text{ kg} 429,42 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} + 4300 \text{ kg} 2,128 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} 30 \text{ K}$$

$$= 703965 \text{ kJ} = 703,965 \text{ MJ}$$

$$Q = m_{DMC/Eta} \lambda + m_a C_s \Delta T' = 1000 \text{ kg} 416,848 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} + 4200 \text{ kg} 2,118 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} 30 \text{ K} =$$

$$= 683770 \text{ kJ} = 683,77 \text{ MJ}$$

in cui:

- $m_a = 4200 \text{ kg}$ , è la massa d'aria che deve essere riscaldata nell'impianto;
- $\lambda$ , è il calore latente di vaporizzazione della soluzione DMC/Eta;
- $C_s$ , è il calore specifico della soluzione DMC/Eta;
- $\Delta T'$  è la variazione di temperatura dell'aria tra la temperatura in uscita dall'essiccatore e la temperatura in uscita dal condensatore.

La variazione di temperatura dell'aria tra la temperatura in uscita dall'essiccatore e la temperatura in uscita dal condensatore è:

$$\Delta T' = T_{out} - T'_{out} = 70 \text{ }^\circ\text{C} - 40 \text{ }^\circ\text{C} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$$

in cui:

- $T_{out} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ , è la temperatura in uscita dall'essiccatore;
- $T'_{out} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ , è la temperatura in uscita dal condensatore.

Il calore latente di vaporizzazione della soluzione DMC/Eta è stimato tramite una media pesata delle due sostanze. Calore latente di vaporizzazione:

$$\lambda = \frac{(m_{DMC} \lambda_{DMC}) + (m_{Eta} \lambda_{Eta})}{m_{DMC} + m_{Eta}} = \frac{\left(575,35 \text{ kg} 93,05 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right) + \left(424,65 \text{ kg} 855 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right)}{575,35 + 424,65 \text{ kg}}$$

$$= 416,848 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

- $\lambda_{DMC} = 93,05 \text{ kJ/kg}$ ; è il calore latente di vaporizzazione del DMC;
- $\lambda_{Eta} = 855 \text{ kJ/kg}$ ; è il calore latente di vaporizzazione dell'etanolo.

Il calore specifico della soluzione DMC/Eta è stimato tramite una media pesata delle due sostanze. Il calore specifico:

$$C_s = \frac{(m_{DMC} C_{SDMC}) + (m_{Eta} C_{SEta})}{m_{DMC} + m_{Eta}}$$

$$= \frac{\left(575,35 \text{ kg } 1,866 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}\right) + \left(424,65 \text{ kg } 2,46 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}\right)}{575,35 \text{ kg} + 424,65 \text{ kg}} = 2,118 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

- $C_{SDMC} = 1,866 \text{ kJ/kg K}$  è il calore specifico del DMC;
- $C_{SEta} = 2,46 \text{ kJ/kg K}$ , è il calore specifico dell'etanolo.

L'energia elettrica per il flusso d'aria e per l'avanzamento del miscela da essiccare è:

$$E = \frac{Q}{8,9} = \frac{683,77 \text{ MJ}}{8,9} = 76,82 \text{ MJ}$$

Il solvente che viene fatto evaporare è possibile in parte recuperarlo con un processo di condensazione in cui è necessario stimare i consumi energetici per il pompaggio dell'acqua di raffreddamento:

$$E_C = \frac{m_w P_w}{d} = \frac{14422,52 \text{ kg } 2026500 \text{ Pa}}{1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 29227237 \text{ J} = 29,23 \text{ MJ}$$

in cui:

- $m_w$  è la massa d'acqua che serve per raffreddare il solvente;
- $P_w = 20 \text{ atm} = 2026500 \text{ Pa}$ ; è la pressione dell'acqua nell'impianto per la condensazione;
- $d = 1000 \text{ kg/m}^3$ ; è la densità dell'acqua.

La massa d'acqua per il raffreddamento del solvente:

$$m_w = \frac{Q_{raf}}{C_{S_w} \Delta T_w} = \frac{603871,12 \text{ kJ}}{4,187 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} 10 \text{ K}} = 14422,52 \text{ kg}$$

in cui:

- $Q_{raf}$  è il calore che deve essere raffreddato;
- $C_{S_w} = 4,187 \text{ kJ/kg K}$ ; è il calore specifico dell'acqua;
- $\Delta T_w = 10^\circ\text{C}$  è la variazione di temperatura da attribuire all'acqua di raffreddamento.

Il calore che deve essere raffreddato è:

$$Q_{raf} = m_{\frac{DMC}{Eta}}^{rec} \lambda + m_a C_s \Delta T' =$$

$$= 808,3 \text{ kg} 416,848 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} + 4200 \text{ kg} 2,118 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} 30\text{K} = 603871,12\text{kJ}$$

in cui:

- $m_{\frac{DMC}{Eta} \text{ rec}}$  è la massa del DMC/Eta che viene recuperato.

La massa del DMC recuperata:

$$m_{\frac{DMC}{Eta} \text{ rec}} = m_{\text{out ess}} - m_{\text{persa}} = 2725 \text{ kg} - 1916,7 = 808,3\text{kg}$$

in cui:

- $m_{\text{out ess}}$  è la massa del DMC/Eta allora stato gassoso in uscita dall'essiccatore;
- $m_{\text{persa}}$  è la massa del DMC/Eta che rimane allo stato gassoso che non sono in grado di recuperare.

La massa del DMC allo stato gassoso in uscita dall'essiccatore:

$$m_{\text{out ess}} = m_{\frac{DMC}{Eta}} + m_{\frac{DMC}{Eta} \text{ air}} = 1000 \text{ kg} + 1725 \text{ kg} = 2725 \text{ kg}$$

in cui:

- $m_{\frac{DMC}{Eta}} = 1000 \text{ kg}$ ; è la massa del DMC in input nell'essiccatore che devo far evaporare allora stato gassoso in uscita dall'essiccatore;
- $m_{\frac{DMC}{Eta} \text{ air}}$  è la massa del solvente che rimane in aria allo stato gassoso, derivante dai cicli precedenti.

La massa del solvente che rimane in aria allo stato gassoso, derivante dai cicli precedenti:

$$m_{\frac{DMC}{Eta} \text{ air}} = m_{\text{persa}} - m_{\text{spurgo}} = 1916,7 \text{ kg} - 191,7 \text{ kg} = 1725 \text{ kg}$$

in cui:

- $m_{\text{persa}}$  è la massa del solvente che rimane allo stato gassoso che non sono in grado di recuperare;
- $m_{\text{spurgo}}$  è la massa del solvente allo stato gassoso immesso in ambiente a causa dello spurgo dell'impianto;

La massa del DMC allo stato gassoso immesso in ambiente a causa dello spurgo dell'impianto:

$$m_{\text{spurgo}} = m_{\text{persa}} S = 1916,7 \text{ kg} 0,1 = 191,7 \text{ kg}$$

in cui:

- $m_{persa}$  è la massa del DMC che rimane allo stato gassoso che non sono in grado di recuperare;
- $S = 0,1$ ; è lo spurgo dell'impianto.

La massa del solvente persa è la massa del DMC/Eta che rimane allo stato gassoso che non sono in grado di recuperare nel condensatore.

$$m_{persa} = MM \frac{\mu_a}{1 - R_p} R_p = 63,99 \frac{kg}{kmol} \frac{145,8 kmol}{1 - 0,17} 0,17 = 1916,7 kg$$

in cui:

- $MM$ , è la massa molecolare del DMC/Eta;
- $\mu_a$  solo le moli di aria nell'impianto;
- $R_p$  è il rapporto tra la pressione di vapore del DMC alla temperatura che deve essere condensato e la pressione dell'aria nell'impianto.

La massa molecolare della soluzione DMC/Eta è stimata con una media pesata sulle moli dei due solventi. La massa molecolare è:

$$MM_{Solv} = \frac{(\mu_{DMC} MM_{DMC}) + (\mu_{Eta} MM_{Eta})}{\mu_{DMC} + \mu_{Eta}} = \frac{\left(6,39 kmol \cdot 90 \frac{kg}{kmol}\right) + \left(9,23 \cdot 46 \frac{g}{mol}\right)}{6,39 kmol + 9,23 kmol}$$
$$= 63,99 \frac{kg}{mol}$$

in cui:

- $MM_{DMC} = 90 kg/kmol$ , è la massa molecolare del DMC;
- $MM_{Eta} = 46 kg/kmol$ , è la massa molecolare dell'etanolo;
- $\mu_{DMC}$ , sono le moli di DMC che devono essere fatte evaporare;
- $\mu_{Eta}$ ; solo le moli di etanolo che devono essere fatte evaporare.

Le moli di DMC:

$$\mu_{DMC} = \frac{m_{DMC}}{MM_{DMC}} = \frac{575,35 kg}{90 \frac{kg}{kmol}} = 6,39 kmol$$

Le moli di etanolo:

$$\mu_{Eta} = \frac{m_{Eta}}{MM_{Eta}} = \frac{424,65 \text{ kg}}{46 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}} = 9,23 \text{ kmol}$$

Il rapporto tra la pressione di vapore del DMC alla temperatura che deve essere condensato e la pressione dell'aria nell'impianto è:

$$R_p = \frac{P_v}{P_i} = \frac{17,38 \text{ kPa}}{102 \text{ kPa}} = 0,17$$

in cui:

- $P_v$ , è la pressione di vapore DMC/Eta alla temperatura che deve essere condensato ovvero 40°C;
- $P_i = 102 \text{ kPa}$ , è la pressione dell'aria nell'impianto.

La pressione di vapore della soluzione DMC/Eta è stimata con una media pesata sulle moli delle due sostanze. La pressione di vapore è:

$$P_v = \frac{(\mu_{DMC} P_{DMC}) + (\mu_{Eta} P_{Eta})}{\mu_{DMC} + \mu_{Eta}}$$

$$= \frac{(6,39 \text{ kmol } 16,663 \text{ kPa}) + (9,23 \text{ kmol } 17,877 \text{ kPa})}{6,39 \text{ kmol} + 9,23 \text{ kmol}} = 17,38 \text{ kPa}$$

in cui:

- $P_{DMC} = 16,663 \text{ kPa}$  (Steele *et al.*, 1997), è la pressione di vapore del DMC alla temperatura di condensazione (40°C);
- $P_{Eta} = 17,877 \text{ kPa}$ , è la pressione di vapore dell'etanolo alla temperatura di condensazione (40°C).

Le moli di aria:

$$u_a = \frac{m_a}{MM_a} = \frac{4200 \text{ kg}}{28,8 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}} = 145,8 \text{ kmol}$$

in cui:

- $MM_a = 28,8 \text{ kg/kmol}$ ; è la massa molecolare dell'aria.

La massa d'aria influisce sulla temperatura di input dell'essiccatore, e quest'ultima deve essere controllata perché non deve raggiungere valori che potrebbero degradare il prodotto che deve essere essiccato:

$$T_{in} = T_{out} + \frac{m_{DMC/Eta} \lambda (1 + D)}{Cs m_a} = 70^{\circ}C + \frac{1000 \text{ kg } 416,848 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} (1 + 0,3)}{2,118 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} 4300 \text{ kg}}$$

$$= 130,9^{\circ}C$$

temperatura adatta per non degradare il PHB.

### ➤ Output

In uscita dal processo di essiccazione e di condensazione si ottiene:

- la biomassa solida secca, destinata al trattamento dei rifiuti solidi pericolosi;
- il DMC recuperato e riutilizzabile per altri processi di estrazione;
- e lo spurgo di DMC che viene bruciato in torcia.

Il PHB secco in uscita è uguale a quello di input:

$$m_{PHB \text{ out}} = m_{PHB} = 8,76 \text{ kg kg}$$

Il soluzione DMC/Eta recuperato :

$$m_{DMC \text{ rec}} = 808,3 \text{ kg}$$

Lo spurgo di DMC/Eta è:

$$m_{spurgo} = 191,7 \text{ kg}$$

#### 2.4.4.10. TORCIA 2

Lo spurgo del DMC derivante dall'air dryer 3 non viene rilasciato direttamente in ambiente ma viene bruciato in torcia descritta: 2.3.2.4 Torcia.

In Tabella 47 sono riportati i flussi di input e output per la combustione in torcia dello spurgo del DMC, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB.

Lo spurgo del DMC viene identificato come un rifiuto pericoloso nel D. Lgs. 152/2006 allegato D con il seguente codice CER: 070704\* (D. Lgs. 152/2006) (comunicazione personale del Dott. Garzia).

**Tabella 47 - Inventario della torcia 2, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB**

| <b>INPUT</b>                      |                        |                   |
|-----------------------------------|------------------------|-------------------|
| <b>Flussi</b>                     | <b>Quantità</b>        | <b>Note</b>       |
| Soluzione: DMC/Eta<br>spurgo (kg) | 0,19                   | Flusso intermedio |
| <b>OUTPUT</b>                     |                        |                   |
| <b>Flussi</b>                     | <b>Quantità</b>        | <b>Note</b>       |
| NO <sub>x</sub> (kg)              | 1,67 10 <sup>-4</sup>  | Flusso elementare |
| CO (kg)                           | 1,34 10 <sup>-5</sup>  | Flusso elementare |
| NMVOOC (kg)                       | 1,42 10 <sup>-3</sup>  | Flusso elementare |
| SO <sub>2</sub> (kg)              | 9,01 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| TSP (kg)                          | 1,92 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| PM <sub>10</sub> (kg)             | 1,34 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| PM <sub>2,5</sub> (kg)            | 7,67 10 <sup>-7</sup>  | Flusso elementare |
| BC (kg)                           | 2,30 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| Pb (kg)                           | 2,49 10 <sup>-7</sup>  | Flusso elementare |
| Cd (kg)                           | 1,92 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| Hg (kg)                           | 1,07 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| As (kg)                           | 3,07 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |
| Ni (kg)                           | 2,68 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| PCDD/F (kg)                       | 6,71 10 <sup>-11</sup> | Flusso elementare |
| Total 4 PAHs (kg)                 | 3,83 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |
| HCB (kg)                          | 3,83 10 <sup>-10</sup> | Flusso elementare |

#### **2.4.4.11. PERVAPORATION**

La soluzione DMC/etanolo, recuperata dalla centrifuga 3 e dall'air dryer 3, viene inserita in un processo di pervaporazione allo scopo di separare le due componenti in modo da ottenere DMC ed etanolo da riciclare per i processi di estrazione del PHB.

Si considera la pervaporation descritta in: 2.3.2.5 Pervaporation.

In Tabella 48 sono riportati i flussi di input e output sono riferiti a 1 kg di PHB.

La soluzione DMC/etanolo in ingresso è 113,94 kg, di cui: 113,13 kg derivano dalla centrifuga 3 e 0,81 dall'air dryer 3.

Tabella 48 - Inventario della pervaporation, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT                                      |          |                   |
|--|----------|-------------------|
| Flussi                                     | Quantità | Note              |
| Soluzione: DMC/Eta (kg)                    | 113,94   | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                     | 19,13    | Flusso intermedio |
| Energia termica (MJ)                       | 58,56    | Flusso intermedio |
| Energia elettrica per il condensatore (MJ) | 3,53     | Flusso intermedio |
| OUTPUT                                     |          |                   |
| Flussi                                     | Quantità | Note              |
| Dimetilcarbonato (kg)                      | 64,90    | Flusso intermedio |
| Etanolo (kg)                               | 47,90    | Flusso intermedio |
| Soluzione: DMC/Eta spurgo (kg)             | 1,14     | Flusso intermedio |

In uscita dalla pervaporation si ottiene:

- il dimetilcarbonato riciclabile per altri processi di estrazione del PHB;
- l'etanolo riciclabile per altri processi di estrazione del PHB;
- lo spurgo della soluzione DMC/Eta destinato alla combustione in torcia.

#### ➤ Input

La miscela DMC/Eta in ingresso nella pervaporation è:

$$m_{DMC/Eta} = m_{DMC\ in} + m_{Eta\ in} = 1000\ kg$$

La massa di DMC:

$$m_{DMC} = \frac{m_{DMC/Eta}}{1 + C_{Eta}} = \frac{1000\ kg}{1 + 0,738} = 575,35\ kg$$

in cui:

- $m_{DMC/Eta} = 1000\ kg$ ; è la soluzione composta da DMC ed etanolo che deve essere fatta evaporare;
- $C_{Eta}$  è la concentrazione di etanolo nel DMC.

#### 2.4.4.12. TORCIA 3

Lo spurgo della miscela DMC/Eta derivante dalla pervaporation non viene rilasciato direttamente in ambiente ma viene bruciato in torcia descritta nel paragrafo: 2.3.2.4 Torcia.

In Tabella 49 sono riportati i flussi di input e output per la combustione in torcia dello spurgo del DMC, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB.

Lo spurgo della miscela DMC/Eta viene identificato come un rifiuto pericoloso nel D. Lgs. 152/2006 allegato D con il seguente codice CER: 070704\* (D. Lgs. 152/2006) (comunicazione personale del Dott. Garzia).

Tabella 49 - Inventario della torcia 3, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT                          |                        |                   |
|--------------------------------|------------------------|-------------------|
| Flussi                         | Quantità               | Note              |
| Soluzione: DMC/Eta spurgo (kg) | 1,14                   | Flusso intermedio |
| OUTPUT                         |                        |                   |
| Flussi                         | Quantità               | Note              |
| NO <sub>x</sub> (kg)           | 9,91 10 <sup>-4</sup>  | Flusso elementare |
| CO (kg)                        | 7,98 10 <sup>-5</sup>  | Flusso elementare |
| NMVOG (kg)                     | 8,43 10 <sup>-3</sup>  | Flusso elementare |
| SO <sub>2</sub> (kg)           | 5,36 10 <sup>-5</sup>  | Flusso elementare |
| TSP (kg)                       | 1,14 10 <sup>-5</sup>  | Flusso elementare |
| PM <sub>10</sub> (kg)          | 7,98 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| PM <sub>2,5</sub> (kg)         | 4,56 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| BC (kg)                        | 1,37 10 <sup>-7</sup>  | Flusso elementare |
| Pb (kg)                        | 1,48 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| Cd (kg)                        | 1,14 10 <sup>-7</sup>  | Flusso elementare |
| Hg (kg)                        | 6,38 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| As (kg)                        | 1,82 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| Ni (kg)                        | 1,60 10 <sup>-7</sup>  | Flusso elementare |
| PCDD/F (kg)                    | 3,99 10 <sup>-10</sup> | Flusso elementare |
| Total 4 PAHs (kg)              | 2,28 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| HCB (kg)                       | 2,28 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |

### 2.4.5. SCENARIO 5 “CLOROFORMIO”

Questo scenario prevede l'estrazione di PHB da una biomassa secca attraverso l'utilizzo del cloroformio, con una resa dell'95%.

La Figura 22 mostra uno schema semplificato dei processi, dello scenario analizzato, dimensionati su scala industriale.

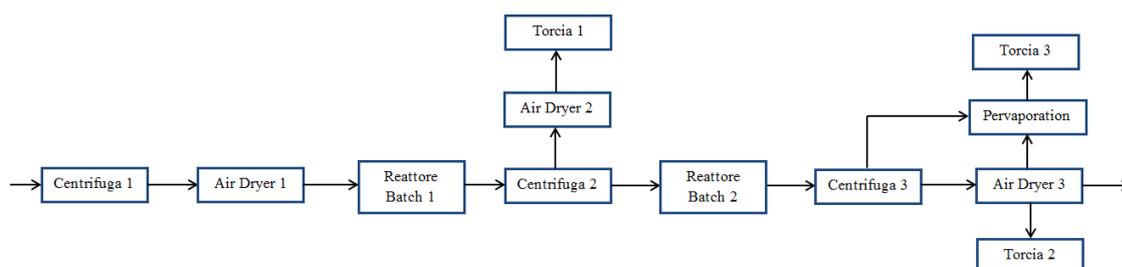


Figura 22 - Schema dello scenario 5 “Cloroformio”

Su scala di laboratorio vengono considerati, dallo studio del brevetto U.S.4324907, i seguenti quantitativi di:

- massa della biomassa:  $m_{bio\ lab} = 20\ g$ ;
- volume di cloroformio:  $v_{cloroformio} = 1\ l$ ;
- Soluzione metanolo:acqua (4:1):  $v_{Met/H_2O} = 5\ l$ .

Si assume:

- La biomassa di partenza la stessa degli scenari che utilizzano il dimetilcarbonato;
- $d_{bio} = 1\ kg/l$ , è la densità della biomassa solida assunta uguale a quella dell'acqua;
- $d_w = 1\ kg/l$ , è la densità dell'acqua.

#### 2.4.5.1. CENTRIFUGA 1

La biomassa esce dalla fase di coltivazione alla concentrazione di 10 g/l, è necessario centrifugarla per portarla alla concentrazione di 200 g/l prima di farla essiccare completamente.

Si considera la centrifuga descritta nel paragrafo: 2.3.2.1 Centrifuga.

In Tabella 50 sono riportati i flussi in input e output sono riferiti a 1 kg di PHB.

**Tabella 50 - Inventario della centrifuga 1, i flussi sono riferiti 1 kg di PHB**

| INPUT  |          |                   |
|--|----------|-------------------|
| Flussi                                       | Quantità | Note              |
| Biomassa in sospensione acquosa 10 g/l (kg)  | 144,26   | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                       | 0,37     | Flusso intermedio |
| OUTPUT                                       |          |                   |
| Flussi                                       | Quantità | Note              |
| Biomassa in sospensione acquosa 200 g/l (kg) | 8,57     | Flusso intermedio |
| Acqua di scarto (kg)                         | 135,69   | Flusso intermedio |

La biomassa in sospensione acquosa 200 g/l è destinata all'air dryer 1 per essere essiccata.

L'acqua di scarto viene riciclata per altri cicli di coltivazione della biomassa.

#### **2.4.5.2. AIR DRYER 1**

La biomassa in fase di coltivazione è in sospensione acquosa alla concentrazione di 200 g/l, è necessario essicarla.

Questo processo di essiccazione della biomassa è lo stesso descritto nel paragrafo: 2.4.2.2 Air Dryer 1.

La soluzione acquosa che viene fatta evaporare viene emessa in ambiente sotto forma di vapore acqueo, quindi i processi di condensazione e lo spurgo non vengono quantificati.

In Tabella 51 sono riportati i flussi in input e output sono riferiti a 1 kg di PHB.

**Tabella 51 - Inventario dell'air dryer 1, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB**

| INPUT  |          |                   |
|--|----------|-------------------|
| Flussi                                       | Quantità | Note              |
| Biomassa in sospensione acquosa 200 g/l (kg) | 8,57     | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                       | 1,82     | Flusso intermedio |
| Energia termica (MJ)                         | 16,22    | Flusso intermedio |
| OUTPUT                                       |          |                   |
| Flussi                                       | Quantità | Note              |
| Biomassa 'dry' (kg)                          | 1,43     | Flusso intermedio |
| Vapore acqueo (kg)                           | 7,14     | Flusso elementare |

### 2.4.5.3. REATTORE BATCH 1

La biomassa seccata ottenuta dall'air dryer 1 viene miscelata con il cloroformio alla temperatura di 61 °C per 15 min, lo scopo di questo processo è solubilizzare il PHB all'interno della biomassa nel cloroformio.

Si considera il reattore batch descritto nel capitolo: 2.3.2.2 Reattore batch.

In Tabella 52 sono riportati i flussi in input e output sono riferiti a 1 kg di PHB.

Tabella 52 - Inventario del reattore batch 1, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT                                |          |                   |
|--------------------------------------|----------|-------------------|
| Flussi                               | Quantità | Note              |
| Biomassa <i>dry</i> (kg)             | 1,43     | Flusso intermedio |
| Cloroformio (kg)                     | 104,97   | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)               | 0,07     | Flusso intermedio |
| Energia termica (MJ)                 | 4,02     | Flusso intermedio |
| OUTPUT                               |          |                   |
| Flussi                               | Quantità | Note              |
| Miscela: Biomassa + Cloroformio (kg) | 106,40   | Flusso intermedio |

Si evidenzia che la massa di 104,97 kg di cloroformio è la massa totale necessaria per l'estrazione di 1 kg di PHB, ma in realtà per ogni ciclo produttivo sono necessari 1,51 kg di cloroformio di nuova generazione, mentre 103,46 kg (103,41 kg recuperati dalla pervaporation e 0,05 kg recuperati dall'air dryer 2) di cloroformio derivano dal recupero e riciclaggio dal ciclo precedente.

#### ➤ Input

La biomassa in ingresso nel reattore batch:

$$m_{bio\ in} = \left( \frac{\frac{m_{bio\ lab}}{d_{bio}}}{\frac{m_{bio\ lab}}{d_{bio}} + v_{cloroformio\ lab}} \right) V d_{bio} = \left( \frac{\frac{20\ g}{1000\ \frac{g}{l}}}{\frac{20\ g}{1000\ \frac{g}{l}} + 1\ l} \right) 3000\ l \cdot 1\ \frac{kg}{l} =$$

$$= 58,82\ kg$$

Il cloroformio in ingresso:

$$m_{\text{cloroformio in}} = \left( \frac{v_{\text{cloroformio lab}}}{\frac{m_{\text{bio lab}}}{d_{\text{bio}}} + v_{\text{cloroformio lab}}} \right) V d_{\text{cloroformio}} =$$

$$= \left( \frac{1l}{\frac{20g}{1000 \frac{g}{l}} + 1l} \right) 3000l \cdot 1,47 \frac{kg}{l} = 4323,53 kg$$

in cui:

- $d_{\text{Cloroformio}} = 1,47 \text{ kg/l}$ , è la densità del cloroformio.

L'energia elettrica per il funzionamento delle pale del reattore:

$$E = P_s V t = 1 \frac{kW}{m^3} 3m^3 \frac{15 \text{ min}}{60 \frac{\text{min}}{h}} = 0,75 kWh = 2,7MJ$$

- $t = 5 \text{ min}$ , è la durata del processo di miscelazione.

L'energia termica, fornita al sistema come vapore:

$$Q = m_{\text{out}} C_s \Delta T = 4382,35 kg \cdot 1050 \frac{J}{kg K} \cdot 36 K = 165652830 J = 165,65 MJ$$

in cui:

- $\Delta T = T_{\text{reaz}} - T_{\text{amb}} = 61 \text{ }^\circ\text{C} - 25 \text{ }^\circ\text{C} = 36 \text{ }^\circ\text{C} = 36 \text{ K}$  essendo una variazione di temperatura.
- $C_s = 1050 \text{ J/kg K}$ , è il calore specifico del cloroformio.

### ➤ Output

In uscita si ottiene una miscela composta dalla biomassa e cloroformio:

$$m_{\text{out}} = m_{\text{bio in}} + m_{\text{cloroformio in}} = 58,82 kg + 4323,53 kg = 4382,35 kg$$

#### 2.4.5.4. CENTRIFUGA 2

La biomassa in sospensione nel cloroformio, in uscita dal reattore batch 1, viene centrifugata per ottenere il cloroformio con disciolto il PHB.

Si considera la centrifuga descritta nel paragrafo: 2.3.2.1 Centrifuga.

In Tabella 53 sono riportati i flussi in input e output riferiti a 1 kg di PHB.

Tabella 53 - Inventario della centrifuga 2, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT                                |          |                   |
|--------------------------------------|----------|-------------------|
| Flussi                               | Quantità | Note              |
| Miscela: Biomassa + Cloroformio (kg) | 106,4    | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)               | 0,18     | Flusso intermedio |
| OUTPUT                               |          |                   |
| Flussi                               | Quantità | Note              |
| Soluzione: Cloroformio/PHB (kg)      | 105,55   | Flusso intermedio |
| Slurry (kg)                          | 0,85     | Flusso intermedio |

Gli output sono destinati a processi differenti:

- la soluzione cloroformio/PHB viene indirizzata all'reattore batch 3 per separare il PHB dal solvente;
- lo slurry residuo verrà indirizzato verso un processo di essiccazione (air dryer 3) per recuperare parte del cloroformio.

#### ➤ Input

L'energia elettrica per il funzionamento della centrifuga è definita nel capitolo 2.3.2.1 Centrifuga:

$$E = 7,85 \text{ MJ}$$

La biomassa solida ingresso è:

$$m_{bio \text{ in}} = \left( \frac{\frac{m_{bio \text{ lab}}}{d_{bio}}}{\frac{m_{bio \text{ lab}}}{d_{bio}} + v_{Cloroformio \text{ lab}}} \right) V d_{bio} = \left( \frac{\frac{20 \text{ g}}{1 \frac{\text{g}}{\text{ml}}}}{\frac{20 \text{ g}}{1 \frac{\text{g}}{\text{ml}}} + 1000 \text{ ml}} \right) 3100 \text{ l } 1 \frac{\text{kg}}{\text{l}} =$$

$$= 60,78 \text{ kg}$$

Il cloroformio in ingresso è:

$$m_{Cloroformio\ in} = \left( \frac{v_{Cloroformio\ lab}}{\frac{m_{bio\ lab}}{d_{bio}} + v_{DMC\ lab}} \right) V d_{Cloroformio} =$$

$$= \left( \frac{1000\ ml}{\frac{20\ g}{1\ \frac{g}{ml}} + 1000\ ml} \right) 3100\ l \cdot 1,47\ \frac{kg}{l} = 4467,65\ kg$$

La massa in input nella centrifuga derivante dalla miscelazione nel reattore è:

$$m_{in} = m_{bio\ in} + m_{Cloroformio\ in} = 60,78\ kg + 4467,65\ kg = 4528,43\ kg$$

### ➤ Output

In uscita dal processo di centrifugazione ottengo i seguenti output:

- La soluzione cloroformio/PHB;
- lo 'slurry' composto dalla biomassa e cloroformio.

Lo 'slurry' è composto dalla biomassa solida residua e dal cloroformio, si assume che la soluzione cloroformio/PHB che forma lo slurry abbia lo stesso peso della biomassa stessa.

Lo 'slurry' residuo è:

$$m_{slurry} = m_{bio\ res} + m_{Cloroformio\ sl} + m_{PHB\ sl} = 18,05\ kg + 17,88\ kg + 0,17\ kg =$$

$$= 36,1\ kg$$

in cui:

- $m_{s\ res}$  è la biomassa solida residua;
- $m_{Cloroformio\ sl}$  è il cloroformio che rimane nella biomassa solida residua;
- $m_{PHB\ sl}$  è il PHB disciolto nel cloroformio che forma lo slurry.

La massa solida residua è:

$$m_{bio\ res} = m_{bio\ in} - m_{PHB} = 60,78\ kg - 42,73 = 18,05\ kg$$

in cui:

- $m_{PHB}$  è la massa di PHB che viene estratta dalla biomassa solida.

La massa di PHB estratta è:

$$m_{PHB} = m_{bio\ in} P_{PHB} r = 60,78\ kg\ 0,74\ 0,95 = 42,73\ kg$$

in cui:

- $P_{PHB} = 0,74$  è la percentuale in peso di PHB nella biomassa;
- $r = 0,95$  è la resa di estrazione derivante dal processo.

La massa di cloroformio che va a formare lo 'slurry' è:

$$m_{cloroformio\ sl} = \frac{m_{bio\ res}}{C_{PHB} + 1} = \frac{18,05\ kg}{0,00956 \frac{kg_{PHB}}{kg_{cloroformio}} + 1} = 17,88\ kg$$

in cui:

- $C_{PHB}$  è la concentrazione del PHB nel DMC.

La concentrazione del PHB nel cloroformio è:

$$C_{PHB} = \frac{m_{PHB}}{m_{cloroformio\ in}} = \frac{42,73\ kg}{4467,65\ kg} = 0,00956 \frac{kg_{PHB}}{kg_{cloroformio}}$$

La massa di PHB disciolto nel cloroformio che va a formare lo 'slurry' è:

$$m_{PHB\ sl} = \frac{m_{bio\ res}}{1 + \frac{1}{C_{PHB}}} = \frac{18,05\ kg}{1 + \frac{1}{0,00956 \frac{kg_{PHB}}{kg_{cloroformio}}}} = 0,17\ kg$$

La soluzione di cloroformio/PHB che si ottiene in uscita, e destinata a proseguire la filiera per l'estrazione del PHB, è:

$$m_{out} = m_{in} - m_{slurry} = 4528,43\ kg - 36,1\ kg = 4492,33\ kg.$$

#### 2.4.5.5. AIR DRYER 2

Dallo 'slurry' residuo, ottenuto dalla centrifuga 2, è possibile recuperare parte del cloroformio da poter riutilizzare nei cicli successivi.

Questa fase prevede l'essiccazione dello 'slurry' nell'air dryer, e il recupero del cloroformio tramite condensazione, descritti nel paragrafo: 2.3.2.3 Air dryer.

Il dimensionamento dell'air dryer e del condensatore è stimato su 1000 kg di cloroformio da far evaporare e recuperare.

In Tabella 54 sono riportati i flussi di input e output per la fase di trattamento dello 'slurry' e per la condensazione e il recupero del cloroformio evaporato, sono riferiti a 1 kg di PHB.

Tabella 54 - Inventario dell'air dryer 2, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT                                      |          |                   |
|--|----------|-------------------|
| Flussi                                     | Quantità | Note              |
| Slurry                                     | 0,85     | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                     | 0,01     | Flusso intermedio |
| Energia termica (MJ)                       | 0,11     | Flusso intermedio |
| Energia elettrica per il condensatore (MJ) | 0,001    | Flusso intermedio |
| OUTPUT                                     |          |                   |
| Flussi                                     | Quantità | Note              |
| Cloroformio recuperato (kg)                | 0,05     | Flusso intermedio |
| Cloroformio spurgo (kg)                    | 0,37     | Flusso intermedio |
| Residuo solido secco (kg)                  | 0,43     | Flusso intermedio |

In output dall'air dryer ottengo:

- il cloroformio recuperato che viene riutilizzato per i cicli di estrazione successivi di PHB;
- lo spurgo del cloroformio che viene bruciato nella torcia 1 per evitarne l'emissione diretta in ambiente;
- il residuo solido secco destinato al processo di incenerimento di rifiuti solidi pericolosi.

#### ➤ Input

In ingresso nell'air dryer ho lo 'slurry' composto dalla biomassa residua e la soluzione cloroformio/PHB in uscita dalla centrifuga 2:

$$m_{in} = m_{Cloroformio} + m_{PHB\ sl} + m_{bio\ res} = 1000\ kg + 9,56\ kg + 1009,56\ kg \\ = 2019,12\ kg$$

in cui:

- $m_{Cloroformio} = 1000\ kg$ , è la massa di cloroformio da far evaporare;

- $m_{PHB\ sl}$ , è la massa di PHB disciolto nel cloroformio;
- $m_{bio\ res}$ , la biomassa solida residua.

La massa di PHB disciolta nel cloroformio:

$$m_{PHB\ sl} = m_{Cloroformio} C_{PHB} = 1000\ kg \cdot 0,00956 \frac{kg_{PHB}}{kg_{Cloroformio}} = 9,56\ kg$$

in cui:

- $C_{PHB} = 0,00956\ kg/kg$ ; è la concentrazione del PHB nel cloroformio (2.4.5.4 Centrifuga 2).

Lo 'slurry' è composto dalla biomassa solida residua e dalla soluzione cloroformio/PHB. La soluzione DMC/PHB che forma lo slurry, si assume che abbia un peso pari alla biomassa solida residua.

Si ottiene che la biomassa solida residua è:

$$m_{bio\ res} = m_{Cloroformio} + m_{PHB\ sl} = 1000\ kg + 9,56\ kg = 1009,56\ kg$$

Il calore da fornire per far evaporare 1000 kg di cloroformio è:

$$\begin{aligned} Q &= m_{cloroformio} \lambda + m_a C_s \Delta T' = 1000\ kg \cdot 248,3 \frac{kJ}{kg} + 2400\ kg \cdot 1,05 \frac{kJ}{kg\ K} \cdot 10\ K \\ &= 273500\ kJ = 273,50\ MJ \end{aligned}$$

in cui:

- $m_{Cloroformio} = 1000\ kg$ , è la massa del solvente che deve essere fatto evaporare;
- $m_a = 2400\ kg$ , è la massa d'aria che deve essere riscaldata nell'impianto;
- $\lambda = 248,3\ kJ/kg$ , è il calore latente di vaporizzazione del DMC;
- $C_s = 1,05\ kJ/kg\ K$ , è il calore specifico del solvente;
- $\Delta T'$  è la variazione di temperatura dell'aria tra la temperatura in uscita dall'essiccatore e la temperatura in uscita dal condensatore.

La variazione di temperatura dell'aria tra la temperatura in uscita dall'essiccatore e la temperatura in uscita dal condensatore è:

$$\Delta T' = T_{out} - T'_{out} = 50\ ^\circ C - 40\ ^\circ C = 10\ ^\circ C$$

in cui:

- $T_{out} = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ , è la temperatura in uscita dall'essiccatore;
- $T'_{out} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ , è la temperatura del cloroformio condensato.

L'energia elettrica per il flusso d'aria e per l'avanzamento del miscela da essiccare è:

$$E = \frac{Q}{8,9} = \frac{273,50 \text{ MJ}}{8,9} = 30,73 \text{ MJ}$$

Il cloroformio che viene fatto evaporare è possibile in parte recuperarlo con un processo di condensazione in cui è necessario stimare i consumi energetici per il pompaggio dell'acqua di raffreddamento:

$$E_C = \frac{m_w P_w}{d} = \frac{1288,1 \text{ kg } 2026500 \text{ Pa}}{1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 2610334 \text{ J} = 2,61 \text{ MJ}$$

in cui:

- $m_w$  è la massa d'acqua che serve per raffreddare il solvente;
- $P_w = 20 \text{ atm} = 2026500 \text{ Pa}$ ; è la pressione dell'acqua nell'impianto per la condensazione;
- $d = 1000 \text{ kg/m}^3$ ; è la densità dell'acqua.

La massa d'acqua per il raffreddamento del solvente:

$$m_w = \frac{Q_{raf}}{C_{s_w} \Delta T_w} = \frac{53932,9 \text{ kJ}}{4,187 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} 10\text{K}} = 1288,1 \text{ kg}$$

in cui:

- $Q_{raf}$  è il calore che deve essere raffreddato;
- $C_{s_w} = 4,187 \text{ kJ/kg K}$ ; è il calore specifico dell'acqua;
- $\Delta T_w = 10 \text{ }^\circ\text{C}$  è la variazione di temperatura da attribuire all'acqua di raffreddamento.

Il calore che deve essere raffreddato è:

$$\begin{aligned} Q_{raf} &= m_{\text{cloroformio rec}} \lambda + m_a C_s \Delta T' = \\ &= 115,7 \text{ kg } 248,3 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} + 2400 \text{ kg } 1,05 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} 10\text{K} = 53932,9 \text{ kJ} \end{aligned}$$

in cui:

- $m_{\text{cloroformio rec}}$  è la massa del cloroformio che viene recuperato.

La massa del cloroformio recuperata:

$$m_{\text{Cloroformio rec}} = m_{\text{out ess}} - m_{\text{persa}} = 8958,5 - 8842,8 = 115,7 \text{ kg}$$

in cui:

- $m_{\text{out ess}}$  è la massa del cloroformio allora stato gassoso in uscita dall'essiccatore;
- $m_{\text{persa}}$  è la massa del cloroformio che rimane allo stato gassoso che non sono in grado di recuperare.

La massa del DMC allo stato gassoso in uscita dall'essiccatore:

$$m_{\text{out ess}} = m_{\text{Cloroformio}} + m_{\text{Cloroformio air}} = 1000 \text{ kg} + 7958,5 \text{ kg} = 8958,5 \text{ kg}$$

in cui:

- $m_{\text{Cloroformio air}}$  è la massa del solvente che rimane in aria allo stato gassoso, derivante dai cicli precedenti.

La massa del solvente che rimane in aria allo stato gassoso, derivante dai cicli precedenti:

$$m_{\text{Cloroformio air}} = m_{\text{persa}} - m_{\text{spurgo}} = 8842,8 \text{ kg} - 884,3 \text{ kg} = 7958,5 \text{ kg}$$

in cui:

- $m_{\text{persa}}$  è la massa del solvente che rimane allo stato gassoso che non sono in grado di recuperare;
- $m_{\text{spurgo}}$  è la massa del solvente allo stato gassoso immesso in ambiente a causa dello spurgo dell'impianto.

La massa del cloroformio allo stato gassoso immesso in ambiente a causa dello spurgo dell'impianto:

$$m_{\text{spurgo}} = m_{\text{persa}} S = 8842,8 \text{ kg} \cdot 0,1 = 884,3 \text{ kg}$$

in cui:

- $m_{\text{persa}}$  è la massa del cloroformio che rimane allo stato gassoso che non sono in grado di recuperare;
- $S = 0,1$ ; è lo spurgo dell'impianto.

La massa del cloroformio che rimane allo stato gassoso che non sono in grado di recuperare nel condensatore:

$$m_{persa} = MM_s \frac{\mu_a}{1 - R_p} R_p = 119,378 \frac{kg}{kmol} \frac{83,3 kmol}{1 - 0,47} 0,47 = 8842,8 kg$$

in cui:

- $MM_s = 119,378 \text{ kg/kmol}$ , è la massa molecolare del cloroformio;
- $\mu_a$  solo le moli di aria nell'impianto;
- $R_p$  è il rapporto tra la pressione di vapore del cloroformio alla temperatura che deve essere condensato e la pressione dell'aria nell'impianto.

Il rapporto tra la pressione di vapore del DMC alla temperatura che deve essere condensato e la pressione dell'aria nell'impianto è:

$$R_p = \frac{P_v}{P_i} = \frac{48 \text{ kPa}}{102 \text{ kPa}} = 0,47$$

in cui:

- $P_v = 48 \text{ kPa}$ , è la pressione di vapore DMC alla temperatura che deve essere condensato ovvero  $40^\circ\text{C}$ ;
- $P_i = 102 \text{ kPa}$ , è la pressione dell'aria nell'impianto.

Le moli di aria:

$$u_a = \frac{m_a}{MM_a} = \frac{2400 \text{ kg}}{28,8 \frac{kg}{kmol}} = 83,3 \text{ kmol}$$

in cui:

- $MM_a = 28,8 \text{ kg/kmol}$ ; è la massa molecolare dell'aria.

La massa d'aria influisce sulla temperatura di input dell'essiccatore, e quest'ultima deve essere controllata perché non deve raggiungere valori che potrebbero degradare il prodotto che deve essere essiccato:

$$T_{in} = T_{out} + \frac{m_{clorof} \lambda (1 + D)}{Cs m_a} = 50^\circ\text{C} + \frac{1000 \text{ kg} \cdot 248,3 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} (1 + 0,3)}{1,05 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \cdot 2400 \text{ kg}} = 178^\circ\text{C}$$

In questo caso il solido trattandosi di un rifiuto non sono interessato a tenerlo in condizioni che non venga degradato.

### ➤ Output

In uscita dal processo di essiccazione e di condensazione si ottiene:

- la biomassa solida secca;
- il cloroformio recuperato;
- lo spurgo del cloroformio.

La biomassa solida secca è composta dalla biomassa residua solida più il PHB che precipita dal momento che il DMC evapora. Si ha la biomassa solida secca:

$$m_{s\ out} = m_{bio\ res} + m_{PHB\ sl} = 1009,56\ kg + 9,56\ kg = 1019,12\ kg$$

Il cloroformio recuperato è:

$$m_{DMC\ rec} = 115,7\ kg$$

Lo spurgo di cloroformio è:

$$m_{spurgo} = 884,3\ kg.$$

#### **2.4.5.6. TORCIA 1**

Lo spurgo di cloroformio, derivante dall'air dryer 2, non viene rilasciato direttamente in ambiente ma viene bruciato in torcia descritta nel paragrafo: 2.3.2.4 Torcia.

In Tabella 55 sono riportati i flussi di input e output per la combustione in torcia dello spurgo del metanolo, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB.

Lo spurgo della cloroformio viene identificato come un rifiuto pericoloso nel D. Lgs. 152/2006 allegato D con il seguente codice CER: 070703\* (D. Lgs. 152/2006) (comunicazione personale del Dott. Garzia).

**Tabella 55 - Inventario della torcia 1, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB**

| <b>INPUT</b>            |                        |                   |
|-------------------------|------------------------|-------------------|
| <b>Flussi</b>           | <b>Quantità</b>        | <b>Note</b>       |
| Cloroformio spurgo (kg) | 0,37                   | Flusso intermedio |
| <b>OUTPUT</b>           |                        |                   |
| <b>Flussi</b>           | <b>Quantità</b>        | <b>Note</b>       |
| NO <sub>x</sub> (kg)    | 3,30 10 <sup>-4</sup>  | Flusso elementare |
| CO (kg)                 | 2,66 10 <sup>-5</sup>  | Flusso elementare |
| NMVOC (kg)              | 2,81 10 <sup>-3</sup>  | Flusso elementare |
| SO <sub>2</sub> (kg)    | 1,78 10 <sup>-5</sup>  | Flusso elementare |
| TSP (kg)                | 3,79 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| PM <sub>10</sub> (kg)   | 2,66 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| PM <sub>2,5</sub> (kg)  | 1,52 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| BC (kg)                 | 4,55 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| Pb (kg)                 | 4,93 10 <sup>-7</sup>  | Flusso elementare |
| Cd (kg)                 | 3,79 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| Hg (kg)                 | 2,12 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| As (kg)                 | 6,07 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |
| Ni (kg)                 | 5,31 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| PCDD/F (kg)             | 1,33 10 <sup>-10</sup> | Flusso elementare |
| Total 4 PAHs (kg)       | 7,59 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |
| HCB (kg)                | 7,59 10 <sup>-10</sup> | Flusso elementare |

#### **2.4.5.7. REATTORE BATCH 2**

La soluzione cloroformio/PHB ottenuta dalla centrifuga 2 viene miscelata con una soluzione metanolo:acqua (in rapporto volumetrico 4:1), al fine di rendere insolubile il PHB per poi raccoglierlo come solido.

Si considera il reattore batch descritto: 2.3.2.2 Reattore batch.

Il processo di miscelazione avviene a temperatura ambiente per la durata di 1 h.

In Tabella 56 sono riportati i flussi in input e output riferiti a 1 kg di PHB.

**Tabella 56 - Inventario del reattore batch 2, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB**

| INPUT   |          |                   |
|---|----------|-------------------|
| Flussi  | Quantità | Note              |
| Soluzione: Cloroformio/PHB (kg)                 | 105,55   | Flusso intermedio |
| Metanolo (kg)                                   | 224,75   | Flusso intermedio |
| Acqua (kg)                                      | 71,12    | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                          | 1,54     | Flusso intermedio |
| OUTPUT  |          |                   |
| Flussi  | Quantità | Note              |
| Miscela:<br>Cloroformio/PHB+Metanolo+Acqua (kg) | 401,42   | Flusso intermedio |

La miscela in output da questo processo è destinata alla centrifuga 3 per la raccolta del PHB.

La soluzione metanolo/acqua è 295,87 kg (224,75 kg di metanolo e 71,12 kg di acqua), si evidenzia che è la massa totale necessaria per far precipitare il 1 kg PHB, ma in realtà per ogni ciclo produttivo sono necessari 3,24 kg di nuova generazione, poiché 292,63 kg derivano dal recupero della pervaporation.

#### ➤ Input

La massa di PHB in ingresso nel reattore batch:

$$\begin{aligned}
 m_{PHB\ in} &= \left( \frac{\frac{m_{PHB\ lab}}{d_{PHB}}}{\frac{m_{PHB\ lab}}{d_{PHB}} + v_{Cloroformio\ lab} + v_{Met\ lab} + v_{H2O\ lab}} \right) V d_{PHB} = \\
 &= \left( \frac{\frac{14,06\ g}{1000\ \frac{g}{l}}}{\frac{14,06\ g}{1000\ \frac{g}{l}} + 1l + 4l + 1l} \right) 3000l \cdot 1\ \frac{kg}{l} = 7,01\ kg
 \end{aligned}$$

in cui:

- $m_{PHB\ lab}$ , è il PHB che viene estratto dalla biomassa su scala di laboratorio;
- $v_{Cloroformio\ lab}$ , è la quantità di volume cloroformio su scala di laboratorio;
- $v_{Metanolo\ lab}$ , è il volume di metanolo su scala di laboratorio per far precipitare il PHB;
- $v_{H2O\ lab}$ , di acqua su scala di laboratorio per far precipitare il PHB.
- $d_{PHB} = 1\ kg/l$ , è l'assunzione della densità del PHB disciolto.

La massa di PHB su scala di laboratorio:

$$m_{PHB\ lab} = m_{bio\ lab} P_{PHB} r = 20\ g\ 0,74\ 0,95 = 14,06\ g$$

Il cloroformio in ingresso:

$$m_{Cloroformio\ in} = \left( \frac{v_{Cloroformio\ lab}}{\frac{m_{PHB\ lab}}{d_{PHB}} + v_{Cloroformio\ lab} + v_{Met\ lab} + v_{H2O\ lab}} \right) V d_{Cloroformio} =$$

$$= \left( \frac{1\ l}{\frac{14,06\ g}{1000\ \frac{g}{l}} + 1\ l + 4\ l + 1\ l} \right) 3000\ l\ 1,47\ \frac{kg}{l} = 733,28\ kg$$

La soluzione Cloroformio/PHB in ingresso nel reattore è:

$$m_{in} = m_{PHB\ in} + m_{Cloroformio\ in} = 7,01\ kg + 733,28\ kg = 740,29\ kg$$

Il metanolo in ingresso è:

$$m_{Met\ in} = \left( \frac{v_{Met\ lab}}{\frac{m_{PHB\ lab}}{d_{PHB}} + v_{Cloroformio\ lab} + v_{Met\ lab} + v_{H2O\ lab}} \right) V d_{Met} =$$

$$= \left( \frac{4\ l}{\frac{14,06\ g}{1000\ \frac{g}{l}} + 1\ l + 4\ l + 1\ l} \right) 3000\ l\ 0,79\ \frac{kg}{l} = 1576,31\ kg$$

in cui:

- $d_{Met} = 0,79\ kg/l$ ; è la densità del metanolo.

L'acqua in ingresso è:

$$m_{H2O\ in} = \left( \frac{v_{H2O\ lab}}{\frac{m_{PHB\ lab}}{d_{PHB}} + v_{Cloroformio\ lab} + v_{Met\ lab} + v_{H2O\ lab}} \right) V d_{H2O} =$$

$$= \left( \frac{1\ l}{\frac{14,06\ g}{1000\ \frac{g}{l}} + 1\ l + 4\ l + 1\ l} \right) 3000\ l\ 1\ \frac{kg}{l} = 498,83\ kg$$

L'energia elettrica per il funzionamento delle pale del reattore:

$$E = P_s V t = 1 \frac{kW}{m^3} 3m^3 1h = 3 kWh = 10,8MJ$$

- $t = 1$  h, è la durata del processo di miscelazione.

Non viene fornita energia termica poiché questo processo avviene a temperatura ambiente.

### ➤ Output

In uscita è una miscela composta da cloroformio/metanolo/acqua e PHB precipitato:

$$m_{out} = m_{in} + m_{Met\ in} + m_{H_2O\ in} = 740,29\ kg + 1576,31\ kg + 498,83kg == 2815,43\ kg.$$

### 2.4.5.8. CENTRIFUGA 3

La miscela in uscita dal reattore batch 2, viene centrifugata per ottenere uno slurry composto dal PHB precipitato e una soluzione di cloroformio/metanolo/acqua, e allontanare la soluzione cloroformio/metanolo/acqua in eccesso.

Per il processo di centrifugazione si considera la centrifuga descritta nel paragrafo: 2.3.2.1 Centrifuga.

Lo slurry in uscita è composto dal PHB solido in ugual peso alla soluzione cloroformio/metanolo/acqua.

In Tabella 57 sono riportati i flussi in input e output sono riferiti a 1 kg di PHB.

Tabella 57 - Inventario della centrifuga 3, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT  |          |                   |
|--|----------|-------------------|
| Flussi                                       | Quantità | Note              |
| Miscela: Cloroformio/PHB+Metanolo+Acqua (kg) | 401,42   | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                       | 1,08     | Flusso intermedio |
| OUTPUT                                       |          |                   |
| Flussi                                       | Quantità | Note              |
| Slurry: PHB+Cloroformio/Metanolo/acqua (kg)  | 2        | Flusso intermedio |
| Soluzione: Cloroformio/Metanolo/Acqua (kg)   | 399,42   | Flusso intermedio |

Gli output sono destinati a processi differenti:

- lo slurry composto dal PHB precipitato e dalla soluzione cloroformio/metanolo/acqua è destinato all'air dryer 3 per il recupero del PHB secco;
- la soluzione cloroformio/metanolo/acqua è destinata ad un processo di separazione per pervaporazione per recuperare il cloroformio e la soluzione metanolo/acqua.

#### 2.4.5.9. AIR DRYER 3

Lo slurry composto dal PHB e la soluzione cloroformio/metanolo/acqua in uscita dalla centrifuga 3 viene essiccato per ottenere il PHB secco con recupero parziale della soluzione evaporata.

Per l'essiccazione del PHB, e il recupero della soluzione cloroformio/metanolo/acqua tramite condensazione, si considera l'air dryer descritto nel paragrafo: 2.3.2.3 Air dryer.

Il dimensionamento dell'air dryer e del condensatore è stimato su 1000 kg di soluzione cloroformio/metanolo/acqua da far evaporare e recuperare.

In Tabella 58 sono riportati i flussi di input e output, per la fase di essiccazione del PHB e per la condensazione e il recupero della soluzione cloroformio/metanolo/acqua evaporata, sono riferiti a 1 kg di PHB.

**Tabella 58 - Inventario dell'air dryer 3, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB**

| INPUT   |          |                   |
|---|----------|-------------------|
| Flussi  | Quantità | Note              |
| Miscela:<br>Cloroformio/PHB+Metanolo+Acqua (kg)       | 2        | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                                | 0,22     | Flusso intermedio |
| Energia termica (MJ)                                  | 1,96     | Flusso intermedio |
| Energia elettrica per il condensatore (MJ)            | 0,07     | Flusso intermedio |
| OUTPUT  |          |                   |
| Flussi  | Quantità | Note              |
| PHB (kg)  | 1        | Flusso intermedio |
| Soluzione: Cloroformio/Metanolo/Acqua recuperata (kg) | 0,61     | Flusso intermedio |
| Soluzione: Cloroformio/Metanolo/Acqua spurgo (kg)     | 0,39     | Flusso intermedio |

In uscita da questo processo si ottiene:

- Il PHB solido, ovvero l'oggetto di questo studio;

- La soluzione cloroformio/metanolo/acqua recuperata, e indirizzata alla pervaporazione per separarli e riciclarli;
- Lo spurgo della soluzione cloroformio/metanolo/acqua, destinata alla combustione in torcia.

➤ **Input**

Su scala di laboratorio ho i seguente quantitativi in massa:

$$m_{Cloroform\ lab} = v_{cloroformio\ lab} d_{cloroform} = 1000ml\ 1,47\ \frac{g}{ml} = 1470g$$

$$m_{Metan\ lab} = v_{Met\ lab} d_{H_2O} = 4000ml\ 0,79\ \frac{g}{ml} = 3160g$$

$$m_{H_2O\ lab} = v_{H_2O\ lab} d_{H_2O} = 1000ml\ 1\ \frac{g}{ml} = 1000g$$

In ingresso nell'air dryer ho PHB solido precipitato e una soluzione di cloroformio/metanolo/acqua in uscita dal reattore batch 3:

$$\begin{aligned} m_{in} &= m_{PHB} + m_{Cloroformio} + m_{Metan} + m_{H_2O} \\ &= 1000\ kg + 261,10\ kg + 561,28\ kg + 177,62 = 2000\ kg \end{aligned}$$

La massa di cloroformio è:

$$\begin{aligned} m_{Cloroformio} &= \left( \frac{m_{Cloroformio\ lab}}{m_{Cloroformio\ lab} + m_{Met\ lab} + m_{H_2O\ lab}} \right) m_{Solv} = \\ &= \left( \frac{1470g}{1470g + 3160g + 1000g} \right) 1000kg = 261,10\ kg \end{aligned}$$

in cui:

$m_{Solv} = 1000\ kg$ ; è la massa della soluzione totale di cloroformio/metanolo e acqua.

La massa di metanolo è:

$$\begin{aligned} m_{Metan} &= \left( \frac{m_{Metan\ lab}}{m_{Cloroform\ lab} + m_{Metan\ lab} + m_{H_2O\ lab}} \right) m_{Solv} = \\ &= \left( \frac{3160g}{1470g + 3160g + 1000g} \right) 1000kg = 561,28\ kg \end{aligned}$$

La massa di acqua è:

$$m_{H_2O} = \left( \frac{m_{H_2O lab}}{m_{Clorofom lab} + m_{Metan lab} + m_{H_2O lab}} \right) m_{Solv} = \\ = \left( \frac{1000g}{1470g + 3160g + 1000g} \right) 1000kg = 177,62 kg$$

La massa del PHB è:

$$m_{PHB} = m_{Solv} = 1000 kg$$

in quanto dalla centrifuga 3 si ottiene uno slurry composto, in pari peso, da PHB e una soluzione di cloroformio/metanolo/acqua.

Il calore da fornire per far evaporare 1000 kg di soluzione cloroformio/metanolo/acqua è:

$$Q = m_{solv} \lambda + m_a C_s \Delta T' = 1000 kg 1085,79 \frac{kJ}{kg} + 9000 kg 2,43 \frac{kJ}{kg K} 40 K \\ = 1959388 kJ = 1959,388 MJ$$

in cui:

- $m_a = 9000 kg$ , è la massa d'aria che deve essere riscaldata nell'impianto;
- $\lambda$ , è il calore latente di vaporizzazione del solvente;
- $C_s$ , è il calore specifico del solvente;
- $\Delta T'$  è la variazione di temperatura dell'aria tra la temperatura in uscita dall'essiccatore e la temperatura in uscita dal condensatore.

La variazione di temperatura dell'aria tra la temperatura in uscita dall'essiccatore e la temperatura in uscita dal condensatore è:

$$\Delta T' = T_{out} - T'_{out} = 80^\circ C - 40^\circ C = 40^\circ C$$

in cui:

- $T_{out} = 80^\circ C$ , è la temperatura in uscita dall'essiccatore;
- $T'_{out} = 40^\circ C$ , è la temperatura in uscita dal condensatore.

Il calore latente di vaporizzazione del solvente è stimato tramite una media pesata delle sostanze. Calore latente di vaporizzazione:

$$\lambda = \frac{(m_{\text{cloroformio}} \lambda_{\text{cloroformio}}) + (m_{\text{Met}} \lambda_{\text{Met}}) + (m_{\text{H}_2\text{O}} \lambda_{\text{H}_2\text{O}})}{m_{\text{cloroformio}} + m_{\text{Met}} + m_{\text{H}_2\text{O}}} =$$

$$= \frac{\left(261,10 \text{ kg } 248,3 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right) + \left(561,28 \text{ kg } 1100 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right) + \left(177,62 \text{ kg } 2272 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right)}{261,10 \text{ kg} + 561,28 \text{ kg} + 177,62 \text{ kg}} =$$

$$= 1085,79 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

in cui:

- $\lambda_{\text{cloroformio}} = 248,3 \text{ kJ/kg}$ ; è il calore latente di vaporizzazione del cloroformio;
- $\lambda_{\text{Met}} = 1100 \text{ kJ/kg}$ ; è il calore latente di vaporizzazione del metanolo;
- $\lambda_{\text{H}_2\text{O}} = 2272 \text{ kJ/kg}$ ; è il calore latente di vaporizzazione dell'acqua.

Il calore specifico del solvente è stimato tramite una media pesata delle sostanze. Calore specifico:

$$C_s = \frac{(m_{\text{cloroformio}} C_{s_{\text{cloroformio}}}) + (m_{\text{Met}} C_{s_{\text{Met}}}) + (m_{\text{H}_2\text{O}} C_{s_{\text{H}_2\text{O}}})}{m_{\text{cloroformio}} + m_{\text{Met}} + m_{\text{H}_2\text{O}}} =$$

$$= \frac{\left(261,10 \text{ kg } 1,05 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}\right) + \left(561,28 \text{ kg } 2,51 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}\right) + \left(177,62 \text{ kg } 4,187 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}\right)}{261,10 \text{ kg} + 561,28 \text{ kg} + 177,62 \text{ kg}} =$$

$$= 2,43 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

in cui:

- $C_{s_{\text{cloroformio}}} = 1,05 \text{ kJ/kg K}$ ; è il calore latente di vaporizzazione del cloroformio;
- $C_{s_{\text{Met}}} = 2,51 \text{ kJ/kg K}$ ; è il calore latente di vaporizzazione del metanolo;
- $C_{s_{\text{H}_2\text{O}}} = 4,187 \text{ kJ/kg K}$ ; è il calore latente di vaporizzazione dell'acqua.

L'energia elettrica per il flusso d'aria e per l'avanzamento della miscela da essiccare è:

$$E = \frac{Q}{\eta} = \frac{1959,388 \text{ MJ}}{8,9} = 220,16 \text{ MJ}$$

Il solvente che viene fatto evaporare è possibile in parte recuperarlo con un processo di condensazione in cui è necessario stimare i consumi energetici per il pompaggio dell'acqua di raffreddamento:

$$E_c = \frac{m_w P_w}{d} = \frac{36747,5 \text{ kg } 2026500 \text{ Pa}}{1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 74468809 \text{ J} = 74,47 \text{ MJ}$$

in cui:

- $m_w$  è la massa d'acqua che serve per raffreddare il solvente;
- $P_w = 20 \text{ atm} = 2026500 \text{ Pa}$ ; è la pressione dell'acqua nell'impianto per la condensazione;
- $d = 1000 \text{ kg/m}^3$ ; è la densità dell'acqua.

La massa d'acqua per il raffreddamento del solvente:

$$m_w = \frac{Q_{raf}}{C_{S_w} \Delta T_w} = \frac{1538617 \text{ kJ}}{4,187 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} 10\text{K}} = 36747,5 \text{ kg}$$

in cui:

- $Q_{raf}$  è il calore che deve essere raffreddato;
- $C_{S_w} = 4,187 \text{ kJ/kg K}$ ; è il calore specifico dell'acqua;
- $\Delta T_w = 10^\circ\text{C}$  è la variazione di temperatura da attribuire all'acqua di raffreddamento.

Il calore che deve essere raffreddato è:

$$Q_{raf} = m_{solv \text{ rec}} \lambda + m_a C_s \Delta T' = 612,5 \text{ kg} 1085,79 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} + 9000 \text{ kg} 2,43 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} 40\text{K}$$
$$= 1538617 \text{ kJ}$$

in cui:

- $m_{Solv \text{ rec}}$  è la massa della soluzione cloroformio/metanolo/acqua che viene recuperata.

La massa della soluzione recuperata:

$$m_{solv \text{ rec}} = m_{out \text{ ess}} - m_{persa} = 4487,7 \text{ kg} - 3875,2 \text{ kg} = 805,5 \text{ kg}$$

in cui:

- $m_{out \text{ ess}}$  è la massa della soluzione allo stato gassoso in uscita dall'essiccatore;
- $m_{persa}$  è la massa della soluzione che rimane allo stato gassoso che non sono in grado di recuperare.

La massa del DMC allo stato gassoso in uscita dall'essiccatore:

$$m_{out \text{ ess}} = m_{Solv} + m_{Solv \text{ air}} = 1000 \text{ kg} + 3487,7 \text{ kg} = 4487,7 \text{ kg}$$

in cui:

- $m_{\text{Solv air}}$  è la massa del solvente che rimane in aria allo stato gassoso, derivante dai cicli precedenti.

La massa del solvente che rimane in aria allo stato gassoso, derivante dai cicli precedenti:

$$m_{\text{Solv air}} = m_{\text{persa}} - m_{\text{spurgo}} = 3875,2 \text{ kg} - 387,5 \text{ kg} = 1748,9 \text{ kg}$$

in cui:

- $m_{\text{persa}}$  è la massa del solvente che rimane allo stato gassoso che non sono in grado di recuperare;
- $m_{\text{spurgo}}$  è la massa del solvente allo stato gassoso immesso in ambiente a causa dello spurgo dell'impianto.

La massa del solvente allo stato gassoso immesso in ambiente a causa dello spurgo dell'impianto:

$$m_{\text{spurgo}} = m_{\text{persa}} S = 3875,2 \text{ kg} \cdot 0,1 = 387,5 \text{ kg}$$

in cui:

- $m_{\text{persa}}$  è la massa del solvente che rimane allo stato gassoso che non sono in grado di recuperare;
- $S = 0,1$ ; è lo spurgo dell'impianto.

La massa del solvente persa è la massa del solvente che rimane allo stato gassoso che non sono in grado di recuperare nel condensatore:

$$m_{\text{persa}} = MM \frac{\mu_a}{1 - R_p} R_p = 63,28 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \frac{149,3 \text{ kmol}}{1 - 0,17} \cdot 0,17 = 1943,2 \text{ kg}$$

in cui:

- $MM$ , è la massa molecolare del solvente,
- $\mu_a$  solo le moli di aria nell'impianto;
- $R_p$  è il rapporto tra la pressione di vapore del DMC alla temperatura che deve essere condensato e la pressione dell'aria nell'impianto.

La massa molecolare della soluzione cloroformio/metanolo/acqua è stimata con una media pesata sulle moli dei due solventi. La massa molecolare è:

$$MM_{Solv} = \frac{(u_{Cloroform} MM_{Cloroform}) + (u_{metan} MM_{metan}) + (u_{H2O} MM_{H2O})}{u_{Cloroform} + u_{metan} + u_{H2O}} =$$

$$= \frac{\left(2,1871 kmol \cdot 119,378 \frac{kg}{kmol}\right) + \left(16,4888 kmol \cdot 34,04 \frac{kg}{mol}\right) + \left(9,8678 kmol \cdot 18 \frac{kg}{mol}\right)}{2,1871 kmol + 16,4888 kmol + 9,8678 kmol}$$

$$= 35,03 \frac{kg}{kmol}$$

in cui:

$$u_{Cloroform} = \frac{m_{Cloroform}}{MM_{Cloroform}} = \frac{261,1 kg}{119,378 \frac{kg}{kmol}} = 2,1871 kmol$$

$$u_{Metanol} = \frac{m_{Metanol}}{MM_{Metan}} = \frac{561,28 kg}{34,04 \frac{kg}{kmol}} = 16,4888 kmol$$

$$u_{H2O} = \frac{m_{H2O}}{MM_{H2O}} = \frac{177,62 kg}{18 \frac{kg}{kmol}} = 9,8678 kmol$$

in cui:

- $MM_{Cloroformio} = 119,378 \text{ kg/kmol}$
- $MM_{H2O} = 18 \text{ kg/kmol}$
- $MM_{met} = 34,04 \text{ kg/kmol}$ .

Il rapporto tra la pressione di vapore della soluzione alla temperatura che deve essere condensato e la pressione dell'aria nell'impianto è:

$$R_p = \frac{P_v}{P_i} = \frac{26,67 \text{ kPa}}{102 \text{ kPa}} = 0,26$$

in cui:

- $P_v$ , è la pressione di vapore della soluzione alla temperatura che deve essere condensato ovvero  $40^\circ\text{C}$ ;
- $P_i = 102 \text{ kPa}$ , è la pressione dell'aria nell'impianto.

La pressione di vapore della soluzione DMC/Eta è stimata con una media pesata sulle moli delle tre sostanze. La pressione di vapore è:

$$P_v = \frac{(u_{\text{cloroformio}} P_{v_{\text{cloroformio}}}) + (u_{\text{Met}} P_{v_{\text{Met}}}) + (u_{\text{H}_2\text{O}} P_{v_{\text{H}_2\text{O}}})}{u_{\text{cloroformio}} + u_{\text{met}} + u_{\text{H}_2\text{O}}} =$$

$$= \frac{(2,1871 \text{ kmol } 48 \text{ kPa}) + (16,4888 \text{ kmol } 35,39 \text{ kPa}) + (9,8678 \text{ kmol } 7,359 \text{ kPa})}{2,1871 \text{ kmol} + 16,4888 \text{ kmol} + 9,8678 \text{ kmol}} =$$

$$= 26,67 \text{ kPa}$$

in cui:

- $P_{v_{\text{cloroformio}}} = 48 \text{ kPa}$ , è la pressione di vapore del cloroformio alla temperatura di condensazione ( $40^\circ\text{C}$ );
- $P_{v_{\text{Met}}} = 35,39 \text{ kPa}$ , è la pressione di vapore dell'etanolo alla temperatura di condensazione ( $40^\circ\text{C}$ ).

Le moli di aria:

$$u_a = \frac{m_a}{MM_a} = \frac{9000 \text{ kg}}{28,8 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}} = 312,5 \text{ kmol}$$

in cui:

- $MM_a = 28,8 \text{ kg/kmol}$ ; è la massa molecolare dell'aria.

La massa d'aria influisce sulla temperatura di input dell'essiccatore, e quest'ultima deve essere controllata perché non deve raggiungere valori che potrebbero degradare il prodotto che deve essere essiccato:

$$T_{in} = T_{out} + \frac{m_{\text{solv}} \lambda (1 + D)}{C_s m_a} = 80^\circ\text{C} + \frac{1000 \text{ kg } 1085,79 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} (1 + 0,3)}{2,43 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} 9000 \text{ kg}} = 144,6^\circ\text{C}$$

temperatura adatta per non degradare il PHB.

### ➤ Output

In uscita dal processo di essiccazione e di condensazione si ottiene:

- la biomassa solida secca, destinata al trattamento dei rifiuti solidi pericolosi;
- la soluzione cloroformio/metanolo/acqua recuperata e destinata alla pervaporation per poterli separare;
- lo spurgo della soluzione destinata alla combustione in torcia.

Il PHB secco in uscita è uguale a quello di input:

$$m_{\text{PHB out}} = m_{\text{PHB}} = 2,50 \text{ kg}$$

La soluzione cloroformio/metanolo/acqua/ recuperata è:

$$m_{solv\ rec} = 805,5\ kg$$

Lo spurgo della soluzione cloroformio/metanolo/acqua è:

$$m_{spurgo} = 387,5\ kg$$

#### 2.4.5.10. TORCIA 2

Lo spurgo della soluzione cloroformio/metanolo/acqua, derivante dall'air dryer 3, non viene rilasciato direttamente in ambiente ma viene bruciato in torcia descritta nel paragrafo: 2.3.2.4 Torcia.

In Tabella 59 sono riportati i flussi di input e output per la combustione in torcia dello spurgo del metanolo, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB.

Lo spurgo della miscela cloroformio/metanolo/acqua viene identificato come un rifiuto pericoloso nel D. Lgs. 152/2006 allegato D con il seguente codice CER: 070703\* (D. Lgs. 152/2006) (comunicazione personale del Dott. Garzia).

Tabella 59 - Inventario della torcia 3, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT                   |                        |                   |
|-------------------------|------------------------|-------------------|
| Flussi                  | Quantità               | Note              |
| Cloroformio spurgo (kg) | 0,39                   | Flusso intermedio |
| OUTPUT                  |                        |                   |
| Flussi                  | Quantità               | Note              |
| NO <sub>x</sub> (kg)    | 3,37 10 <sup>-4</sup>  | Flusso elementare |
| CO (kg)                 | 2,71 10 <sup>-5</sup>  | Flusso elementare |
| NMVOC (kg)              | 2,86 10 <sup>-3</sup>  | Flusso elementare |
| SO <sub>2</sub> (kg)    | 1,82 10 <sup>-5</sup>  | Flusso elementare |
| TSP (kg)                | 3,87 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| PM <sub>10</sub> (kg)   | 2,71 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| PM <sub>2,5</sub> (kg)  | 1,55 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| BC (kg)                 | 4,65 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| Pb (kg)                 | 5,04 10 <sup>-7</sup>  | Flusso elementare |
| Cd (kg)                 | 3,88 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| Hg (kg)                 | 2,17 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| As (kg)                 | 6,20 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |
| Ni (kg)                 | 5,43 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| PCDD/F (kg)             | 1,36 10 <sup>-10</sup> | Flusso elementare |
| Total 4 PAHs (kg)       | 7,75 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |
| HCB (kg)                | 7,75 10 <sup>-10</sup> | Flusso elementare |

### 2.4.5.11. PERVAPORATION

La miscela cloroformio/metanolo/acqua, recuperata dalla centrifuga 3 e dall'air dryer 3, viene inserita in un processo di pervaporazione allo scopo di separare le tre componenti e renderle riciclabili per altri processi.

Si considera la pervaporation descritta nel paragrafo: 2.3.2.5 Pervaporation.

In Tabella 60 sono riportati i flussi di input e output sono riferiti a 1 kg di PHB.

Tabella 60 - Inventario della pervaporation, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT   |          |                   |
|---|----------|-------------------|
| Flussi  | Quantità | Note              |
| Soluzione:<br>cloroformio/metanolo/acqua (kg) | 400,03   | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                        | 210,24   | Flusso intermedio |
| Energia termica (MJ)                          | 466,12   | Flusso intermedio |
| Energia elettrica per il<br>condensatore (MJ) | 31,96    | Flusso intermedio |
| OUTPUT  |          |                   |
| Flussi  | Quantità | Note              |
| Cloroformio (kg)                              | 103,41   | Flusso intermedio |
| Soluzione: Metanolo/Acqua (kg)                | 292,63   | Flusso intermedio |
| Spurgo:<br>cloroformio/metanolo/acqua (kg)    | 3,99     | Flusso intermedio |

In uscita dalla pervaporation si ottiene:

- il cloroformio riciclabile per altri processi di estrazione del PHB;
- la soluzione metanolo/acqua riciclabile per far precipitare il PHB;
- lo spurgo della soluzione cloroformio/metanolo/acqua destinato alla combustione in torcia.

#### ➤ Input

La miscela cloroformio/metanolo/acqua in ingresso nella pervaporation è:

$$\begin{aligned} m_{Solv} &= m_{Cloroformio\ lab} + m_{Met\ lab} + m_{H_2O\ lab} = 1470\ g + 3160\ g + 1000\ g \\ &= 5630\ g \end{aligned}$$

in cui:

- $m_{Cloroformio\ lab}=1470\ g$ ; è la massa di cloroformio su scala di laboratorio;

- $m_{\text{Met lab}}=3160$  g; è la massa di metanolo su scala di laboratorio;
- $m_{\text{H}_2\text{O lab}}=1000$  g; è la massa di acqua su scala di laboratorio.

L'energia elettrica da fornire al processo:

$$E = 2,96 \text{ MJ (DICAM)}$$

L'energia termica da fornire al processo:

$$Q = 6,56 \text{ MJ (DICAM)}$$

L'energia elettrica da fornire per il pompaggio dell'acqua di raffreddamento:

$$E_C = \frac{m_w P_w}{d} = \frac{221,4 \text{ kg } 2026500 \text{ Pa}}{1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 448667,1 \text{ J} = 0,45 \text{ MJ}$$

in cui:

- $m_w=221,4$  kg, è la massa d'acqua che serve per raffreddare il solvente (DICAM);
- $P_w= 20 \text{ atm} = 2026500 \text{ Pa}$ ; è la pressione dell'acqua nell'impianto per la condensazione;
- $d=1000 \text{ kg/m}^3$ ; è la densità dell'acqua.

### ➤ Output

Lo spurgo della miscela cloroformio/metanolo/acqua è:

$$m_{\text{spurgo}} = m_{\text{Solv}} S = 5630 \text{ g } 0,01 = 56,3 \text{ g}$$

in cui:

- $S=0,01$ ; è lo spurgo dell'processo pari all'1%.

Il cloroformio recuperato:

$$m_{\text{Cloroformio recuperato}} = m_{\text{Cloroformio lab}}(1 - S) = 1470 \text{ g } (1 - 0,01) = 1455,3 \text{ g}$$

Il metanolo recuperato:

$$m_{\text{Met rec}} = m_{\text{Met lab}}(1 - S) = 3160 \text{ g } (1 - 0,01) = 3128,4 \text{ g}$$

Il metanolo recuperato:

$$m_{\text{H}_2\text{O rec}} = m_{\text{H}_2\text{O lab}}(1 - S) = 1000 \text{ g } (1 - 0,01) = 990 \text{ g}$$

### 2.4.5.12. TORCIA 3

Lo spurgo della soluzione cloroformio/metanolo/acqua, derivante dalla pervaporation, non viene rilasciato direttamente in ambiente ma viene bruciato in torcia descritta nel capitolo: 2.3.2.4 Torcia.

In Tabella 61 sono riportati i flussi di input e output per la combustione in torcia dello spurgo del metanolo, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB.

Lo spurgo della miscela DMC/Eta viene identificato come un rifiuto pericoloso nel D. Lgs. 152/2006 allegato D con il seguente codice CER: 070703\* (D. Lgs. 152/2006) (comunicazione personale del Dott. Garzia).

Tabella 61 - Inventario della torcia 3, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT                  |                       |                   |
|------------------------|-----------------------|-------------------|
| Flussi                 | Quantità              | Note              |
| DMC spurgo (kg)        | 3,99                  | Flusso intermedio |
| OUTPUT                 |                       |                   |
| Flussi                 | Quantità              | Note              |
| NO <sub>x</sub> (kg)   | 3,48 10 <sup>-3</sup> | Flusso elementare |
| CO (kg)                | 2,80 10 <sup>-4</sup> | Flusso elementare |
| NMVOOC (kg)            | 2,96 10 <sup>-2</sup> | Flusso elementare |
| SO <sub>2</sub> (kg)   | 1,88 10 <sup>-4</sup> | Flusso elementare |
| TSP (kg)               | 4,00 10 <sup>-5</sup> | Flusso elementare |
| PM <sub>10</sub> (kg)  | 2,80 10 <sup>-5</sup> | Flusso elementare |
| PM <sub>2,5</sub> (kg) | 1,60 10 <sup>-5</sup> | Flusso elementare |
| BC (kg)                | 4,80 10 <sup>-7</sup> | Flusso elementare |
| Pb (kg)                | 5,20 10 <sup>-6</sup> | Flusso elementare |
| Cd (kg)                | 4,00 10 <sup>-7</sup> | Flusso elementare |
| Hg (kg)                | 2,24 10 <sup>-7</sup> | Flusso elementare |
| As (kg)                | 6,40 10 <sup>-8</sup> | Flusso elementare |
| Ni (kg)                | 5,60 10 <sup>-7</sup> | Flusso elementare |
| PCDD/F (kg)            | 1,40 10 <sup>-9</sup> | Flusso elementare |
| Total 4 PAHs (kg)      | 8,80 10 <sup>-8</sup> | Flusso elementare |
| HCB (kg)               | 8,80 10 <sup>-9</sup> | Flusso elementare |

## 2.4.6. SCENARIO 6 “DICLOROMETANO”

Questo scenario prevede l'estrazione di PHB da una biomassa secca attraverso l'utilizzo del diclorometano (DCM, cloruro di metile), con una resa dell'95%.

La Figura 23 mostra uno schema semplificato dei processi, dello scenario analizzato, dimensionati su scala industriale.

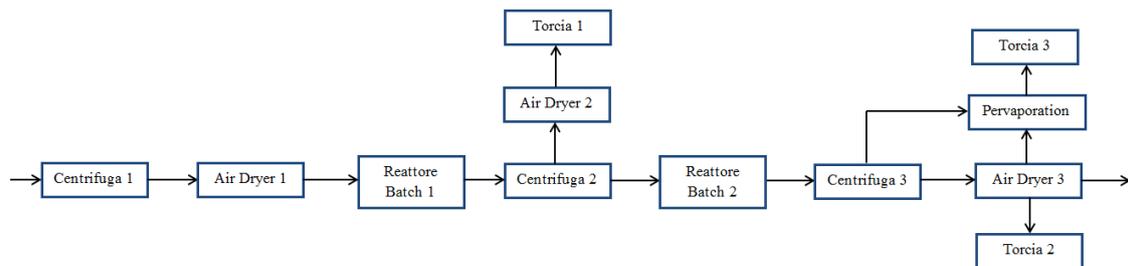


Figura 23 - Scema dello scenario 6 “Dichlorometano”

Su scala di laboratorio vengono considerati, dallo studio del brevetto U. S. 4324907, i seguenti quantitativi di:

- massa della biomassa:  $m_{bio\ lab} = 20\ g$ ;
- volume di diclorometano:  $v_{DCM} = 1\ l$ ;
- Soluzione metanolo:acqua (4:1):  $v_{Met/H_2O} = 5\ l$ .

Si assume:

- La biomassa di partenza la stessa degli scenari che utilizzano il dimetilcarbonato;
- $d_{bio} = 1\ kg/l$ , è la densità della biomassa solida assunta uguale a quella dell'acqua;
- $d_w = 1\ kg/l$ , è la densità dell'acqua.

### 2.4.6.1. CENTRIFUGA 1

La biomassa esce dalla fase di coltivazione alla concentrazione di 10 g/l, è necessario centrifugarla per portarla alla concentrazione di 200 g/l prima di farla essiccare completamente.

Si considera la centrifuga descritta nel paragrafo: 2.3.2.1 Centrifuga.

In Tabella 62 sono riportati i flussi in input e output sono riferiti a 1 kg di PHB.

**Tabella 62 - Inventario della centrifuga 1, i flussi sono riferiti 1 kg di PHB**

| INPUT  |          |                   |
|--|----------|-------------------|
| Flussi                                       | Quantità | Note              |
| Biomassa in sospensione acquosa 10 g/l (kg)  | 144,26   | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                       | 0,37     | Flusso intermedio |
| OUTPUT                                       |          |                   |
| Flussi                                       | Quantità | Note              |
| Biomassa in sospensione acquosa 200 g/l (kg) | 8,57     | Flusso intermedio |
| Acqua di scarto (kg)                         | 135,69   | Flusso intermedio |

La biomassa in sospensione acquosa 200 g/l è destinata all'air dryer 1 per essere essiccata.

L'acqua di scarto viene riciclata per altri cicli di coltivazione della biomassa.

#### **2.4.6.2. AIR DRYER 1**

La biomassa in fase di coltivazione è in sospensione acquosa alla concentrazione di 200 g/l, è necessario essicarla.

La soluzione acquosa che viene fatta evaporare viene emessa in ambiente sotto forma di vapore acque, quindi i processi di condensazione e lo spurgo non vengono quantificati.

Si assume l'air dryer descritto nel paragrafo: 2.3.2.3 Air dryer.

In Tabella 63 sono riportati i flussi in input e output sono riferiti a 1 kg di PHB.

**Tabella 63 - Inventario dell'air dryer 1, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB**

| INPUT  |          |                   |
|--|----------|-------------------|
| Flussi                                       | Quantità | Note              |
| Biomassa in sospensione acquosa 200 g/l (kg) | 8,57     | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                       | 1,82     | Flusso intermedio |
| Energia termica (MJ)                         | 16,2     | Flusso intermedio |
| OUTPUT                                       |          |                   |
| Flussi                                       | Quantità | Note              |
| Biomassa 'dry' (kg)                          | 1,43     | Flusso intermedio |
| Vapore acqueo (kg)                           | 7,14     | Flusso elementare |

### 2.4.6.3. REATTORE BATCH 1

La biomassa seccata ottenuta dall'air dryer 1 viene miscelata con il diclorometano alla temperatura di 40 °C per 15 min, lo scopo di questo processo è solubilizzare il PHB all'interno della biomassa nel diclorometano.

Si considera il reattore batch descritto nel capitolo: 2.3.2.2 Reattore batch.

In Tabella 64 sono riportati i flussi in input e output riferiti a 1 kg di PHB.

Tabella 64 - Inventario del reattore batch 2, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT                                  |          |                   |
|--|----------|-------------------|
| Flussi                                 | Quantità | Note              |
| Biomassa <i>dry</i> (kg)               | 1,43     | Flusso intermedio |
| Diclorometano (kg)                     | 95,01    | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                 | 0,07     | Flusso intermedio |
| Energia termica (MJ)                   | 1,74     | Flusso intermedio |
| OUTPUT                                 |          |                   |
| Flussi                                 | Quantità | Note              |
| Miscela: Biomassa + Diclorometano (kg) | 96,44    | Flusso intermedio |

Si evidenzia che la massa di 95,01 kg di diclorometano (DCM) è la massa totale necessaria per l'estrazione di 1 kg di PHB, ma in realtà per ogni ciclo produttivo sono necessari 1,16 kg di diclorometano di nuova generazione, mentre 93,85 kg (93,57 kg recuperati dalla pervaporation e 0,28 kg recuperati dall'air dryer 2) derivano dal recupero e riciclaggio dal ciclo precedente.

#### ➤ Input

La biomassa in ingresso nel reattore batch:

$$m_{bio\ in} = \left( \frac{\frac{m_{bio\ lab}}{d_{bio}}}{\frac{m_{bio\ lab}}{d_{bio}} + v_{DCM\ lab}} \right) V d_{bio} = \left( \frac{\frac{20\ g}{1000\ \frac{g}{l}}}{\frac{20\ g}{1000\ \frac{g}{l}} + 1l} \right) 3000l \cdot 1\ \frac{kg}{l} = 58,82\ kg$$

Il diclorometano in ingresso:

$$m_{DCM\ in} = \left( \frac{v_{DCM\ lab}}{\frac{m_{bio\ lab}}{d_{bio}} + v_{cloroformio\ lab}} \right) V d_{DCM} = \left( \frac{1l}{\frac{20\ g}{1000\ \frac{g}{l}} + 1l} \right) 3000l\ 1,33\ \frac{kg}{l}$$

$$= 3911,76\ kg$$

in cui:

- $d_{DCM}=1,33\ kg/l$ , è la densità del cloroformio.

L'energia elettrica per il funzionamento delle pale del reattore:

$$E = P_s V t = 1\ \frac{kW}{m^3} 3m^3 \frac{15\ min}{60\ \frac{min}{h}} = 0,75\ kWh = 2,7\ MJ$$

- $t = 5\ min$ , è la durata del processo di miscelazione.

L'energia termica, fornita al sistema come vapore:

$$Q = m_{out} C_s \Delta T = 3970,58\ kg\ 1204,48\ \frac{J}{kg\ K} 15\ K = 71737262\ J = 71,74\ MJ$$

in cui:

- $\Delta T = T_{reaz} - T_{amb} = 40\ ^\circ C - 25\ ^\circ C = 15\ ^\circ C = 15\ K$
- $C_s = 1050\ J/kg\ K$ , è il calore specifico del cloroformio.

### ➤ Output

In uscita si ottiene una miscela composta dalla biomassa e cloroformio:

$$m_{out} = m_{bio\ in} + m_{DCM\ in} = 58,82\ kg + 3911,76\ kg = 3970,58\ kg$$

#### 2.4.6.4. CENTRIFUGA 2

La biomassa in sospensione nel diclorometano, in uscita dal reattore batch 1, viene centrifugata per ottenere il diclorometano con disciolto al suo interno il PHB.

Si considera la centrifuga descritta nel paragrafo: 2.3.2.1 Centrifuga.

In Tabella 65 sono riportati i flussi in input e output riferiti a 1 kg di PHB.

Tabella 65 - Inventario della centrifuga 2, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT                                |          |                   |
|--------------------------------------|----------|-------------------|
| Flussi                               | Quantità | Note              |
| Miscela: Biomassa + Cloroformio (kg) | 96,44    | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)               | 0,18     | Flusso intermedio |
| OUTPUT                               |          |                   |
| Flussi                               | Quantità | Note              |
| Soluzione: Cloroformio/PHB (kg)      | 95,59    | Flusso intermedio |
| Slurry (kg)                          | 0,85     | Flusso intermedio |

Gli output sono destinati a processi differenti:

- la soluzione diclorometano/PHB viene indirizzata all'reattore batch 2 per separare il PHB dal solvente;
- lo slurry residuo verrà indirizzato verso un processo di essiccazione (air dryer 2) per recuperare parte del diclorometano.

#### ➤ Input

L'energia elettrica per il funzionamento della centrifuga è definita nel paragrafo 2.3.2.1 Centrifuga:

$$E = 7,85 \text{ MJ}$$

La biomassa solida ingresso è:

$$m_{bio \text{ in}} = \left( \frac{\frac{m_{bio \text{ lab}}}{d_{bio}}}{\frac{m_{bio \text{ lab}}}{d_{bio}} + v_{DCM \text{ lab}}} \right) V d_{bio} = \left( \frac{\frac{20 \text{ g}}{1 \frac{\text{g}}{\text{ml}}}}{\frac{20 \text{ g}}{1 \frac{\text{g}}{\text{ml}}} + 1000 \text{ ml}} \right) 3100 \text{ l } 1 \frac{\text{kg}}{\text{l}} =$$

$$= 60,78 \text{ kg}$$

Il diclorometano in ingresso è:

$$m_{DCM \text{ in}} = \left( \frac{v_{DCM \text{ lab}}}{\frac{m_{bio \text{ lab}}}{d_{bio}} + v_{DCM \text{ lab}}} \right) V d_{DCM} = \left( \frac{1000 \text{ ml}}{\frac{20 \text{ g}}{1 \frac{\text{g}}{\text{ml}}} + 1000 \text{ ml}} \right) 3100 \text{ l } 1,33 \frac{\text{kg}}{\text{l}} =$$

$$= 4042,16 \text{ kg}$$

La massa in input nella centrifuga derivante dalla miscelazione nel reattore è:

$$m_{in} = m_{bio\ in} + m_{Cloroformio\ in} = 60,78\ kg + 4042,16\ kg = 4102,94\ kg$$

### ➤ Output

In uscita dal processo di centrifugazione ottengo i seguenti output:

- La soluzione diclorometano/PHB;
- lo 'slurry' composto dalla biomassa e cloroformio.

Lo 'slurry' è composto dalla biomassa solida residua e dal cloroformio, si assume che la soluzione cloroformio/PHB che forma lo slurry abbia lo stesso peso della biomassa stessa.

Lo 'slurry' residuo è:

$$\begin{aligned} m_{slurry} &= m_{bio\ res} + m_{DCM\ sl} + m_{PHB\ sl} = 18,05\ kg + 17,86\ kg + 0,19\ kg = \\ &= 36,1\ kg \end{aligned}$$

in cui:

- $m_{s\ res}$  è la biomassa solida residua;
- $m_{DCM\ sl}$  è il cloroformio che rimane nella biomassa solida residua;
- $m_{PHB\ sl}$  è il PHB disciolto nel cloroformio che forma lo slurry.

La massa solida residua è:

$$m_{bio\ res} = m_{bio\ in} - m_{PHB} = 60,78\ kg - 42,73 = 18,05\ kg$$

in cui:

- $m_{PHB}$  è la massa di PHB che viene estratta dalla biomassa solida.

La massa di PHB estratta è:

$$m_{PHB} = m_{bio\ in} P_{PHB} r = 60,78\ kg \cdot 0,74 \cdot 0,95 = 42,73\ kg$$

in cui:

- $P_{PHB} = 0,74$  è la percentuale in peso di PHB nella biomassa;
- $r = 0,95$  è la resa di estrazione derivante dal processo.

La massa di cloroformio che va a formare lo 'slurry' è:

$$m_{Cloroformio\ sl} = \frac{m_{bio\ res}}{C_{PHB} + 1} = \frac{18,05\ kg}{0,01057 \frac{kg_{PHB}}{kg_{DCM}} + 1} = 17,86\ kg$$

in cui:

- $C_{PHB}$  è la concentrazione del PHB nel diclorometano.

La concentrazione del PHB nel cloroformio è:

$$C_{PHB} = \frac{m_{PHB}}{m_{cloroformio\ in}} = \frac{42,73\ kg}{4042,16\ kg} = 0,01057 \frac{kg_{PHB}}{kg_{DCM}}$$

La massa di PHB disciolto nel cloroformio che va a formare lo 'slurry' è:

$$m_{PHB\ sl} = \frac{m_{bio\ res}}{1 + \frac{1}{C_{PHB}}} = \frac{18,05\ kg}{1 + \frac{1}{0,01057 \frac{kg_{PHB}}{kg_{DCM}}}} = 0,19\ kg$$

La soluzione di diclorometano/PHB che si ottiene in uscita, e destinata a proseguire la filiera per l'estrazione del PHB, è:

$$m_{out} = m_{in} - m_{slurry} = 4102,94\ kg - 36,1\ kg = 4066,84\ kg.$$

#### 2.4.6.5. AIR DRYER 2

Dallo *slurry* residuo, ottenuto dalla centrifuga 2, è possibile recuperare parte del diclorometano da poter riutilizzare nei cicli successivi.

Questa fase prevede l'essiccazione dello *slurry* nell'air dryer, e il recupero del DCM tramite condensazione, descritti nel paragrafo: 2.3.2.3 Air dryer.

Il dimensionamento dell'air dryer e del condensatore è stimato su 1000 kg di diclorometano da far evaporare e recuperare.

In Tabella 66 sono riportati i flussi di input e output per la fase di trattamento dello *slurry* e per la condensazione e il recupero del diclorometano evaporato, riferiti a 1 kg di PHB.

**Tabella 66 - Inventario dell'air dryer 2, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB**

| INPUT                                      |          |                   |
|--|----------|-------------------|
| Flussi                                     | Quantità | Note              |
| <i>Slurry</i>                              | 0,85     | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                     | 0,007    | Flusso intermedio |
| Energia termica (MJ)                       | 0,06     | Flusso intermedio |
| Energia elettrica per il condensatore (MJ) | 0,002    | Flusso intermedio |
| OUTPUT                                     |          |                   |
| Flussi                                     | Quantità | Note              |
| Diclorometano recuperato (kg)              | 0,28     | Flusso intermedio |
| Diclorometano spurgo (kg)                  | 0,14     | Flusso intermedio |
| Residuo solido secco (kg)                  | 0,43     | Flusso intermedio |

In output dall'air dryer ottengo:

- il diclorometano recuperato che viene riutilizzato per i cicli di estrazione successivi di PHB;
- lo spurgo del diclorometano che viene bruciato nella torcia 2 per evitarne l'emissione diretta in ambiente;
- il residuo solido secco destinato al processo di incenerimento di rifiuti solidi pericolosi.

#### ➤ **Input**

In ingresso nell'air dryer ho lo 'slurry' composto dalla biomassa residua e la soluzione diclorometano/PHB in uscita dalla centrifuga 2:

$$m_{in} = m_{DCM} + m_{PHB\ sl} + m_{bio\ res} = 1000\ kg + 10,57\ kg + 1010,57\ kg$$

$$= 2021,14\ kg$$

in cui:

- $m_{DCM}$  = 1000 kg, è la massa di diclorometano da far evaporare;
- $m_{PHB\ sl}$ , è la massa di PHB disciolto nel cloroformio;
- $m_{bio\ res}$ , la biomassa solida residua.

La massa di PHB disciolta nel cloroformio:

$$m_{PHB\ sl} = m_{DCM} C_{PHB} = 1000\ kg\ 0,01057\ \frac{kg_{PHB}}{kg_{DCM}} = 10,57\ kg$$

in cui:

- $C_{PHB} = 0,01057\ kg/kg$ ; è la concentrazione del PHB nel cloroformio (2.4.6.4 Centrifuga 2).

Lo 'slurry' è composto dalla biomassa solida residua e dalla soluzione diclorometano/PHB. La soluzione DCM/PHB che forma lo slurry, si assume che abbia un peso pari alla biomassa solida residua.

Si ottiene che la biomassa solida residua è:

$$m_{bio\ res} = m_{DCM} + m_{PHB\ sl} = 1000\ kg + 10,57\ kg = 1010,57\ kg$$

Il calore da fornire per far evaporare 1000 kg di diclorometano è:

$$\begin{aligned} Q &= m_{DCM} \lambda + m_a C_s \Delta T' = 1000\ kg\ 130\ \frac{kJ}{kg} + 1000\ kg\ 1,204\ \frac{kJ}{kg\ K}\ 10\ K = \\ &= 142040\ kJ = 142,04\ MJ \end{aligned}$$

in cui:

- $m_{DCM} = 1000\ kg$ , è la massa del solvente che deve essere fatto evaporare;
- $m_a = 1000\ kg$ , è la massa d'aria che deve essere riscaldata nell'impianto;
- $\lambda = 130\ kJ/kg$ , è il calore latente di vaporizzazione del DCM;
- $C_s = 1,204\ kJ/kg\ K$ , è il calore specifico del solvente;
- $\Delta T'$  è la variazione di temperatura dell'aria tra la temperatura in uscita dall'essiccatore e la temperatura in uscita dal condensatore.

La variazione di temperatura dell'aria tra la temperatura in uscita dall'essiccatore e la temperatura in uscita dal condensatore è:

$$\Delta T' = T_{out} - T'_{out} = 40\ ^\circ C - 30\ ^\circ C = 10\ ^\circ C$$

in cui:

- $T_{out} = 40\ ^\circ C$ , è la temperatura in uscita dall'essiccatore;
- $T'_{out} = 30\ ^\circ C$ , è la temperatura del cloroformio condensato.

L'energia elettrica per il flusso d'aria e per l'avanzamento del miscela da essiccare è:

$$E = \frac{Q}{8,9} = \frac{142,04 \text{ MJ}}{8,9} = 15,96 \text{ MJ}$$

Il diclorometano che viene fatto evaporare è possibile in parte recuperarlo con un processo di condensazione in cui è necessario stimare i consumi energetici per il pompaggio dell'acqua di raffreddamento:

$$E_C = \frac{m_w P_w}{d} = \frac{2390,28 \text{ kg} \cdot 2026500 \text{ Pa}}{1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 4843902 \text{ J} = 4,84 \text{ MJ}$$

in cui:

- $m_w$  è la massa d'acqua che serve per raffreddare il solvente;
- $P_w = 20 \text{ atm} = 2026500 \text{ Pa}$ ; è la pressione dell'acqua nell'impianto per la condensazione;
- $d = 1000 \text{ kg/m}^3$ ; è la densità dell'acqua.

La massa d'acqua per il raffreddamento del solvente:

$$m_w = \frac{Q_{raf}}{C_{s_w} \Delta T_w} = \frac{100081 \text{ kJ}}{4,187 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} 10 \text{ K}} = 2390,28 \text{ kg}$$

in cui:

- $Q_{raf}$  è il calore che deve essere raffreddato;
- $C_{s_w} = 4,187 \text{ kJ/kg K}$ ; è il calore specifico dell'acqua;
- $\Delta T_w = 10 \text{ }^\circ\text{C}$  è la variazione di temperatura da attribuire all'acqua di raffreddamento.

Il calore che deve essere raffreddato è:

$$\begin{aligned} Q_{raf} &= m_{DCM \text{ rec}} \lambda + m_a C_s \Delta T' = 677,2 \text{ kg} \cdot 130 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} + 1000 \text{ kg} \cdot 1,204 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \cdot 10 \text{ K} \\ &= 100081 \text{ kJ} \end{aligned}$$

in cui:

- $m_{DCM \text{ rec}}$  è la massa del diclorometano che viene recuperato.

La massa del diclorometano recuperato:

$$m_{DCM \text{ rec}} = m_{out \text{ ess}} - m_{persa} = 3904,9 \text{ kg} - 3227,7 \text{ kg} = 677,2 \text{ kg}$$

in cui:

- $m_{out\ ess}$  è la massa del diclorometano allo stato gassoso in uscita dall'essiccatore;
- $m_{persa}$  è la massa del diclorometano che rimane allo stato gassoso che non sono in grado di recuperare.

La massa del diclorometano allo stato gassoso in uscita dall'essiccatore:

$$m_{out\ ess} = m_{DCM} + m_{DCM\ air} = 1000\ kg + 2904,9\ kg = 3904,9\ kg$$

in cui:

- $m_{DCM\ air}$  è la massa del solvente che rimane in aria allo stato gassoso, derivante dai cicli precedenti.

La massa del solvente che rimane in aria allo stato gassoso, derivante dai cicli precedenti:

$$m_{DCM\ air} = m_{persa} - m_{spurgo} = 3227,7\ kg - 322,8\ kg = 2904,9\ kg$$

in cui:

- $m_{persa}$  è la massa del solvente che rimane allo stato gassoso che non sono in grado di recuperare;
- $m_{spurgo}$  è la massa del solvente allo stato gassoso immesso in ambiente a causa dello spurgo dell'impianto.

La massa del cloroformio allo stato gassoso immesso in ambiente a causa dello spurgo dell'impianto:

$$m_{spurgo} = m_{persa} S = 3227,7\ kg \cdot 0,1 = 322,8\ kg$$

in cui:

- $m_{persa}$  è la massa del diclorometano che rimane allo stato gassoso che non sono in grado di recuperare;
- $S = 0,1$ ; è lo spurgo dell'impianto.

La massa del diclorometano che rimane allo stato gassoso che non sono in grado di recuperare nel condensatore:

$$m_{persa} = MM_s \frac{\mu_a}{1 - R_p} R_p = 84,93 \frac{kg}{kmol} \frac{34,7\ kmol}{1 - 0,52} \cdot 0,52 = 3227,7\ kg$$

in cui:

- $MM_s = 84,93\ kg/kmol$ , è la massa molecolare del cloroformio;
- $\mu_a$  solo le moli di aria nell'impianto;

- $R_p$  è il rapporto tra la pressione di vapore del diclorometano alla temperatura che deve essere condensato e la pressione dell'aria nell'impianto.

Il rapporto tra la pressione di vapore del diclorometano alla temperatura che deve essere condensato e la pressione dell'aria nell'impianto è:

$$R_p = \frac{P_v}{P_i} = \frac{53,30 \text{ kPa}}{102 \text{ kPa}} = 0,52$$

in cui:

- $P_v = 53,30 \text{ kPa}$ , è la pressione di vapore diclorometano alla temperatura che deve essere condensato ovvero  $30^\circ\text{C}$ ;
- $P_i = 102 \text{ kPa}$ , è la pressione dell'aria nell'impianto.

Le moli di aria:

$$u_a = \frac{m_a}{MM_a} = \frac{1000 \text{ kg}}{28,8 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}} = 34,7 \text{ kmol}$$

in cui:

- $MM_a = 28,8 \text{ kg/kmol}$ ; è la massa molecolare dell'aria.

La massa d'aria influisce sulla temperatura di input dell'essiccatore, e quest'ultima deve essere controllata perché non deve raggiungere valori che potrebbero degradare il prodotto che deve essere essiccato:

$$T_{in} = T_{out} + \frac{m_{DCM} \lambda (1 + D)}{Cs m_a} = 40^\circ\text{C} + \frac{1000 \text{ kg} \cdot 130 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} (1 + 0,3)}{1,204 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \cdot 1000 \text{ kg}} = 180^\circ\text{C}$$

In questo caso il solido trattandosi di un rifiuto non sono interessato a tenerlo in condizioni che non venga degradato.

### ➤ Output

In uscita dal processo di essiccazione e di condensazione si ottiene:

- la biomassa solida secca;
- il diclorometano recuperato;
- lo spurgo del diclorometano..

La biomassa solida secca è composta dalla biomassa residua solida più il PHB che precipita dal momento che il diclorometano evapora. Si ha la biomassa solida secca:

$$m_{s\ out} = m_{bio\ res} + m_{PHB\ sl} = 1010,57\ kg + 10,57\ kg = 1021,14\ kg$$

Il cloroformio recuperato è:

$$m_{DMC\ rec} = 677,2\ kg$$

Lo spurgo di diclorometano è:

$$m_{spurgo} = 322,8\ kg.$$

#### **2.4.6.6. TORCIA 1**

Lo spurgo del diclorometano, derivante dall'air dryer 2, non viene rilasciato direttamente in ambiente ma viene bruciato in torcia descritta nel paragrafo: 2.3.2.4 Torcia.

In Tabella 67 sono riportati i flussi di input e output per la combustione in torcia dello spurgo del metanolo, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB.

Lo spurgo della miscela DMC/Eta viene identificato come un rifiuto pericoloso nel D. Lgs. 152/2006 allegato D con il seguente codice CER: 070703\* (D. Lgs. 152/2006) (comunicazione personale del Dott. Garzia).

Tabella 67 - Inventario della torcia 2, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT                     |                        |                   |
|---------------------------|------------------------|-------------------|
| Flussi                    | Quantità               | Note              |
| Diclorometano spurgo (kg) | 0,14                   | Flusso intermedio |
| OUTPUT                    |                        |                   |
| Flussi                    | Quantità               | Note              |
| NO <sub>x</sub> (kg)      | 1,18 10 <sup>-4</sup>  | Flusso elementare |
| CO (kg)                   | 0,49 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| NMVOG (kg)                | 1,00 10 <sup>-3</sup>  | Flusso elementare |
| SO <sub>2</sub> (kg)      | 6,37 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| TSP (kg)                  | 1,36 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| PM <sub>10</sub> (kg)     | 9,49 10 <sup>-7</sup>  | Flusso elementare |
| PM <sub>2,5</sub> (kg)    | 5,42 10 <sup>-7</sup>  | Flusso elementare |
| BC (kg)                   | 1,63 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| Pb (kg)                   | 1,76 10 <sup>-7</sup>  | Flusso elementare |
| Cd (kg)                   | 1,36 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| Hg (kg)                   | 7,59 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |
| As (kg)                   | 2,17 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |
| Ni (kg)                   | 1,90 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| PCDD/F (kg)               | 4,74 10 <sup>-11</sup> | Flusso elementare |
| Total 4 PAHs (kg)         | 2,71 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |
| HCB (kg)                  | 2,71 10 <sup>-10</sup> | Flusso elementare |

#### 2.4.6.7. REATTORE BATCH 2

La soluzione diclorometano/PHB ottenuta dalla centrifuga 2 viene miscelata con una soluzione metanolo:acqua (in rapporto volumetrico 4:1), al fine di rendere insolubile il PHB per poi raccoglierlo come solido.

Si considera il reattore batch descritto nel paragrafo: 2.3.2.2 Reattore batch.

Il processo di miscelazione avviene a temperatura ambiente per la durata di 1 h.

In Tabella 68 sono riportati i flussi in input e output riferiti a 1 kg di PHB.

**Tabella 68 - Inventario del reattore batch 2, i flussi sono riferiti 1 kg di PHB**

| INPUT  |          |                   |
|--|----------|-------------------|
| Flussi   | Quantità | Note              |
| Soluzione: diclorometano/PHB (kg)              | 95,59    | Flusso intermedio |
| Metanolo (kg)                                  | 224,76   | Flusso intermedio |
| Acqua (kg)                                     | 71,12    | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                         | 1,54     | Flusso intermedio |
| OUTPUT   |          |                   |
| Flussi   | Quantità | Note              |
| Miscela:<br>Cloroforio/PHB+Metanolo+Acqua (kg) | 391,47   | Flusso intermedio |

La miscela in output da questo processo è destinata alla centrifuga 3 per la raccolta del PHB.

La soluzione metanolo/acqua è 295,88 kg (224,76 kg+71,12 kg), si evidenzia che è la massa totale necessaria per far precipitare il 1 kg PHB, ma in realtà per ogni ciclo produttivo sono necessari 3,21 kg di nuova generazione, poiché 292,66 kg derivano dal recupero della pervaporation.

#### 2.4.6.8. CENTRIFUGA 3

La miscela in uscita dal reattore batch 2, viene centrifugata per ottenere uno slurry composto dal PHB precipitato e una soluzione di diclorometano/metanolo/acqua, e gran parte della soluzione di diclorometano/metanolo/acqua in eccesso.

Per il processo di centrifugazione si considera la centrifuga descritta nel paragrafo: 2.3.2.1 Centrifuga.

Lo slurry in uscita è composto dal PHB solido in ugual peso alla soluzione diclorometano/metanolo/acqua.

In Tabella 69 sono riportati i flussi in input e output sono riferiti a 1 kg di PHB.

**Tabella 69 - Inventario della centrifuga 3, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB**

| INPUT   |          |                   |
|---|----------|-------------------|
| Flussi  | Quantità | Note              |
| Miscela:<br>PHB+Diclorometano/Metanolo/Acqua (kg) | 391,47   | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                            | 1,08     | Flusso intermedio |
| OUTPUT  |          |                   |
| Flussi  | Quantità | Note              |
| Slurry: PHB+Diclorometano/Metanolo/acqua (kg)     | 2        | Flusso intermedio |
| Soluzione: Diclorometano/Metanolo/Acqua (kg)      | 389,47   | Flusso intermedio |

Gli output sono destinati a processi differenti:

- lo slurry composto dal PHB precipitato e dalla soluzione diclorometano/metanolo/acqua è destinato all'air dryer 3 per il recupero del PHB secco;
- la soluzione diclorometano/metanolo/acqua è destinata ad un processo di separazione per pervaporazione per recuperare il diclorometano e la soluzione metanolo/acqua.

### 2.4.6.9. AIR DRYER 3

Il PHB, precipitato durante il processo di miscelazione nel reattore batch 3, viene raccolto facendo evaporare la soluzione diclorometano/metanolo/acqua, con successivo recupero parziale della soluzione evaporata.

Per l'essiccazione del PHB, e il recupero della soluzione diclorometano/metanolo/acqua tramite condensazione, si considera l'air dryer descritto nel paragrafo: 2.3.2.3 Air dryer.

Il dimensionamento dell'air dryer e del condensatore è stimato su 1000 kg di soluzione diclorometano/metanolo/acqua da far evaporare e recuperare.

In Tabella 70 sono riportati i flussi di input e output per la fase di essiccazione del PHB e per la condensazione e il recupero della soluzione diclorometano/metanolo/acqua, riferiti a 1 kg di PHB.

**Tabella 70 - Inventario dell'air dryer 3, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB**

| INPUT   |          |                   |
|---|----------|-------------------|
| Flussi  | Quantità | Note              |
| Slurry: PHB+Diclorometano/Metanolo/Acqua (kg)           | 2        | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                                  | 0,21     | Flusso intermedio |
| Energia termica (MJ)                                    | 1,88     | Flusso intermedio |
| Energia elettrica per il condensatore (MJ)              | 0,64     | Flusso intermedio |
| OUTPUT  |          |                   |
| Flussi  | Quantità | Note              |
| PHB (kg)  | 1        | Flusso intermedio |
| Soluzione: Diclorometano/Metanolo/Acqua recuperata (kg) | 0,66     | Flusso intermedio |
| Soluzione: Diclorometano/Metanolo/Acqua spurgo (kg)     | 0,34     | Flusso intermedio |

In uscita da questo processo si ottiene:

- Il PHB solido, ovvero l'oggetto di questo studio;
- La soluzione diclorometano/metanolo/acqua recuperata, e indirizzata alla pervaporazione per separare il diclorometano dalla soluzione metanolo/acqua;
- lo spurgo della soluzione diclorometano/metanolo/acqua è destinato alla combustione in torcia.

#### 2.4.6.10. TORCIA 2

Lo spurgo della soluzione diclorometano/metanolo/acqua, derivante dall'air dryer 3, non viene rilasciato direttamente in ambiente ma viene bruciato in torcia descritta nel paragrafo: 2.3.2.4 Torcia.

In Tabella 71 sono riportati i flussi di input e output per la combustione in torcia dello spurgo della soluzione diclorometano/metanolo/acqua, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB. Lo spurgo della miscela diclorometano/metanolo/acqua viene identificato come un rifiuto pericoloso nel D. Lgs. 152/2006 allegato D con il seguente codice CER: 070703\* (D. Lgs. 152/2006) (comunicazione personale del Dott. Garzia).

Tabella 71 - Inventario della torcia 2, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT   |                        |                   |
|---|------------------------|-------------------|
| Flussi  | Quantità               | Note              |
| Soluzione:<br>Diclorometano/Metanolo/Acqua<br>spurgo (kg) | 0,34                   | Flusso intermedio |
| OUTPUT  |                        |                   |
| Flussi  | Quantità               | Note              |
| NO <sub>x</sub> (kg)                                      | 2,94 10 <sup>-4</sup>  | Flusso elementare |
| CO (kg)   | 2,37 10 <sup>-5</sup>  | Flusso elementare |
| NMVOG (kg)  | 2,50 10 <sup>-3</sup>  | Flusso elementare |
| SO <sub>2</sub> (kg)                                      | 1,59 10 <sup>-5</sup>  | Flusso elementare |
| TSP (kg)  | 3,38 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| PM <sub>10</sub> (kg)                                     | 2,37 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| PM <sub>2,5</sub> (kg)                                    | 1,35 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| BC (kg)   | 4,06 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| Pb (kg)   | 4,39 10 <sup>-7</sup>  | Flusso elementare |
| Cd (kg)   | 3,38 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| Hg (kg)   | 1,89 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| As (kg)   | 5,41 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |
| Ni (kg)   | 4,73 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| PCDD/F (kg)   | 1,18 10 <sup>-10</sup> | Flusso elementare |
| Total 4 PAHs (kg)   | 6,76 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |
| HCB (kg)  | 6,76 10 <sup>-10</sup> | Flusso elementare |

### 2.4.6.11. PERVAPORATION

La miscela diclorometano/metanolo/acqua, recuperata dalla centrifuga 3 e dall'air dryer 3, viene inserita in un processo di pervaporazione allo scopo di separare il diclorometano dalla soluzione metanolo/acqua e renderle riciclabili per altri processi.

Si considera la pervaporation descritta nel paragrafo: 2.3.2.5 Pervaporation.

In Tabella 72 sono riportati i flussi di input e output riferiti a 1 kg di PHB.

Tabella 72 - Inventario della pervaporation, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT  |          |                   |
|--|----------|-------------------|
| Flussi   | Quantità | Note              |
| Soluzione:<br>diclorometano/metanolo/acqua<br>(kg) | 390,13   | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                             | 183,23   | Flusso intermedio |
| Energia termica (MJ)                               | 466,17   | Flusso intermedio |
| Energia elettrica per il<br>condensatore (MJ)      | 30,66    | Flusso intermedio |
| OUTPUT   |          |                   |
| Flussi   | Quantità | Note              |
| Diclorometano (kg)                                 | 93,57    | Flusso intermedio |
| Soluzione: Metanolo/Acqua (kg)                     | 292,66   | Flusso intermedio |
| Spurgo:<br>diclorometano/metanolo/acqua<br>(kg)    | 3,90     | Flusso intermedio |

In uscita dalla pervaporation si ottiene:

- il diclorometano riciclabile per altri processi di estrazione del PHB;
- la soluzione metanolo/acqua riciclabile per far precipitare il PHB;
- lo spurgo della soluzione diclorometano/metanolo/acqua destinato alla combustione in torcia.

L'energia elettrica da fornire al processo:

$$E = 2,57 \text{ MJ (DICAM)}$$

L'energia termica da fornire al processo:

$$Q = 6,56 \text{ MJ (DICAM)}$$

L'energia elettrica da fornire per il pompaggio dell'acqua di raffreddamento:

$$E_c = \frac{m_w P_w}{d} = \frac{212,1 \text{ kg} \cdot 2026500 \text{ Pa}}{1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 429821 \text{ J} = 0,43 \text{ MJ}$$

in cui:

- $m_w = 212,1 \text{ kg}$ , è la massa d'acqua che serve per raffreddare il solvente (DICAM);
- $P_w = 20 \text{ atm} = 2026500 \text{ Pa}$ ; è la pressione dell'acqua nell'impianto per la condensazione;
- $d = 1000 \text{ kg/m}^3$ ; è la densità dell'acqua.

#### **2.4.6.12. TORCIA 3**

Lo spurgo della soluzione diclorometano/metanolo/acqua, derivante dalla pervaporation, non viene rilasciato direttamente in ambiente ma viene bruciato in torcia descritta nel paragrafo: 2.3.2.4 Torcia.

In Tabella 73 sono riportati i flussi di input e output per la combustione in torcia dello spurgo della soluzione, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB.

Lo spurgo della soluzione viene identificato come un rifiuto pericoloso nel D. Lgs. 152/2006 allegato D con il seguente codice CER: 070703\* (D. Lgs. 152/2006) (comunicazione personale del Dott. Garzia).

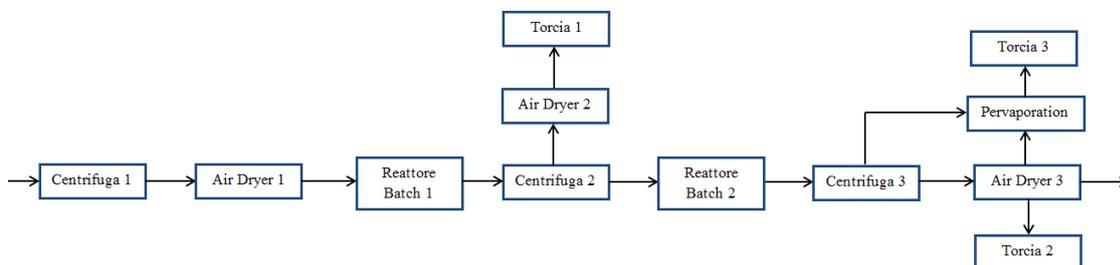
**Tabella 73 - Inventario della torcia 3, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB**

| INPUT  |                       |                   |
|--|-----------------------|-------------------|
| Flussi                                       | Quantità              | Note              |
| Spurgo:<br>diclorometano/metanolo/acqua (kg) | 3,90                  | Flusso intermedio |
| OUTPUT                                       |                       |                   |
| Flussi                                       | Quantità              | Note              |
| NO <sub>x</sub> (kg)                         | 3,39 10 <sup>-3</sup> | Flusso elementare |
| CO (kg)                                      | 2,73 10 <sup>-4</sup> | Flusso elementare |
| NMVOG (kg)                                   | 2,89 10 <sup>-2</sup> | Flusso elementare |
| SO <sub>2</sub> (kg)                         | 1,83 10 <sup>-4</sup> | Flusso elementare |
| TSP (kg)                                     | 3,90 10 <sup>-5</sup> | Flusso elementare |
| PM <sub>10</sub> (kg)                        | 2,73 10 <sup>-5</sup> | Flusso elementare |
| PM <sub>2,5</sub> (kg)                       | 1,56 10 <sup>-5</sup> | Flusso elementare |
| BC (kg)                                      | 4,68 10 <sup>-7</sup> | Flusso elementare |
| Pb (kg)                                      | 5,07 10 <sup>-6</sup> | Flusso elementare |
| Cd (kg)                                      | 3,90 10 <sup>-7</sup> | Flusso elementare |
| Hg (kg)                                      | 2,18 10 <sup>-7</sup> | Flusso elementare |
| As (kg)                                      | 6,24 10 <sup>-8</sup> | Flusso elementare |
| Ni (kg)                                      | 5,46 10 <sup>-7</sup> | Flusso elementare |
| PCDD/F (kg)                                  | 1,37 10 <sup>-9</sup> | Flusso elementare |
| Total 4 PAHs (kg)                            | 7,80 10 <sup>-8</sup> | Flusso elementare |
| HCB (kg)                                     | 7,80 10 <sup>-9</sup> | Flusso elementare |

### 2.4.7. SCENARIO 7 “DICLOROETANO”

Questo scenario prevede l'estrazione di PHB da una biomassa secca attraverso l'utilizzo del dicloroetano, la resa dell'estrazione è l'89,4%.

La Figura 24 mostra uno schema semplificato dei processi, dello scenario analizzato, dimensionati su scala industriale.



**Figura 24 - Scema dello scenario 7 “Dicloroetano”**

Su scala di laboratorio vengono considerati, dallo studio del brevetto U.S.4324907, i seguenti quantitativi di:

- massa della biomassa:  $m_{bio\ lab} = 20\ g$ ;
- volume di dicloroetano, per l'estrazione:  $v_{DCE} = 1\ l$ ;
- Soluzione metanolo:acqua (4:1):  $v_{Met/H_2O} = 5\ l$ .

Si assume:

- la biomassa di partenza la stessa degli scenari che utilizzano il dimetilcarbonato;
- $d_{bio} = 1\ kg/l$ , è la densità della biomassa solida assunta uguale a quella dell'acqua;
- $d_w = 1\ kg/l$ , è la densità dell'acqua.

I calcoli non sono stati descritti nel dettaglio come gli scenari precedenti, ma si basano sugli stessi concetti e assunzioni, in cui in questo caso entrano in gioco i parametri del dicloroetano, quali:

- la densità:  $d = 1,25\ kg/l$ ;
- la massa molecolare:  $MM = 98,958\ kg/kmol$ ;
- calore specifico:  $C_s = 1,31\ kJ/kg/K$ ;
- temperatura di ebollizione:  $T_{eb} = 83^\circ C$ ;
- calore latente di vaporizzazione:  $\lambda = 320\ kJ/kg$ ;
- pressione di vapore a  $40^\circ C$ :  $P_v = 20,42\ kPa$ .

#### 2.4.7.1. CENTRIFUGA 1

La biomassa esce dalla fase di coltivazione alla concentrazione di  $10\ g/l$ , è necessario centrifugarla per portarla alla concentrazione di  $200\ g/l$  prima di farla essiccare completamente.

Si considera la centrifuga descritta nel paragrafo: 2.3.2.1 Centrifuga.

In Tabella 74 sono riportati i flussi in input e output sono riferiti a  $1\ kg$  di PHB.

Tabella 74 - Inventario della centrifuga 1, i flussi sono riferiti  $1\ kg$  di PHB

| INPUT   |          |                   |
|---|----------|-------------------|
| Flussi  | Quantità | Note              |
| Biomassa in sospensione acquosa $10\ g/l$ (kg)  | 153,49   | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                          | 0,39     | Flusso intermedio |
| OUTPUT  |          |                   |
| Flussi  | Quantità | Note              |
| Biomassa in sospensione acquosa $200\ g/l$ (kg) | 9,12     | Flusso intermedio |
| Acqua di scarto (kg)                            | 144,37   | Flusso intermedio |

La biomassa in sospensione acquosa 200 g/l è destinata all'air dryer 1 per essere essiccata.

L'acqua di scarto viene riciclata per altri cicli di coltivazione della biomassa.

#### 2.4.7.2. AIR DRYER 1

La biomassa in fase di coltivazione è in sospensione acquosa alla concentrazione di 200 g/l, è necessario essicarla.

La soluzione acquosa che viene fatta evaporare viene emessa in ambiente sotto forma di vapore acque, quindi i processi di condensazione e lo spurgo non vengono quantificati.

Il processo di essiccazione della biomassa è lo stesso riportato nel paragrafo: 2.4.2.2 Air Dryer 1.

In Tabella 75 sono riportati i flussi in input e output riferiti a 1 kg di PHB.

Tabella 75 - Inventario dell'air dryer 1, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT  |          |                   |
|--|----------|-------------------|
| Flussi                                       | Quantità | Note              |
| Biomassa in sospensione acquosa 200 g/l (kg) | 9,12     | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                       | 1,94     | Flusso intermedio |
| Energia termica (MJ)                         | 17,26    | Flusso intermedio |
| OUTPUT                                       |          |                   |
| Flussi                                       | Quantità | Note              |
| Biomassa 'dry' (kg)                          | 1,52     | Flusso intermedio |
| Vapore acqueo (kg)                           | 7,6      | Flusso elementare |

#### 2.4.7.3. REATTORE BATCH 1

La biomassa seccata ottenuta dall'air dryer 2 viene miscelata con il dicloroetano alla temperatura di 83 °C per 15 min, lo scopo di questo processo è solubilizzare il PHB al interno della biomassa nel dicloroetano.

Si considera il reattore batch descritto nel paragrafo: 2.3.2.2 Reattore batch.

In Tabella 76 sono riportati i flussi in input e output riferiti a 1 kg di PHB.

**Tabella 76 - Inventario del reattore batch 2, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB**

| <b>INPUT</b>                          |                 |                   |
|---------------------------------------|-----------------|-------------------|
| <b>Flussi</b>                         | <b>Quantità</b> | <b>Note</b>       |
| Biomassa <i>dry</i> (kg)              | 1,52            | Flusso intermedio |
| Dicloroetano (kg)                     | 94,98           | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                | 0,07            | Flusso intermedio |
| Energia termica (MJ)                  | 7,32            | Flusso intermedio |
| <b>OUTPUT</b>                         |                 |                   |
| <b>Flussi</b>                         | <b>Quantità</b> | <b>Note</b>       |
| Miscela: Biomassa + Dicloroetano (kg) | 96,50           | Flusso intermedio |

Si evidenzia che la massa di 94,98 kg di dicloroetano è la massa totale necessaria per l'estrazione di 1 kg di PHB, ma in realtà per ogni ciclo produttivo sono necessari 1,15 kg di dicloroetano di nuova generazione, mentre 93,83 kg (93,45 kg recuperati dalla pervaporation e 0,38 kg recuperati dall'air dryer 2) derivano dal recupero e riciclaggio dal ciclo precedente.

#### **2.4.7.4. CENTRIFUGA 2**

La biomassa in sospensione nel dicloroetano, in uscita dal reattore batch 2, viene centrifugata per ottenere il dicloroetano con disciolto il PHB al suo interno.

Si considera la centrifuga descritta nel paragrafo: 2.3.2.1 Centrifuga.

In Tabella 77 sono riportati i flussi in input e output riferiti a 1 kg di PHB.

**Tabella 77 - Inventario della centrifuga 2, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB**

| <b>INPUT</b>                          |                 |                   |
|---------------------------------------|-----------------|-------------------|
| <b>Flussi</b>                         | <b>Quantità</b> | <b>Note</b>       |
| Miscela: Biomassa + Dicloroetano (kg) | 96,50           | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                | 0,20            | Flusso intermedio |
| <b>OUTPUT</b>                         |                 |                   |
| <b>Flussi</b>                         | <b>Quantità</b> | <b>Note</b>       |
| Soluzione: Dicloroetano/PHB (kg)      | 95,47           | Flusso intermedio |
| <i>Slurry</i> (kg)                    | 1,03            | Flusso intermedio |

Gli output sono destinati a processi differenti:

- la soluzione dicloroetano/PHB viene indirizzata all'reattore batch 3 per separare il PHB dal solvente;
- lo slurry residuo verrà indirizzato verso un processo di essiccazione (air dryer 2) per recuperare parte del dicloroetano.

#### 2.4.7.5. AIR DRYER 2

Dallo 'slurry' residuo, ottenuto dalla centrifuga 2, è possibile recuperare parte del dicloroetano da poter riutilizzare nei cicli successivi.

Questa fase prevede l'essiccazione dello 'slurry' nell'air dryer, e il recupero del dicloroetano tramite condensazione, descritto nel paragrafo: 2.3.2.3 Air dryer.

Il dimensionamento dell'air dryer e del condensatore è stimato su 1000 kg di dicloroetano da far evaporare e recuperare.

In Tabella 78 sono riportati i flussi di input e output per la fase di trattamento dello 'slurry' e per la condensazione e il recupero del cloroformio evaporato, riferiti a 1 kg di PHB.

Tabella 78 - Inventario dell'air dryer 3, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT                                      |          |                   |
|--|----------|-------------------|
| Flussi                                     | Quantità | Note              |
| <i>Slurry</i>                              | 1,03     | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                     | 0,02     | Flusso intermedio |
| Energia termica (MJ)                       | 0,22     | Flusso intermedio |
| Energia elettrica per il condensatore (MJ) | 0,008    | Flusso intermedio |
| OUTPUT                                     |          |                   |
| Flussi                                     | Quantità | Note              |
| Dicloroetano recuperato (kg)               | 0,38     | Flusso intermedio |
| Dicloroetano spurgo (kg)                   | 0,13     | Flusso intermedio |
| Residuo solido secco (kg)                  | 0,52     | Flusso intermedio |

In output dall'air dryer ottengo:

- il dicloroetano recuperato che viene riutilizzato per i cicli di estrazione successivi di PHB;
- lo spurgo del dicloroetano che viene bruciato nella torcia 2 per evitarne l'emissione diretta in ambiente;
- il residuo solido secco destinato al processo di incenerimento di rifiuti solidi pericolosi.

I parametri per il dimensionamento di questo air dryer sono:

- massa d'aria:  $m_a=2900$  kg;
- temperatura in uscita dall'essiccatore:  $T_{out} = 70$  °C;
- temperatura di condensazione:  $T'_{out}=40$  °C.

Il dimensionamento viene realizzato come per gli altri scenari.

#### **2.4.7.6. TORCIA 2**

Lo spurgo del dicloroetano, derivante dall'air dryer 2, non viene rilasciato direttamente in ambiente ma viene bruciato in torcia descritta nel paragrafo: 2.3.2.4 Torcia.

In Tabella 79 sono riportati i flussi di input e output per la combustione in torcia dello spurgo del metanolo, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB.

Lo spurgo del dicloroetano viene identificato come un rifiuto pericoloso nel D. Lgs. 152/2006 allegato D con il seguente codice CER: 070703\* (D. Lgs. 152/2006) (comunicazione personale del Dott. Garzia).

Tabella 79 - Inventario della torcia 2, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT                    |                        |                   |
|--------------------------|------------------------|-------------------|
| Flussi                   | Quantità               | Note              |
| Dicloroetano spurgo (kg) | 0,13                   | Flusso intermedio |
| OUTPUT                   |                        |                   |
| Flussi                   | Quantità               | Note              |
| NO <sub>x</sub> (kg)     | 1,10 10 <sup>-4</sup>  | Flusso elementare |
| CO (kg)                  | 8,88 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| NMVOC (kg)               | 9,39 10 <sup>-4</sup>  | Flusso elementare |
| SO <sub>2</sub> (kg)     | 5,97 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| TSP (kg)                 | 1,27 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| PM <sub>10</sub> (kg)    | 8,88 10 <sup>-7</sup>  | Flusso elementare |
| PM <sub>2,5</sub> (kg)   | 5,08 10 <sup>-7</sup>  | Flusso elementare |
| BC (kg)                  | 1,52 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| Pb (kg)                  | 1,65 10 <sup>-7</sup>  | Flusso elementare |
| Cd (kg)                  | 1,27 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| Hg (kg)                  | 7,11 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |
| As (kg)                  | 2,03 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |
| Ni (kg)                  | 1,78 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| PCDD/F (kg)              | 4,44 10 <sup>-11</sup> | Flusso elementare |
| Total 4 PAHs (kg)        | 2,54 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |
| HCB (kg)                 | 2,54 10 <sup>-10</sup> | Flusso elementare |

#### 2.4.7.7. REATTORE BATCH 2

La soluzione dicloroetano/PHB ottenuta dalla centrifuga 2 viene miscelata con una soluzione metanolo:acqua (in rapporto volumetrico 4:1), al fine di rendere insolubile il PHB per poi raccoglierlo come solido.

Si considera il reattore batch descritto: 2.3.2.2 Reattore batch.

Il processo di miscelazione avviene a temperatura ambiente per la durata di 1 h.

In Tabella 80 sono riportati i flussi in input e output riferiti a 1 kg di PHB.

**Tabella 80 - Inventario del reattore batch 3, i flussi riferiti a 1 kg di PHB**

| <b>INPUT</b>  |                 |                   |
|---|-----------------|-------------------|
| <b>Flussi</b>                                       | <b>Quantità</b> | <b>Note</b>       |
| Soluzione: dicloroetano/PHB (kg)                    | 95,47           | Flusso intermedio |
| Metanolo (kg)                                       | 238,83          | Flusso intermedio |
| Acqua (kg)  | 75,58           | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                              | 1,64            | Flusso intermedio |
| <b>OUTPUT</b>                                       |                 |                   |
| <b>Flussi</b>                                       | <b>Quantità</b> | <b>Note</b>       |
| Miscela:<br>Dicloroetano/PHB+Metanolo+Acqua<br>(kg) | 409,88          | Flusso intermedio |

La miscela in output da questo processo è destinata alla centrifuga 3 per la raccolta del PHB.

La soluzione metanolo/acqua è 314,41 kg (283,83 kg+75,58 kg), si evidenzia che è la massa totale necessaria per far precipitare il 1 kg PHB, ma in realtà per ogni ciclo produttivo sono necessari 3,41 kg di nuova generazione, poiché 311 kg derivano dal recupero della pervaporation.

#### **2.4.7.8. CENTRIFUGA 3**

La miscela in uscita dal reattore batch 2, viene centrifugata per ottenere uno slurry composto dal PHB precipitato e una soluzione di dicloroetano/metanolo/acqua, allontanando gran parte della soluzione di diclorometano/metanolo/acqua in eccesso.

Per il processo di centrifugazione si considera la centrifuga descritta nel paragrafo: 2.3.2.1 Centrifuga.

Lo slurry in uscita è composto dal PHB solido in ugual peso alla soluzione dicloroetano/metanolo/acqua.

In Tabella 81 sono riportati i flussi in input e output sono riferiti a 1 kg di PHB.

**Tabella 81 - Inventario della centrifuga 3, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB**

| <b>INPUT</b>                                     |                 |                   |
|--|-----------------|-------------------|
| <b>Flussi</b>                                    | <b>Quantità</b> | <b>Note</b>       |
| Miscela:<br>Dicloroetano/PHB+Metanolo+Acqua (kg) | 409,88          | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                           | 1,15            | Flusso intermedio |
| <b>OUTPUT</b>                                    |                 |                   |
| <b>Flussi</b>                                    | <b>Quantità</b> | <b>Note</b>       |
| Slurry: PHB+Diclorometano/Metanolo/acqua<br>(kg) | 2               | Flusso intermedio |
| Soluzione: Diclorometano/Metanolo/Acqua<br>(kg)  | 407,88          | Flusso intermedio |

Gli output sono destinati a processi differenti:

- lo slurry composto dal PHB precipitato e dalla soluzione dicloroetano/metanolo/acqua è destinato all'air dryer 3 per il recupero del PHB secco;
- la soluzione dicloroetano/metanolo/acqua è destinata ad un processo di separazione per pervaporazione per recuperare il dicloroetano e la soluzione metanolo/acqua.

#### **2.4.7.9. AIR DRYER 3**

Lo slurry ottenuto dalla centrifuga 3 viene essiccato in modo da ottenere il PHB secco.

Per l'essiccazione del PHB, e il recupero della soluzione dicloroetano/metanolo/acqua tramite condensazione, si considera l'air dryer descritto nel paragrafo: 2.3.2.3 Air dryer.

Il dimensionamento dell'air dryer e del condensatore è stimato su 1000 kg di soluzione dicloroetano/metanolo/acqua da far evaporare e recuperare.

In Tabella 82 sono riportati i flussi di input e output per la fase di essiccazione del PHB e per la condensazione e il recupero del dicloroetano/metanolo/acqua evaporato, riferiti a 1 kg di PHB.

**Tabella 82 - Inventario dell'air dryer 3, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB**

| <b>INPUT</b>   |                 |                   |
|--|-----------------|-------------------|
| <b>Flussi</b>  | <b>Quantità</b> | <b>Note</b>       |
| Slurry:<br>PHB+Diclorometano/Metanolo/acqua (kg)       | 2               | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                                 | 0,24            | Flusso intermedio |
| Energia termica (MJ)                                   | 2,15            | Flusso intermedio |
| Energia elettrica per il condensatore (MJ)             | 0,5             | Flusso intermedio |
| <b>OUTPUT</b>  |                 |                   |
| <b>Flussi</b>  | <b>Quantità</b> | <b>Note</b>       |
| PHB (kg)   | 1               | Flusso intermedio |
| Soluzione: Dicloroetano/Metanolo/Acqua recuperata (kg) | 0,65            | Flusso intermedio |
| Soluzione: Dicloroetano/Metanolo/Acqua spurgo (kg)     | 0,35            | Flusso intermedio |

In uscita da questo processo si ottiene:

- il PHB solido, ovvero l'oggetto di questo studio;
- la soluzione composta da dicloroetano/metanolo/acqua recuperata, e indirizzata alla pervaporazione per separarli e riciclarli;
- lo spurgo della soluzione dicloroetano/metanolo/acqua, destinata alla combustione in torcia.

#### **2.4.7.10. TORCIA 2**

Lo spurgo della soluzione dicloroetano/metanolo/acqua, derivante dall'air dryer 3, non viene rilasciato direttamente in ambiente ma viene bruciato in torcia descritta nel paragrafo: 2.3.2.4 Torcia.

In Tabella 83 sono riportati i flussi di input e output per la combustione in torcia dello spurgo del metanolo, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB.

Lo spurgo della miscela diclorometano/metanolo/acqua viene identificato come un rifiuto pericoloso nel D. Lgs. 152/2006 allegato D con il seguente codice CER: 070703\* (D. Lgs. 152/2006) (comunicazione personale del Dott. Garzia).

Tabella 83 - Inventario della torcia 2, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT  |                        |                   |
|--|------------------------|-------------------|
| Flussi   | Quantità               | Note              |
| Spurgo:<br>Dicloroetano/Metanolo/Acqua<br>(kg) | 0,35                   | Flusso intermedio |
| OUTPUT   |                        |                   |
| Flussi   | Quantità               | Note              |
| NO <sub>x</sub> (kg)                           | 3,05 10 <sup>-4</sup>  | Flusso elementare |
| CO (kg)  | 2,46 10 <sup>-5</sup>  | Flusso elementare |
| NMVOG (kg)                                     | 2,60 10 <sup>-3</sup>  | Flusso elementare |
| SO <sub>2</sub> (kg)                           | 1,65 10 <sup>-5</sup>  | Flusso elementare |
| TSP (kg)                                       | 3,51 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| PM <sub>10</sub> (kg)                          | 2,46 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| PM <sub>2,5</sub> (kg)                         | 1,40 10 <sup>-6</sup>  | Flusso elementare |
| BC (kg)  | 4,21 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| Pb (kg)  | 4,56 10 <sup>-7</sup>  | Flusso elementare |
| Cd (kg)  | 3,51 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| Hg (kg)  | 1,97 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| As (kg)  | 5,62 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |
| Ni (kg)  | 5,31 10 <sup>-8</sup>  | Flusso elementare |
| PCDD/F (kg)                                    | 1,33 10 <sup>-10</sup> | Flusso elementare |
| Total 4 PAHs (kg)                              | 7,59 10 <sup>-9</sup>  | Flusso elementare |
| HCB (kg)                                       | 7,59 10 <sup>-10</sup> | Flusso elementare |

#### 2.4.7.11. PERVAPORATION

La miscela dicloroetano/metanolo/acqua, recuperata dalla centrifuga 3 e dall'air dryer 3, viene inserita in un processo di pervaporazione allo scopo di separare il dicloroetano dalla soluzione metanolo/acqua e renderle riciclabili per altri processi.

Si considera la pervaporation descritta in: 2.3.2.5 Pervaporation.

In Tabella 84 sono riportati i flussi di input e output riferiti a 1 kg di PHB.

**Tabella 84 - Inventario della pervaporation, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB**

| <b>INPUT</b>                                   |                 |                   |
|--|-----------------|-------------------|
| <b>Flussi</b>                                  | <b>Quantità</b> | <b>Note</b>       |
| Soluzione:<br>dicloroetano/metanolo/acqua (kg) | 408,53          | Flusso intermedio |
| Energia elettrica (MJ)                         | 83,77           | Flusso intermedio |
| Energia termica (MJ)                           | 495,37          | Flusso intermedio |
| Energia elettrica per il<br>condensatore (MJ)  | 27,17           | Flusso intermedio |
| <b>OUTPUT</b>                                  |                 |                   |
| <b>Flussi</b>                                  | <b>Quantità</b> | <b>Note</b>       |
| Dicloroetano (kg)                              | 93,45           | Flusso intermedio |
| Soluzione: Metanolo/Acqua (kg)                 | 311             | Flusso intermedio |
| Spurgo:<br>dicloroetano/metanolo/acqua (kg)    | 4,08            | Flusso intermedio |

In uscita dalla pervaporation si ottiene:

- il dicloroetano riciclabile per altri processi di estrazione del PHB;
- la soluzione metanolo/acqua riciclabile per far precipitare il PHB;
- lo spurgo della soluzione dicloroetano/metanolo/acqua destinato alla combustione in torcia.

L'energia elettrica da fornire al processo:

$$E = 1,11 \text{ MJ (DICAM)}$$

L'energia termica da fornire al processo:

$$Q = 6,56 \text{ MJ (DICAM)}$$

L'energia elettrica da fornire per il pompaggio dell'acqua di raffreddamento:

$$E_c = \frac{m_w P_w}{d} = \frac{177,2 \text{ kg } 2026500 \text{ Pa}}{1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 359095 \text{ J} = 0,36 \text{ MJ}$$

in cui:

- $m_w = 177,2 \text{ kg}$ , è la massa d'acqua che serve per raffreddare il solvente (DICAM);

- $P_w = 20 \text{ atm} = 2026500 \text{ Pa}$ ; è la pressione dell'acqua nell'impianto per la condensazione;
- $d = 1000 \text{ kg/m}^3$ ; è la densità dell'acqua.

### 2.4.7.12. TORCIA 3

Lo spurgo della soluzione dicloroetano/metanolo/acqua, derivante dalla pervaporation, non viene rilasciato direttamente in ambiente ma viene bruciato in torcia descritta nel paragrafo: 2.3.2.4 Torcia.

In Tabella 85 sono riportati i flussi di input e output per la combustione in torcia dello spurgo del soluzione, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB.

Lo spurgo della soluzione viene identificato come un rifiuto pericoloso nel D. Lgs. 152/2006 allegato D con il seguente codice CER: 070703\* (D. Lgs. 152/2006) (comunicazione personale del Dott. Garzia).

Tabella 85 - Inventario della torcia 3, i flussi sono riferiti a 1 kg di PHB

| INPUT                                       |                      |                   |
|---|----------------------|-------------------|
| Flussi                                      | Quantità             | Note              |
| Spurgo:<br>dicloroetano/metanolo/acqua (kg) | 4,08                 | Flusso intermedio |
| OUTPUT                                      |                      |                   |
| Flussi                                      | Quantità             | Note              |
| NO <sub>x</sub> (kg)                        | $3,55 \cdot 10^{-3}$ | Flusso elementare |
| CO (kg)                                     | $2,86 \cdot 10^{-4}$ | Flusso elementare |
| NMVOG (kg)                                  | $3,02 \cdot 10^{-2}$ | Flusso elementare |
| SO <sub>2</sub> (kg)                        | $1,92 \cdot 10^{-4}$ | Flusso elementare |
| TSP (kg)                                    | $4,09 \cdot 10^{-5}$ | Flusso elementare |
| PM <sub>10</sub> (kg)                       | $2,86 \cdot 10^{-5}$ | Flusso elementare |
| PM <sub>2,5</sub> (kg)                      | $1,63 \cdot 10^{-5}$ | Flusso elementare |
| BC (kg)                                     | $4,90 \cdot 10^{-7}$ | Flusso elementare |
| Pb (kg)                                     | $5,31 \cdot 10^{-6}$ | Flusso elementare |
| Cd (kg)                                     | $4,09 \cdot 10^{-7}$ | Flusso elementare |
| Hg (kg)                                     | $2,29 \cdot 10^{-7}$ | Flusso elementare |
| As (kg)                                     | $6,54 \cdot 10^{-8}$ | Flusso elementare |
| Ni (kg)                                     | $5,72 \cdot 10^{-7}$ | Flusso elementare |
| PCDD/F (kg)                                 | $1,43 \cdot 10^{-9}$ | Flusso elementare |
| Total 4 PAHs (kg)                           | $8,17 \cdot 10^{-8}$ | Flusso elementare |
| HCB (kg)                                    | $8,17 \cdot 10^{-9}$ | Flusso elementare |

## 2.5. IL MODELLO SU GABI 6

GaBi 6 è un software che supporta la realizzazione di valutazioni di impatto ambientale, e contiene un'ampia banca dati di vari processi e flussi, di vari settori industriali o civili; i dati contenuti in questi processi riguardano gli input ed output, sia voluti che di scarto.

Attraverso l'uso dei processi contenuti nei database o la creazione di nuovi processi, GaBi permette di creare dei piani nei quali riprodurre il sistema che si sta studiando.

GaBi 6 permette di organizzare il lavoro secondo uno schema a blocchi, selezionando e quantificando i flussi che attraversano il sistema.

Una volta definita l'unità funzionale, il software rielabora i dati inseriti per rapportarli al quantitativo fissato.

Una volta costruito il modello del sistema studiato, può essere calcolato il bilancio, che quantifica i flussi complessivi e calcola gli impatti ambientali, per le categorie di impatto selezionate, secondo la metodologia di valutazione di impatto prescelta.

La costruzione di un modello si basa sulla individuazione o creazione di piani, processi e flussi.

Il modello realizzato in questo lavoro è organizzato su diversi livelli, costituito da un piano superiore chiamato "Estrazione PHB" (Figura 25) al cui interno sono raccolti tutti i piani secondari e i sottoprocessi. Questo piano contiene una serie di piani secondari e processi realizzati, e processi presenti all'interno del database, per rendere migliore l'organizzazione del modello. In particolare:

- i processi di produzione dei solventi di estrazione
- un processo che svolge il compito di selezionare lo scenario desiderato;
- una serie di piani secondari che contengono.

I piani secondari possono essere divisi in due gruppi. Quelli relativi al processo con il DMC:

- "UPSTREAM PROCESSES – DMC";
- "CORE PROCESSES – DMC";
- "DOWNSTREAM PROCESSES – DMC".

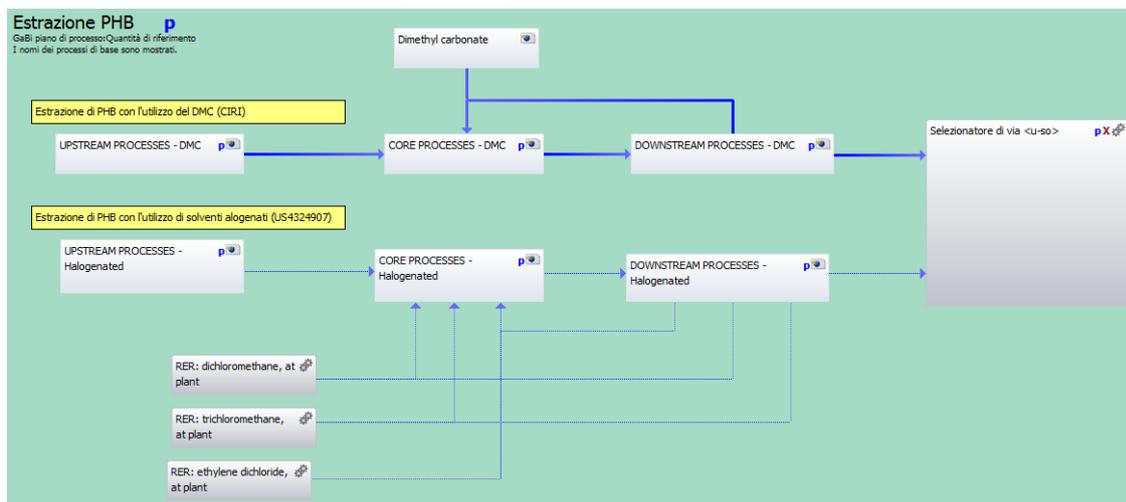
I piani secondari relativi al con solventi alogenati:

- "UPSTREAM PROCESSES – Halogenated";
- "CORE PROCESSES – Halogenated";
- "DOWNSTREAM PROCESSES – Halogenated".

La selezione degli scenari da analizzare avviene grazie a un sistema di parametrizzazione realizzato dall'utente che permette con cinque parametri di poter selezionare tutti gli scenari messi in gioco in questo studio. I parametri sono i seguenti:

- un selezionatore che permette di scegliere se il PHB deve essere estratto con il processo con il DMC o con i solventi alogenati;
- un selezionatore che permette, nel caso del DMC, di utilizzare la biomassa *slurry* o secca;
- un selezionatore, nel caso del DMC, che permette di scegliere se raccogliere il PHB per evaporazione del DMC oppure grazie all'utilizzo del non solvente;
- un selezionatore, nel caso dei solventi alogenati, che permette di scegliere se utilizzare il cloroformio piuttosto che il diclorometano piuttosto che il dicloroetano come solvente di estrazione;
- un selezionatore, nel caso dei solventi alogenati, che permette di scegliere il solvente per il pretrattamento come metanolo oppure acetone.

Questi parametri sono collegati a tutti i processi e a tutte le caratteristiche delle sostanze che entrano in gioco come la densità, il calore specifico e il calore latente di vaporizzazione che vanno ad influenzare i consumi energetici, le rese di estrazione e la capacità di recupero del solvente.



**Figura 25 - Il piano "Estrazione PHB"**

Il piano "UPSTREAM PROCESSES – DMC" (Figura 26) contiene i processi di preparazione della biomassa di partenza, ovvero processi di centrifugazione e/o di

essiccazione, con i relativi processi di produzione di energia, che vengono selezionati da un apposito processo a seconda dello scenario che utilizza biomassa secca o slurry.

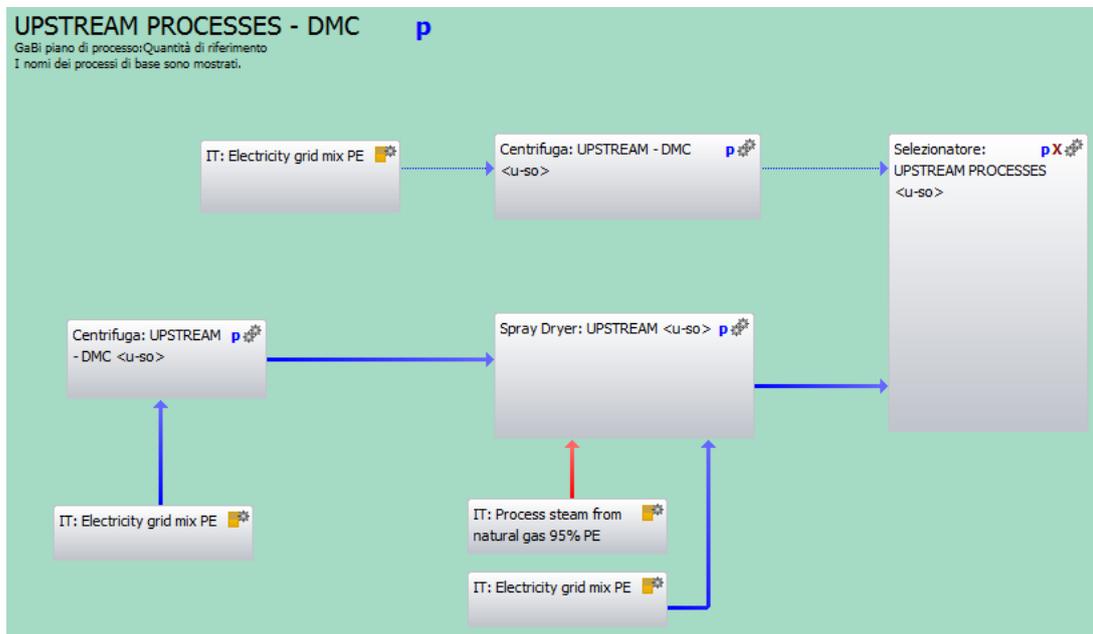


Figura 26 - Il piano "UPSTREAM PROCESSES – DMC"

Il piano "CORE PROCESSES – DMC" (Figura 27) contiene il processo di miscelazione della biomassa con il solvente di estrazione, con i relativi processi di produzione di energia.

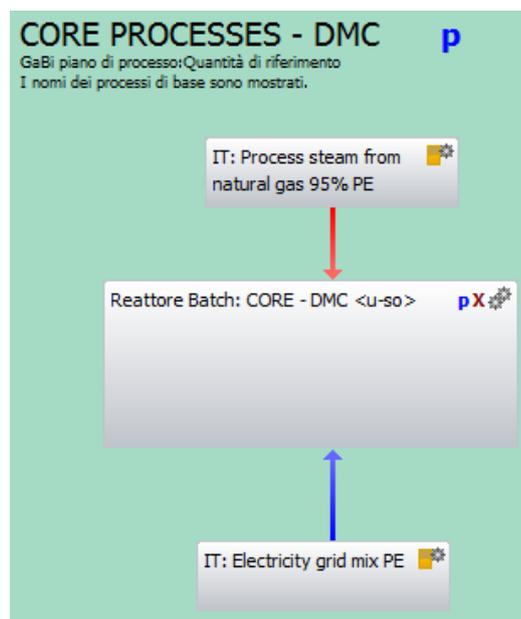


Figura 27 - Il piano "CORE PROCESSES - DMC"

Il piano “DOWNSTREAM PROCESSES – DMC” (Figura 28) contiene una serie di processi, quali: centrifughe, essiccatori, reattore batch, condensatori, torce, pervaporation, produzione del non solvente, incenerimento dei rifiuti pericolosi con i relativi apporti di energia. In particolare in questo piano è stato realizzato un processo che permette di selezionare le modalità di separazione e raccolta del PHB a seconda dello scenario considerato.

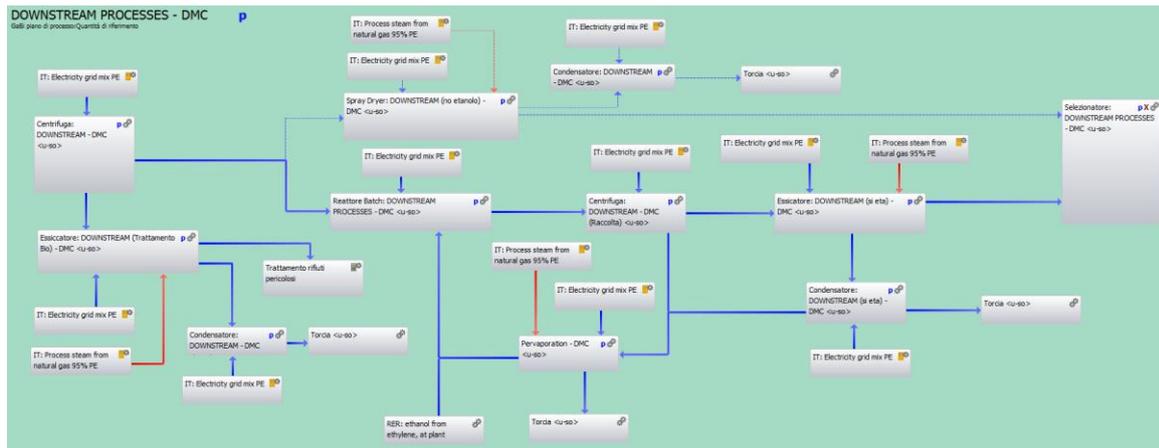


Figura 28 - Il piano "DOWNSTREAM PROCESSES - DMC"

Il piano “UPSTREAM PROCESSES – Halogenated” (Figura 29) contiene una serie di processi, quali: centrifughe, essiccatori, reattore batch, condensatori, torce, la produzione dei solventi per il pretrattamento e lo smaltimento dei rifiuti con i relativi processi di produzione di energia.

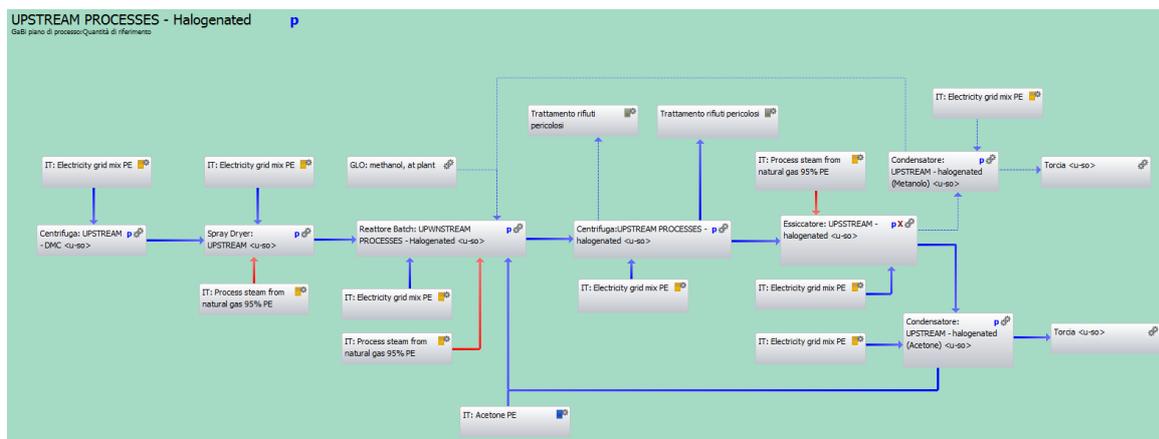


Figura 29 – Il piano “UPSTREAM PROCESSES – Halogenated”

Il piano “CORE PROCESSES – Halogenated” (Figura 30) contiene il processo di miscelazione della biomassa con il solvente di estrazione, con i relativi processi di produzione di energia.

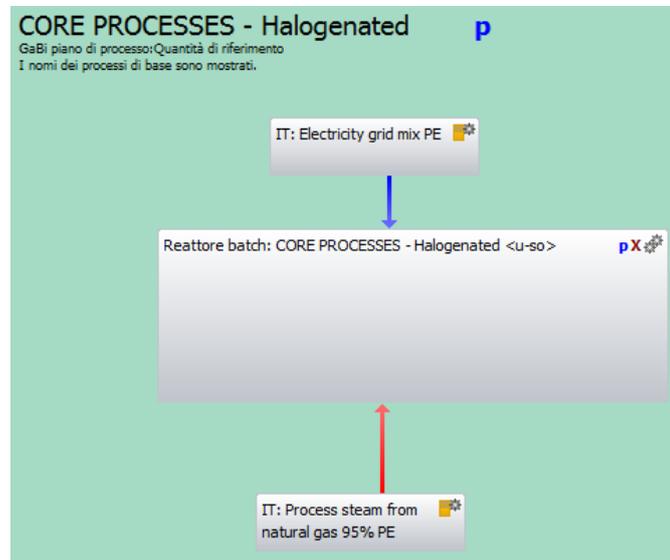


Figura 30 - Il piano “CORE PROCESSES – Halogenated”

Il piano “DOWNSTREAM PROCESSES – Halogenated” (Figura 31) contiene una serie di processi, quali: centrifughe, essiccatori, reattore batch, condensatori, torce, pervaporation, produzione del non solvente, incenerimento dei rifiuti pericolosi con i relativi apporti di energia.

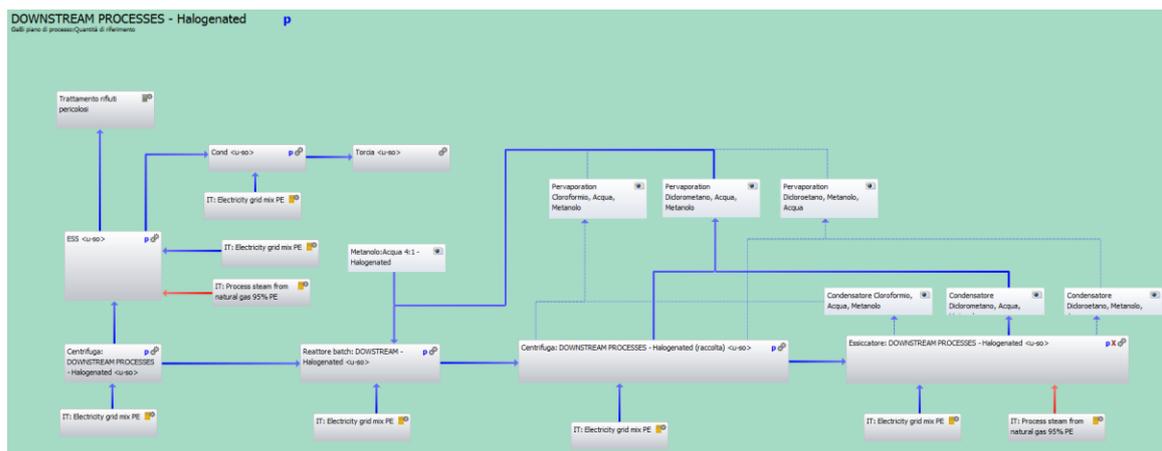


Figura 31 - Il piano “DOWNSTREAM PROCESSES – Halogenated”



### 3. RISULTATI E DISCUSSIONI

A partire dai dati acquisiti durante l'analisi di inventario, e con il supporto del software GaBi 6 è possibile estrarre gli impatti sulle categorie considerate.

Sono stati analizzati i risultati su tutte le categorie d'impatto proposte da ILCD (vedi ALLEGATI), poi ne sono state selezionate sei. Le sei categorie d'impatto consigliate dall'ILCD (European Commission *et al.*, 2011):

- ecotossicità per acque dolci (European Commission *et al.*, 2011);
- tossicità sull'uomo con effetti cancerogeni, metodo USEtox (European Commission *et al.*, 2011);
- tossicità sull'uomo con effetti non cancerogeni, metodo USEtox (European Commission *et al.*, 2011);
- *Global Warming*, escluso il carbonio biogenico (European Commission *et al.*, 2011);
- formazione di ozono fotochimico, metodo ReCiPe (European Commission *et al.*, 2011);
- consumo di *blue water*.

Si mette in evidenza che la scelta di valutare gli impatti per tre differenti tipologie di tossicità è dovuta al fatto che i processi proposti dal CIRI EA vengono confrontati con processi che utilizzano solventi alogenati i cui problemi relativi alla tossicità sono ormai noti.

Inoltre di particolare interesse è il *Global Warming*, in quanto l'oggetto di questo studio è una bioplastica che può essere prodotto a partire da biomasse di scarto, ovvero una fonte di carbonio rinnovabile, e quindi l'impatto sul *Global Warming* può fornire qualche informazione interessante da inserire in un eventuale studio di LCA sulla fase di crescita e accumulo del PHB della coltura batterica.

La formazione di ozono fotochimico è stata scelta in quanto i precursori di questo tipo di inquinamento sono gli NO<sub>x</sub> e i VOC, proprio in questo ultimo gruppo sono inseriti i solventi alogenati utilizzati in questo studio (cloroformio, diclorometano, dicloroetano), mentre invece dal 2009 ne è stato escluso il DMC.

Per quanto riguarda il consumo di acqua, si è voluto inserire una categoria d'impatto "nuova" e ancora poco studiata all'interno della LCA, infatti ILCD descrive alcuni metodi che comunque devono essere utilizzati con attenzione.

Per ogni categoria d'impatto considerata è stato realizzato un primo confronto tra gli scenari che utilizzano il DMC e quelli che utilizzano solventi alogenati.

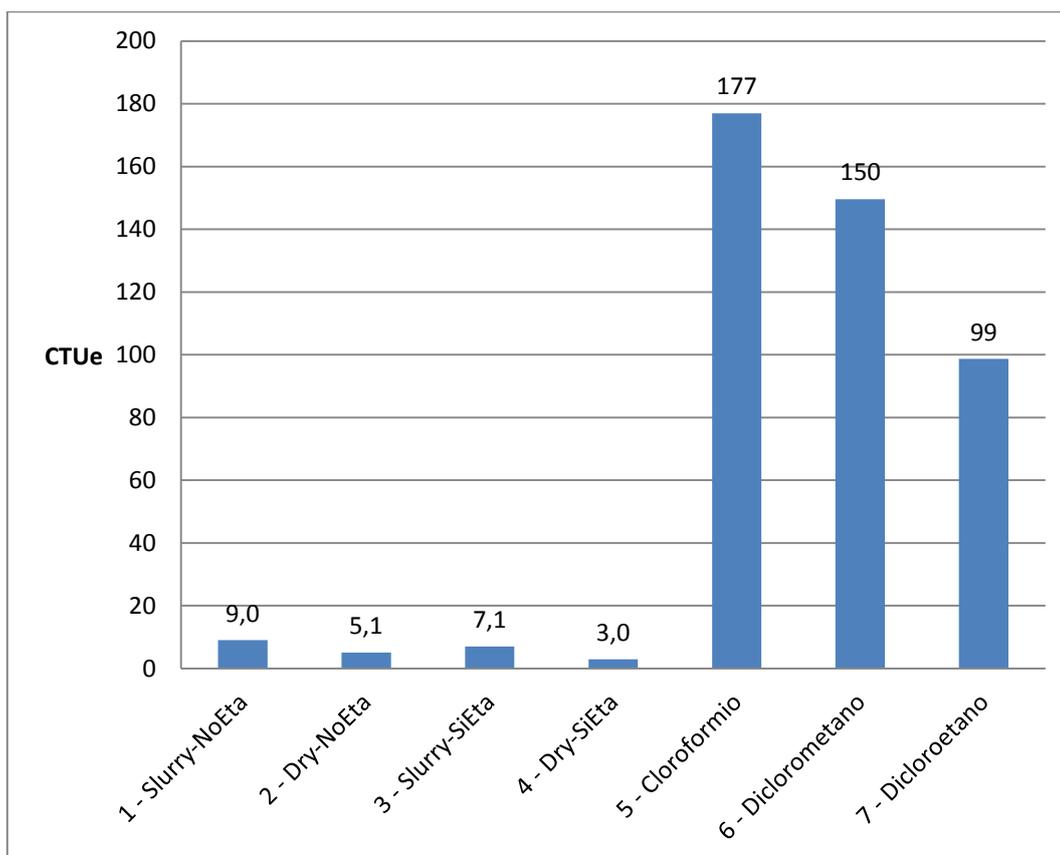
Successivamente si è scesi nel dettaglio, visualizzando anche i sottoprocessi, confrontando gli scenari che utilizzano il DMC come solvente di estrazione con quello che utilizza il dicloroetano. Per questa fase di confronto i sottoprocessi inclusi nel modello sono stati raggruppati come segue:

- *preparazione della biomassa*; comprende i processi, tutte le fasi includono i consumi energetici, di concentrazione e/o essiccazione della biomassa a seconda dello scenario considerato;
- *produzione del solvente di estrazione*; comprende i processi per produzione del solvente di estrazione relativo allo scenario analizzato;
- *solubilizzazione del PHB*; comprende i processi, di miscelazione della biomassa nel solvente e la separazione della soluzione solvente/PHB dalla biomassa residua;
- *produzione del non solvente*; comprende rigorosamente i processi per produzione del non solvente per far precipitare il PHB;
- *raccolta del PHB*; comprende i processi, con i relativi consumi energetici, per separare il PHB allo stato solido dal solvente;
- *recupero del solvente di estrazione*; comprende i processi, con i relativi consumi energetici, di condensazione per il recupero del solvente ed eventuale combustione in torcia dello spurgo;
- *recupero del solvente di estrazione e del non solvente*; comprende i processi, con i relativi consumi energetici, di condensazione se presente e di separazione della soluzioni composta dal solvente e dal non solvente;
- *smaltimento rifiuti*; comprende esclusivamente il processo di incenerimento del rifiuto solido.

I risultati sono riportati per l'unità funzionale considerata, ovvero 1 kg di PHB prodotto.

### **3.1. ECOTOSSICITÀ PER ACQUE DOLCI**

L'ecotossicità per acque dolci viene espressa come ammontare di unità tossiche comparative, CTUe, che stima la frazione di specie affette nel tempo e nel volume su unità di massa di inquinante emesso. Il confronto realizzato tra i sette scenari (Figura 32) mostra come gli impatti derivanti dai processi che utilizzano il DMC siano di 1 o 2 ordini di grandezza inferiori rispetto ai processi che utilizzano i solventi tradizionali.



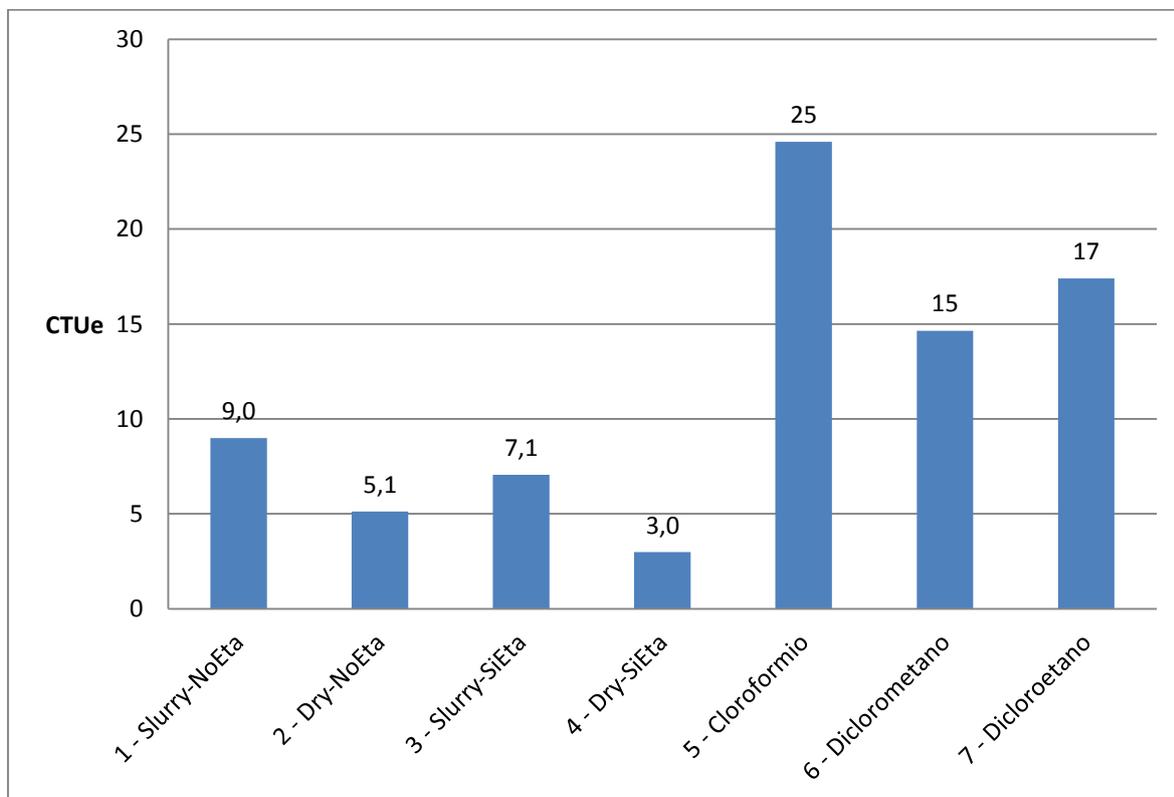
**Figura 32 - Ecotossicità in acque dolci: confronto tra i sette scenari analizzati**

Si evidenzia che per il dimensionamento dei processi che utilizzano solventi alogenati, descritto nel capitolo MATERIALI E METODI, è stato utilizzato un approccio conservativo restando fedele al brevetto US 4324907. Il brevetto utilizza una biomassa di partenza contenente soltanto il 37,8% in peso di PHB, il fatto che più del 50% della biomassa sia composto da non-PHB richiede un processo di pretrattamento per eliminare le impurità (lipidi e pigmenti) con l'utilizzo di solventi quali: il metanolo o l'acetone.

Si è deciso successivamente di ridimensionare questi processi ipotizzando di portare la percentuale di PHB nella biomassa al 74% in concordanza con il processo proposto dal CIRI EA, ed eliminare di conseguenza i processi di pretrattamento in quanto più del 50% della biomassa è composta da PHB.

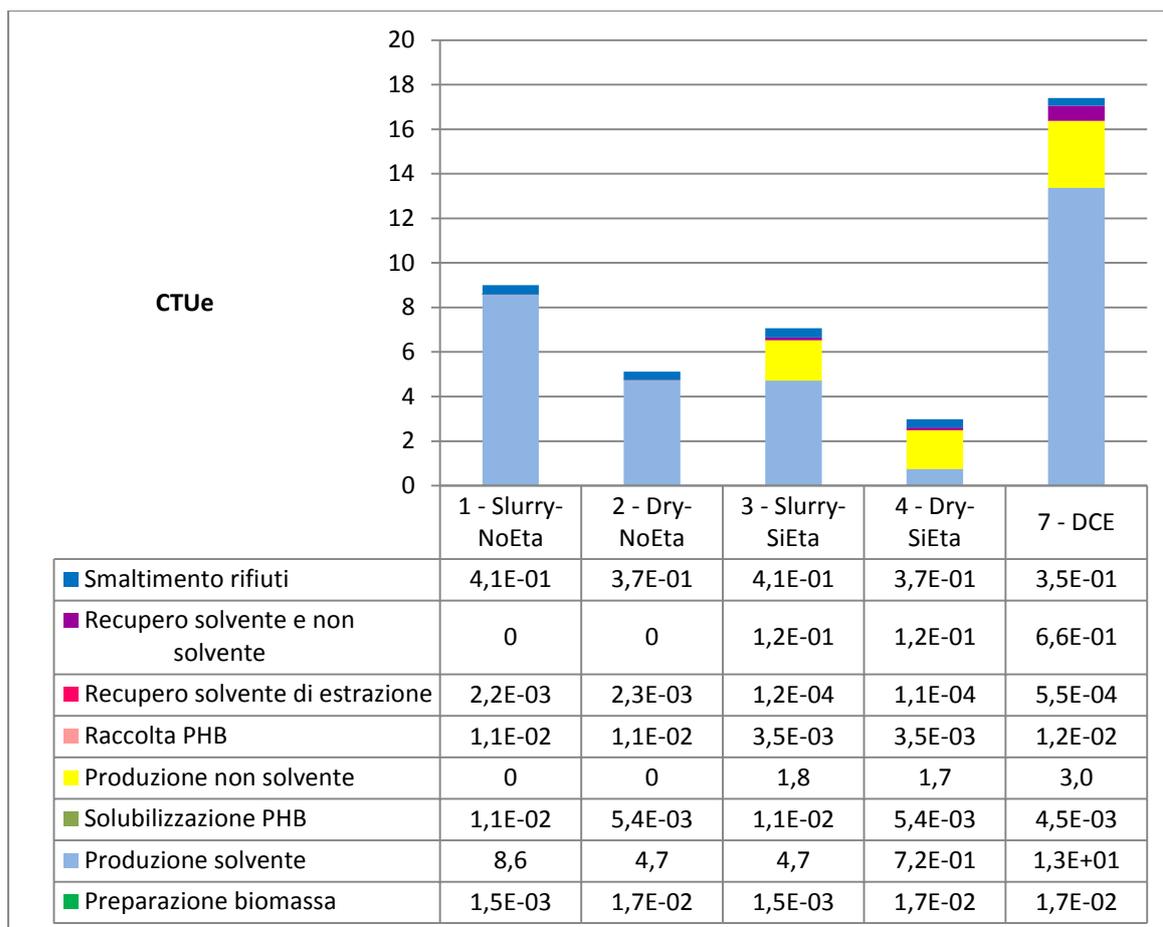
La Figura 33 ripropone lo stesso confronto descritto in precedenza con il ridimensionamento dei processi con i solventi alogenati. Si evidenzia come gli impatti dei solventi alogenati ora siano solo di 1 ordine di grandezza superiori rispetto a quelli con DMC. Questo risultato indica il DMC come una valida alternativa ai solventi alogenati; in

particolare lo scenario 4 – Dry-SiEta risulterebbe l’alternativa migliore per questa categoria d’impatto.



**Figura 33 - Ecotossicità in acque dolci: confronto tra i sette scenari analizzati (con il ridimensionamento degli scenari che utilizzano solventi alogenati)**

Successivamente sono stati confrontati nel dettaglio, visualizzando anche gli impatti relativi ai sottoprocessi, i 4 scenari che utilizzano il DMC con lo scenario che utilizza il dicloroetano (Figura 34). Quest’ultimo è stato scelto come termine di paragone in quanto risulta lo scenario migliore tra quelli che utilizzano i solventi alogenati per molte delle categorie d’impatto considerate.



**Figura 34 - Ecotossicità in acque dolci: confronto tra i quattro scenari con il DMC e quello con il dicloroetano**

La Figura 34 mostra come gli impatti dei processi che utilizzano il DMC siano, nella peggiore delle ipotesi, la metà rispetto allo scenario che utilizza il dicloroetano. Infatti lo scenario 1 che risulta il peggiore fra quelli che impiegano DMC, comporta un impatto pari a 9 CTUe mentre lo scenario 7 raggiunge 17,4 CTUe.

Per quanto riguarda gli scenari che utilizzano DMC, si nota che il processo più impattante è quello di produzione del solvente in tre scenari su quattro. Solo lo scenario 4 mostra un impatto assai ridotto connesso alla produzione del DMC (0,72 CTUe). Ciò è dovuto al fatto che nello scenario 4 il processo di produzione del DMC è configurato in modo tale che la capacità di recupero del DMC è molto elevata e quindi è necessario produrne una quantità inferiore per ogni ciclo produttivo.

Negli scenari 3 e 4 un importante contributo è dovuto alla produzione dell'etanolo (non solvente), che chiaramente non compare negli scenari 1 e 2 in quanto separano il PHB dal DMC facendo evaporare quest'ultimo.

Gli impatti relativi allo smaltimento dei rifiuti risultano indicativamente uguali, in quanto questo processo prevede l'incenerimento della biomassa residua secca e quindi gli impatti sono inversamente correlati alle rese di estrazione che risultano essere circa uguali tra loro, l'85% per gli scenari 1 e 2, l'88% per gli scenari 3 e 4 e l'89,4% per lo scenario con il dicloroetano.

Dal punto di vista dell'ecotossicità in acque dolci lo scenario 4 risulta l'alternativa migliore, suggerendo che è preferibile rendere insolubile il PHB, con l'aggiunta di etanolo, e separarlo con un processo meccanico come la centrifugazione piuttosto che recuperare il PHB facendo evaporare il DMC, questo perché i consumi energetici dell'air dryer sono più elevati rispetto a quelli della centrifuga. Inoltre è preferibile utilizzare la biomassa secca evitando di perdere parte del DMC nell'acqua dello *slurry*. In questo modo ho una minor perdita del DMC e di conseguenza è necessario produrne una quantità inferiore.

### 3.2. TOSSICITÀ SULL'UOMO CON EFFETTI CANCEROGENI

La tossicità con effetti cancerogeni sull'uomo viene espressa come unità tossiche comparative su gli essere umani (CTUh); il confronto realizzato tra i sette scenari (Figura 35) mostra come gli impatti derivanti dai processi che utilizzano il DMC siano di 2 ordini di grandezza inferiori rispetto ai processi che utilizzano i solventi tradizionali.

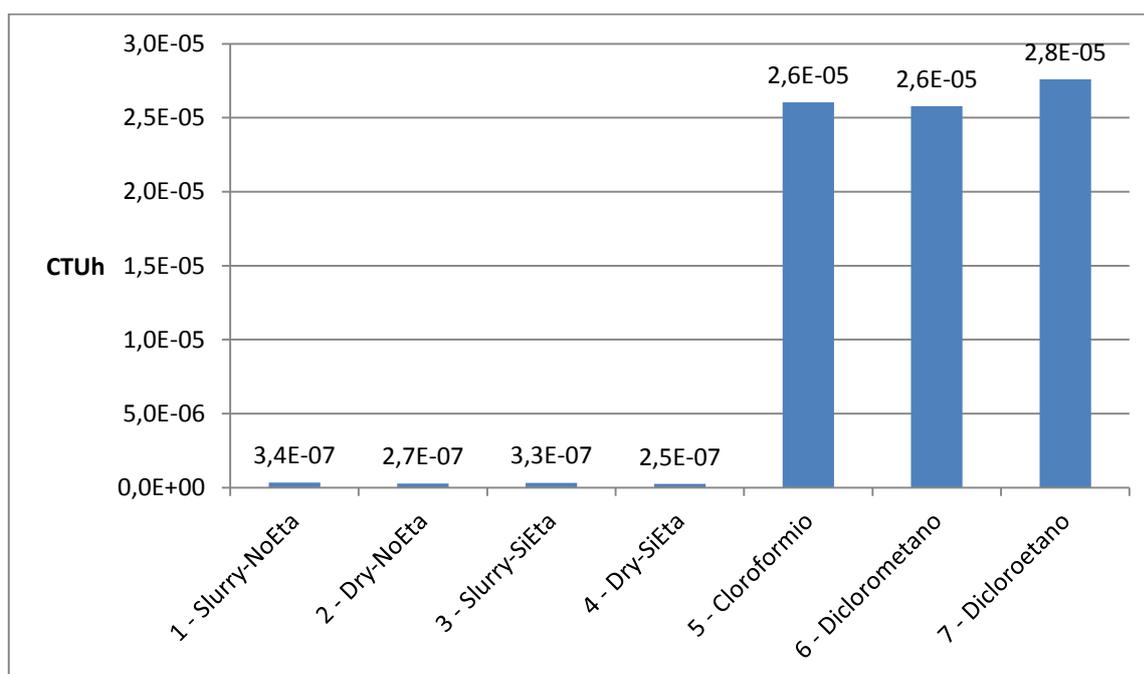
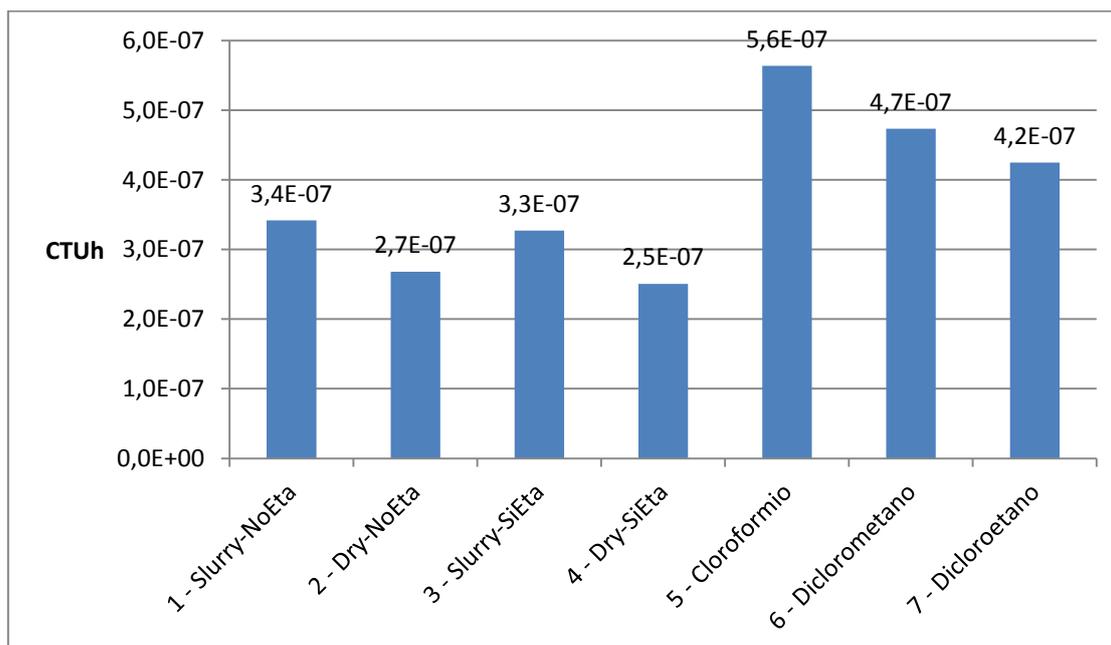


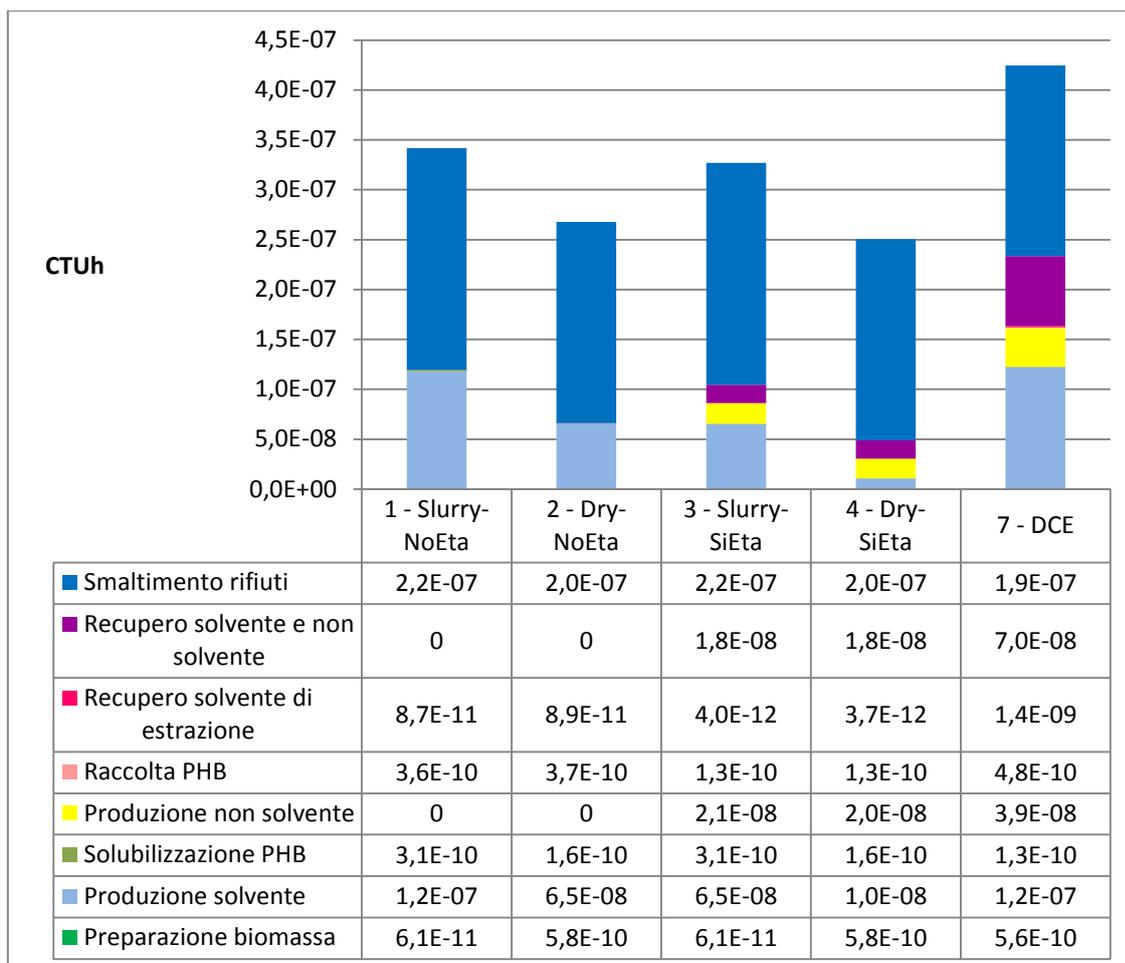
Figura 35 – Tossicità con effetti cancerogeni sull'uomo: confronto tra i sette scenari analizzati

La Figura 36 mostra lo stesso confronto precedentemente descritto ma con il ridimensionamento (con biomassa più ricca di PHB e senza pretrattamento) ipotizzato e descritto nel paragrafo: 2.4 L'analisi d'inventario. Si nota come ora gli impatti siano dello stesso ordine di grandezza ma, gli scenari con il DMC hanno comunque un impatto nettamente inferiore.



**Figura 36 – Tossicità con effetti cancerogeni sull'uomo: confronto tra i sette scenari analizzati (con il ridimensionamento degli scenari che utilizzano solventi alogenati)**

Successivamente sono stati confrontati nel dettaglio, visualizzando anche gli impatti relativi ai sottoprocessi, i 4 scenari che utilizzano il DMC con lo scenario che utilizza il dicloroetano (Figura 37). In quanto quest'ultimo risulterebbe lo scenario migliore tra quelli che utilizzano i solventi alogenati per questa categoria d'impatto (Figura 36).



**Figura 37 – Tossicità con effetti cancerogeni sull'uomo: confronto tra i quattro scenari con il DMC e quello con il dicloroetano**

La Figura 37 mostra come gli impatti dei processi che utilizzano il DMC siano inferiori rispetto allo scenario che utilizza il dicloroetano.

Gli impatti relativi allo smaltimento dei rifiuti risultano indicativamente uguali, in quanto questo processo prevede l'incenerimento della biomassa residua secca e quindi gli impatti sono inversamente correlati alle rese di estrazione che risultano essere circa uguali tra loro, l'85% per gli scenari 1 e 2, l'88% per gli scenari 3 e 4 e l'89,4% per lo scenario con il dicloroetano.

L'impatti legato alla produzione del DMC per lo scenario 4 risulta inferiore rispetto agli altri, in quanto è quello con la maggior capacità di recupero del DMC e quindi è necessario produrne una quantità inferiore per ogni ciclo produttivo.

Negli scenari 3 e 4 un importante contributo è dovuto alla produzione dell'etanolo (non solvente), che chiaramente non compare negli scenari 1 e 2 in quanto separano il PHB dal DMC facendo evaporare quest'ultimo. Anche il recupero del solvente e non solvente risulta avere un impatto importante dovuto in particolare dal processo di separazione della

soluzione DMC/etanolo realizzata per pervaporazione. Probabilmente questo è dovuto dal fatto che i consumi derivano da una stima preliminare come descritto nel paragrafo: Pervaporation.

La tossicità con effetti cancerogeni sull'uomo indica lo scenario 4 come l'alternativa migliore, suggerendo che è preferibile rendere insolubile il PHB nel DMC, con l'aggiunta di etanolo, e separarlo per la maggior parte con un processo meccanico come la centrifugazione. Inoltre è preferibile utilizzare la biomassa secca evitando di perdere parte del DMC nell'acqua dello *slurry*. In questo modo ho una minor perdita del DMC e di conseguenza necessario produrne una quantità inferiore.

### 3.3. TOSSICITÀ SENZA EFFETTI CANCEROGENI SULL'UOMO

La tossicità senza effetti cancerogeni sull'uomo viene espressa come unità tossiche comparative su gli essere umani (CTUh); il confronto realizzato tra i sette scenari (Figura 38) mostra come gli impatti derivanti dai processi che utilizzano il DMC siano di 2 ordini di grandezza inferiori rispetto ai processi che utilizzano i solventi tradizionali.

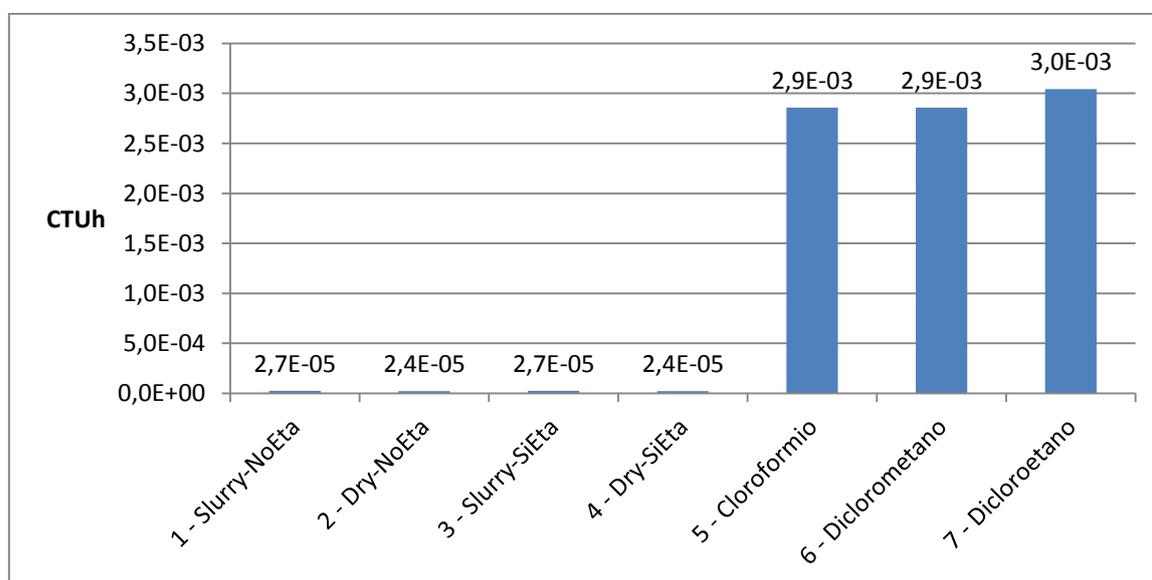
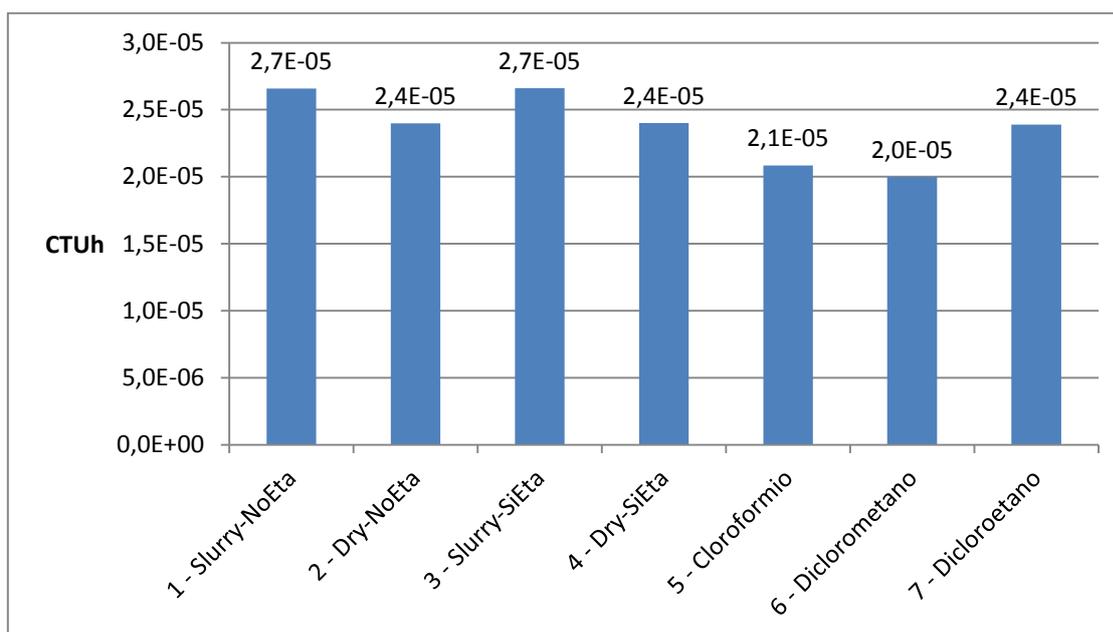


Figura 38 - Tossicità senza effetti cancerogeni sull'uomo: confronto tra i sette scenari analizzati

La Figura 39 mostra lo stesso confronto precedentemente descritto ma con il ridimensionamento (con biomassa più ricca di PHB e senza pretrattamento) ipotizzato e descritto in: 2.4 L'analisi d'inventario. Si nota come queste assunzioni portino a una sostanziale uguaglianza degli impatti causato dai sette scenari.

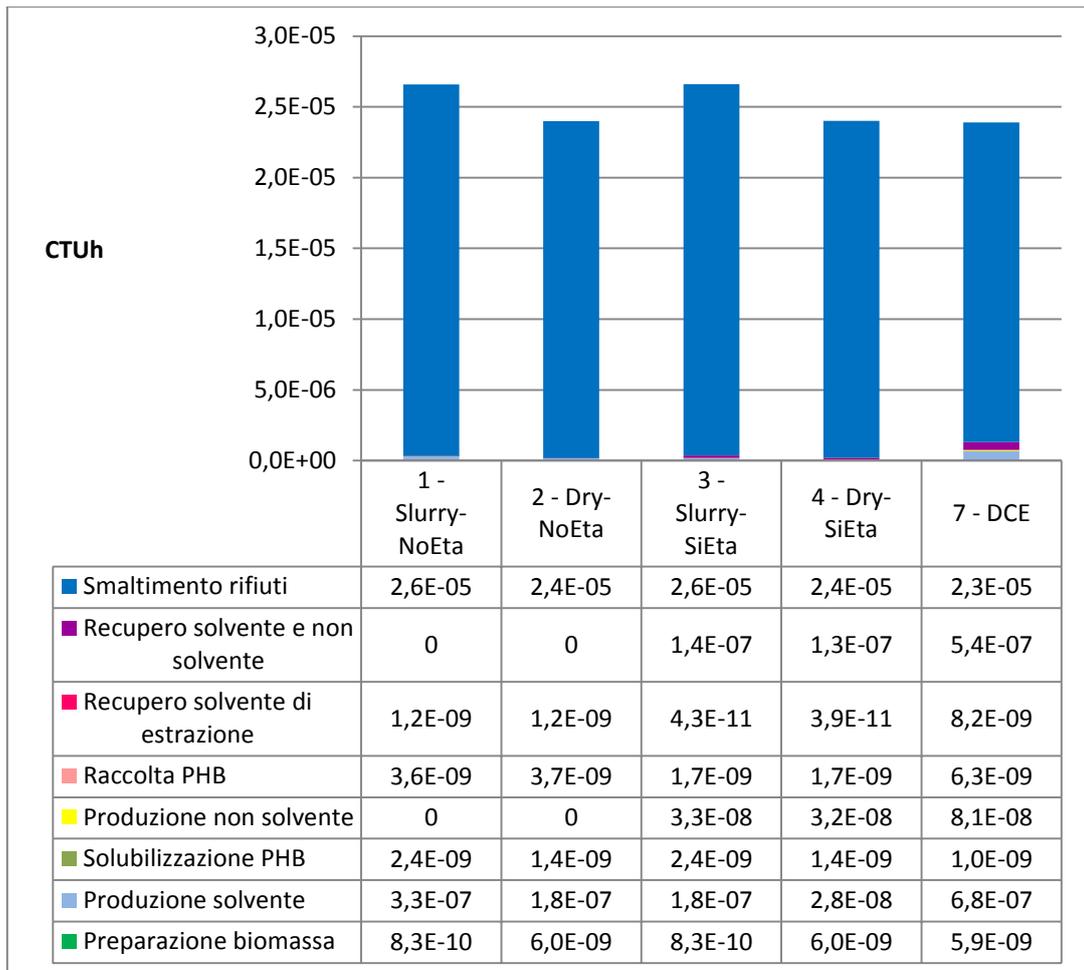


**Figura 39 - Tossicità senza effetti cancerogeni sull'uomo: confronto tra i sette scenari analizzati (con il ridimensionamento degli scenari che utilizzano solventi alogenati)**

Successivamente sono stati confrontati nel dettaglio, visualizzando anche gli impatti relativi ai sottoprocessi, i 4 scenari che utilizzano il DMC con lo scenario che utilizza il dicloroetano (Figura 40).

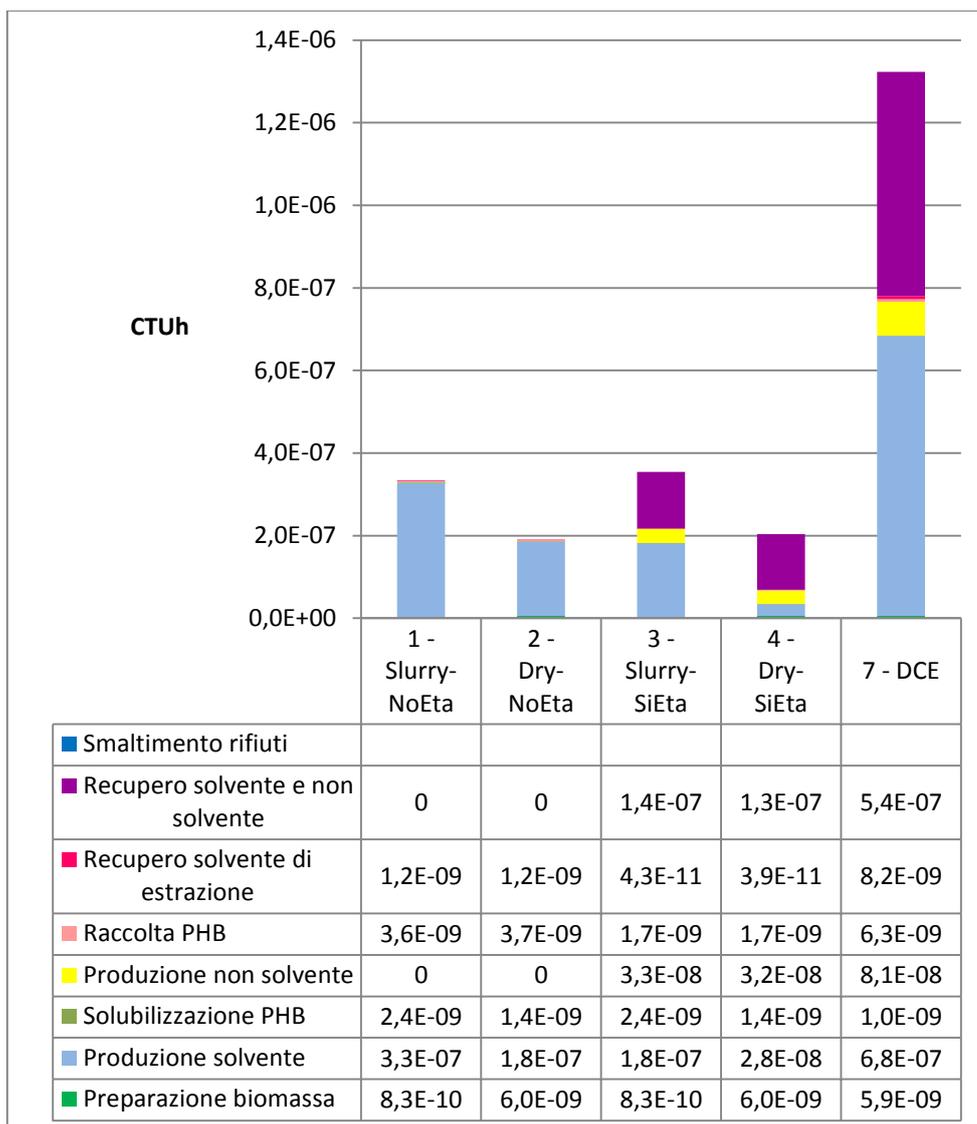
La Figura 40 evidenzia come il contributo prevalente sia quello che deriva dallo smaltimento dei rifiuti. Questo spiega anche perché gli impatti sulla tossicità umana risultano gli stessi su tutti gli scenari considerati. La biomassa inviata ad incenerimento come rifiuto speciale è funzione della resa di estrazione, siccome questo è molto simile per tutti gli scenari, allora molto simili appaiono anche quantitativamente gli impatti. Qui è necessario sottolineare che gli impatti causati dallo smaltimento per incenerimento non sono stati calcolati specificatamente per la tipologia di biomassa per gli scenari DMC e biomassa con alogenati per scenari 5, 6, 7. Infatti, non avendo a disposizione dati specifici si sono utilizzati quelli relativi ad un generico rifiuto speciale incenerito. Forse avendo a disposizione dati specifici, i risultati sarebbero diversi.

Il contributo dello smaltimento dei rifiuti nasconde graficamente l'impatti degli altri processi, per questo motivo in Figura 41 viene omissa.



**Figura 40 - Tossicità senza effetti cancerogeni sull'uomo: confronto tra i quattro scenari con il DMC e quello con il dicloroetano**

La Figura 41 permette di valutare meglio gli altri impatti, facendo capire immediatamente che trovando una soluzione alternativa allo smaltimento dei rifiuti i risultati potrebbero probabilmente essere sensibilmente diversi. In questo caso gli scenari 2 e 4 sembrano le due soluzioni migliori però, mentre per lo scenario 2 il contributo maggiore è offerto dalla produzione del DMC; per lo scenario 4 la maggior parte dell'impatto è dovuto al processo di recupero del solvente e non solvente realizzata per pervaporazione. Come detto in precedenza i consumi della pervaporazione derivano da una stima preliminare del dimensionamento del processo (vedi paragrafo: Pervaporation), per cui ci si potrebbe un netto miglioramento con una eventuale raffinazione dello studio.



**Figura 41 - Tossicità senza effetti cancerogeni sull'uomo: confronto tra i quattro scenari con il DMC e quello con il dicloroetano (esclusi gli impatti relativi allo smaltimento rifiuti)**

La tossicità senza effetti cancerogeni sull'uomo indica una serie di possibilità: se ci si limitasse a commentare gli impatti totali in Figura 39 gli scenari risulterebbero sostanzialmente equivalenti. Andando ad analizzare nel dettaglio la Figura 40 e Figura 41 si comprende che ipotizzare un'alternativa all'incenerimento dei rifiuti possa indirizzare la scelta verso gli scenari con il DMC in particolare verso lo scenario 4.

### 3.4. GLOBAL WARMING

Il Global Warming viene espresso in kg di CO<sub>2</sub> equivalente (kg CO<sub>2</sub> eq), ovvero come se tutte le emissioni di gas climalteranti fossero di anidride carbonica, questa categoria d'impatto non tiene conto del carbonio biogenico. La Figura 42 propone il confronto realizzato tra i sette scenari e mostra come gli impatti derivanti dai processi che utilizzano il DMC siano di 1 ordine di grandezza inferiori rispetto ai processi che utilizzano i solventi tradizionali.

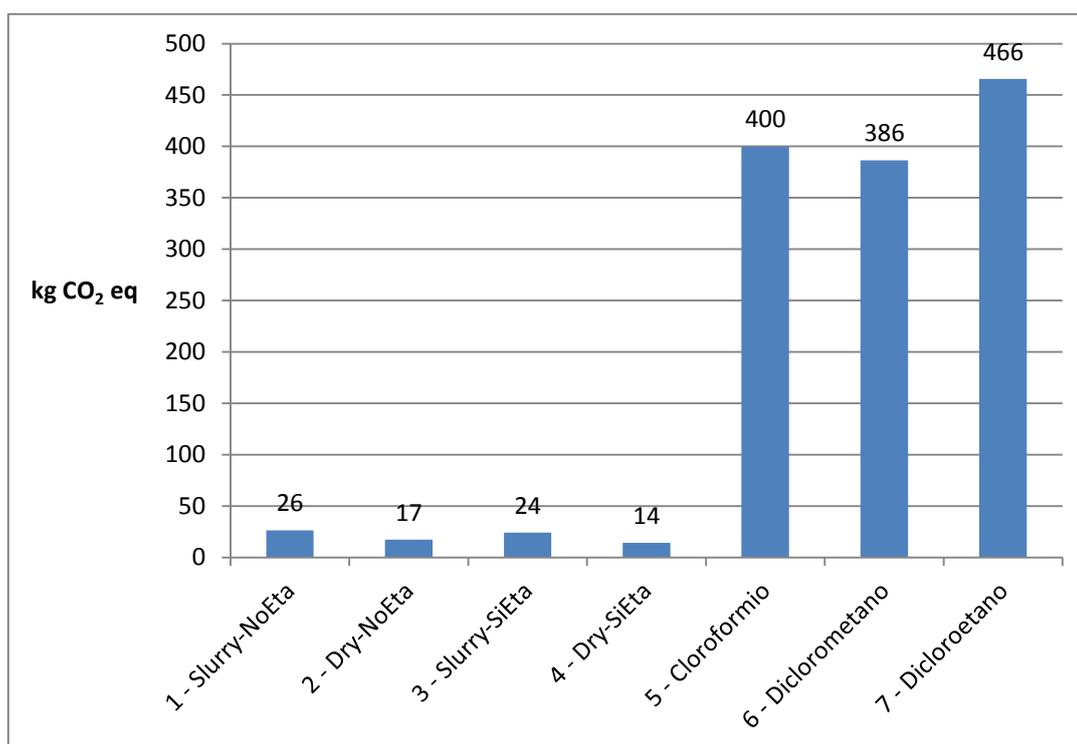
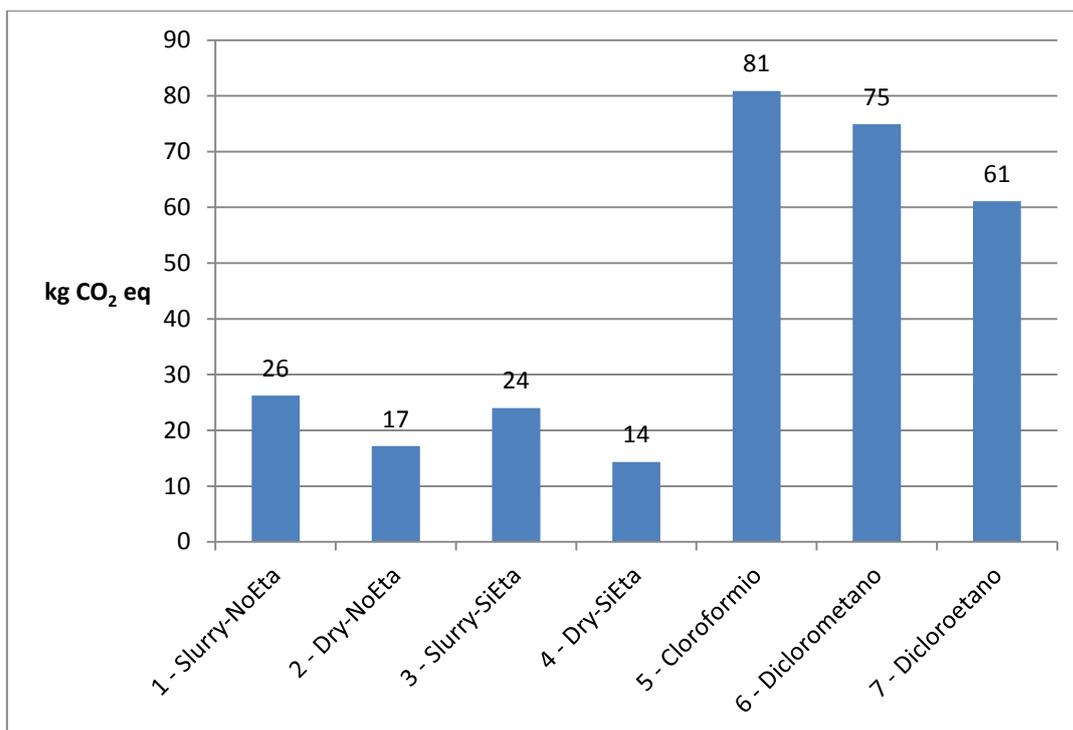


Figura 42 – Global Warming: confronto tra i sette scenari analizzati

La Figura 43 mostra lo stesso confronto precedentemente descritto ma con il ridimensionamento (con biomassa più ricca di PHB e senza pretrattamento) ipotizzato e descritto in: 2.4 L'analisi d'inventario. Nonostante queste ipotesi, che porta gli impatti degli scenari alogenati nello stesso ordine di grandezza di quelli con il DMC, la differenza tra gli scenari con DMC e quelli con solventi alogenati risulta ancora ben evidente.



**Figura 43 – Global Warming: confronto tra i sette scenari analizzati (con il ridimensionamento degli scenari che utilizzano solventi alogenati)**

Successivamente sono stati confrontati nel dettaglio, visualizzando anche gli impatti relativi ai sottoprocessi, i 4 scenari che utilizzano il DMC e quello con il dicloroetano (Figura 34).

La Figura 44 mostra che il contributo maggiore per l'emissione di gas serra deriva dalla produzione del DMC per gli scenari 1, 2, 3 invece per lo scenario 4 questo aspetto viene ridotto per la grazie alla maggior capacità di recupero del solvente che ha questo processo.

Gli impatti relativi allo smaltimento dei rifiuti risultano circa uguali per tutti e quattro gli scenari per i motivi già spiegati precedentemente.

Negli scenari 3 e 4 un importante contributo deriva dai processi di recupero del solvente e non solvente, i cui consumi, come detto in precedenza, derivano da una stima preliminare del dimensionamento del processo (vedi paragrafo: Pervaporation), per cui ci si potrebbe un netto miglioramento con una eventuale raffinazione dello studio. Chiaramente gli impatti di questo processo, come quelli della produzione del non solvente, compaiono solo in questi due scenari.

Gli scenari 1 e 2 presentano un impatto maggiore per la raccolta del PHB, questo è dovuto al fatto che il PHB viene separato dal DMC facendo evaporare quest'ultimo, e

quindi con un elevato dispendio di energia; invece per gli scenari 3 e 4 la raccolta avviene in gran parte con un processo meccanico di centrifugazione.

Gli scenari 2 e 4 utilizzano la biomassa di partenza secca, l'essiccazione va ad incidere nella preparazione della biomassa al contrario per gli scenari 1 e 3 che utilizzando uno slurry si evita un processo di essiccazione.

Gli impatti della solubilizzazione del PHB sono inferiori per gli scenari che utilizzano la biomassa secca (scenari 2 e 4) rispetto a quelli che utilizzano lo slurry (scenari 1 e 3). Questo è dovuto dal fatto che nello slurry è presente una certa quantità di acqua che va ad influenzare i consumi del processo.

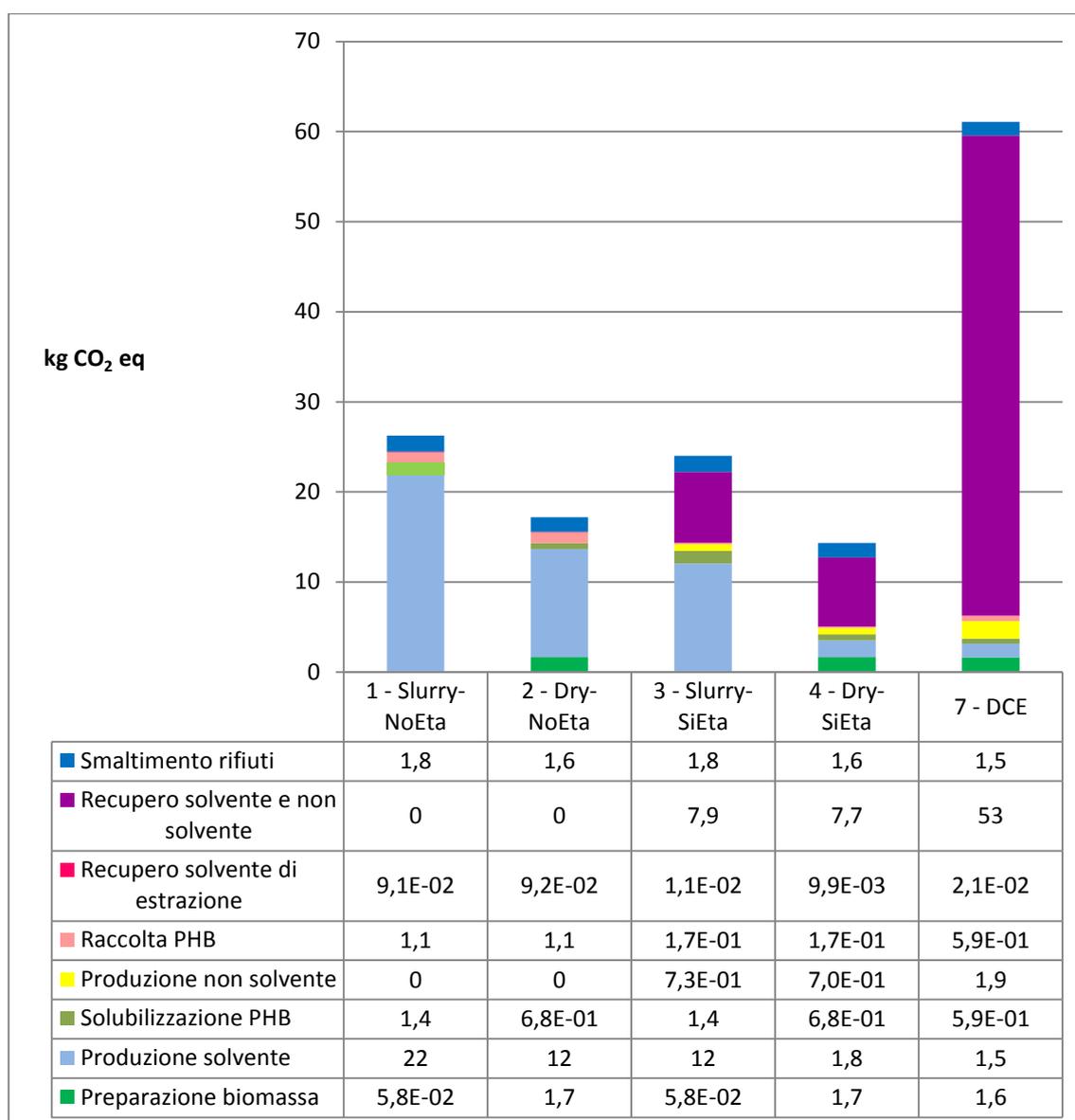


Figura 44 – Global Warming: confronto tra i quattro scenari con il DMC e quello con il dicloroetano

Il Global Warming suggerisce lo scenario 4 come l'alternativa migliore, mostrando che è preferibile rendere insolubile il PHB nel DMC, con l'aggiunta di etanolo, e separarlo per la maggior parte con un processo meccanico come la centrifugazione. Inoltre è preferibile utilizzare la biomassa secca evitando di perdere parte del DMC nell'acqua dello *slurry*. In questo modo ho una minor perdita del DMC e di conseguenza necessario produrne una quantità inferiore.

Miglioramenti posso essere realizzati raffinando il dimensionamento della pervaporation.

### 3.5. FORMAZIONE DI OZONO FOTOCHIMICO

La formazione di ozono fotochimico viene espressa come emissione di composti organici volatili non metanici - NMVOC (kg). La Figura 45 riporta un confronto tra i sette scenari studiati e mostra come gli impatti derivanti dai processi che utilizzano il DMC siano di 1 ordine di grandezza inferiori rispetto ai processi che utilizzano i solventi tradizionali, in particolare gli scenari 2 e 4 sembrano quelli che riportano un minore impatto.

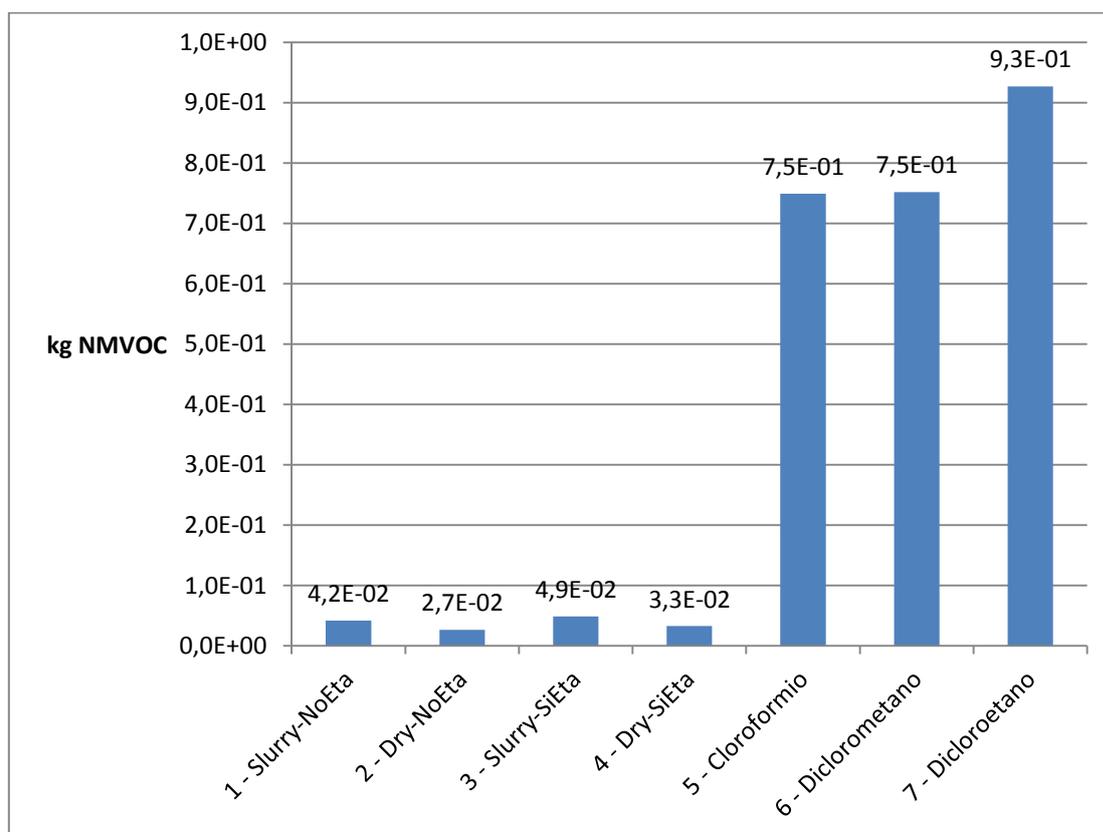
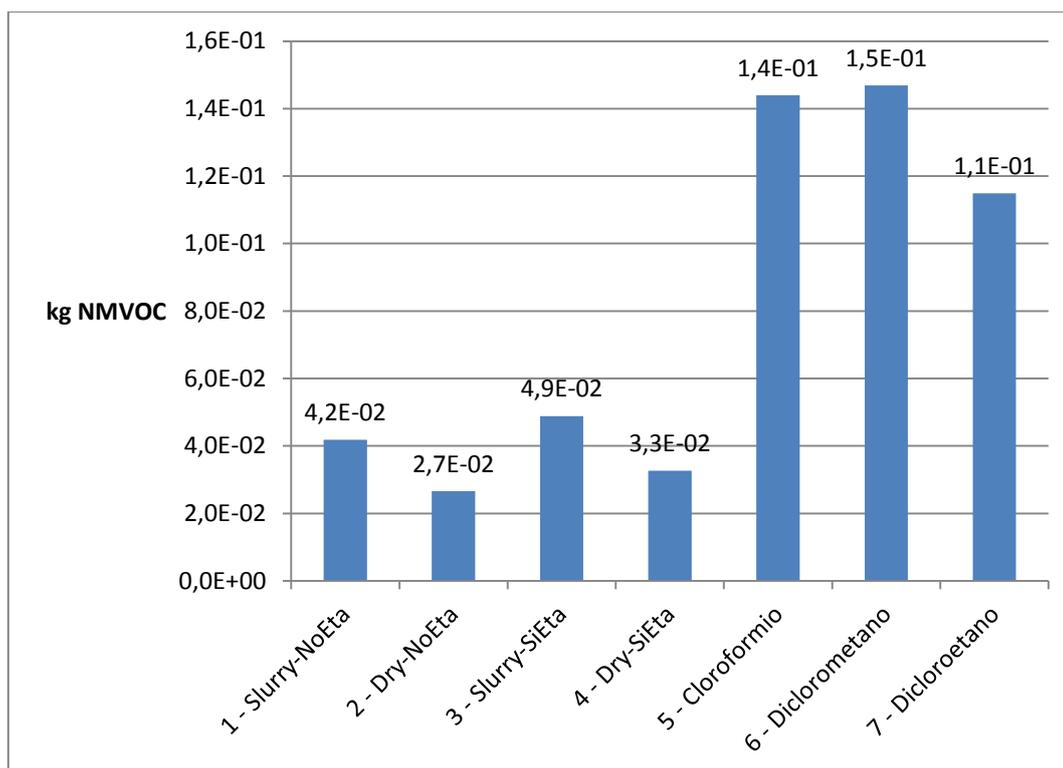


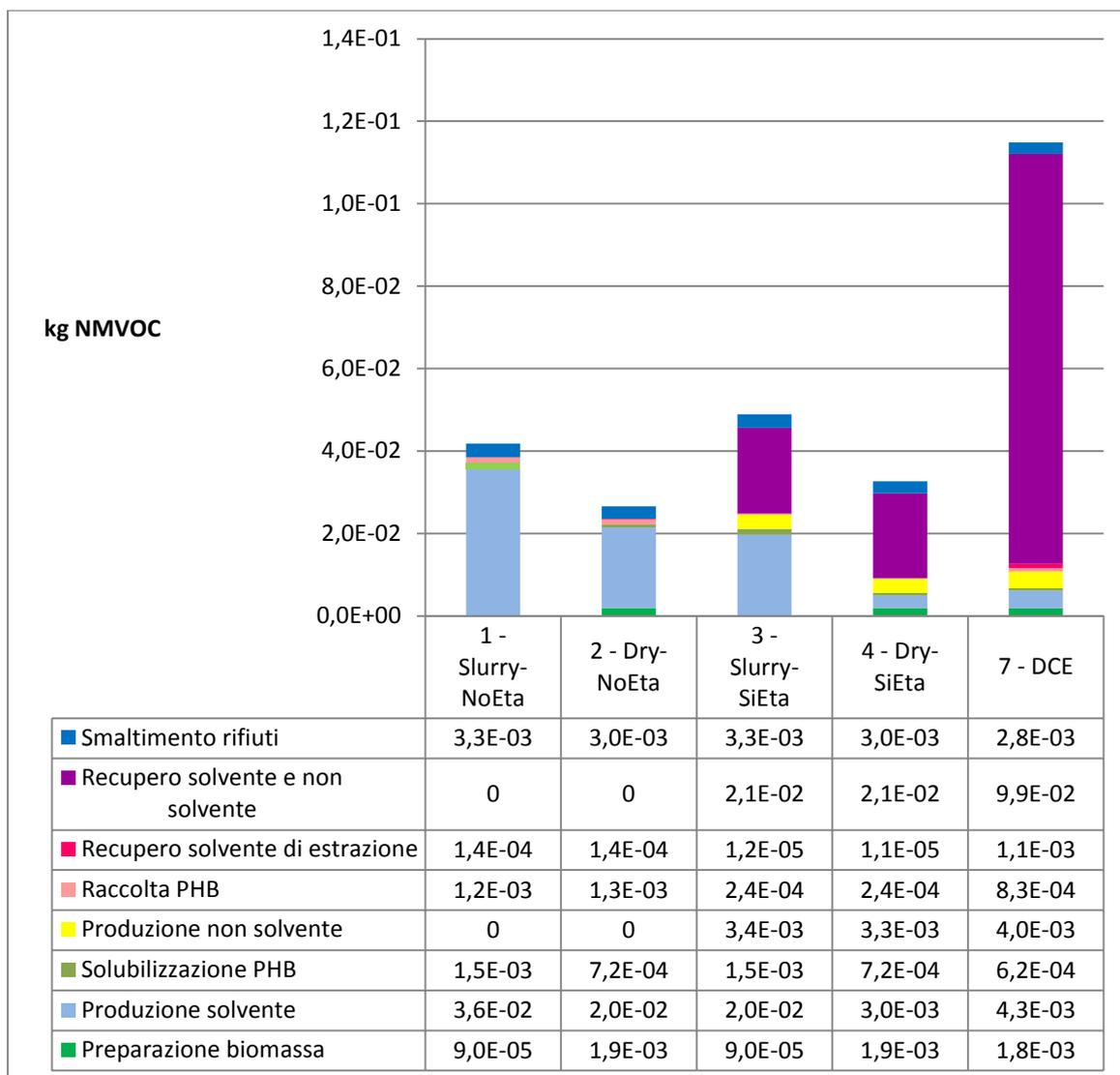
Figura 45 – Formazione di ozono fotochimico: confronto tra i sette scenari analizzati

La Figura 46 mostra lo stesso confronto precedentemente descritto ma con il ridimensionamento (con biomassa più ricca di PHB e senza pretrattamento) ipotizzato e descritto in: 2.4 L'analisi d'inventario. Questa ipotesi riduce gli impatti per gli scenari con i solventi tradizionale, però la differenza rispetto agli scenari con il DMC resta di un ordine di grandezza, confermando quanto anticipato in precedenza che i processi con DMC portano ad una riduzione degli impatti.



**Figura 46 – Formazione di ozono fotochimico: confronto tra i sette scenari analizzati (con il ridimensionamento degli scenari che utilizzano solventi alogenati)**

Successivamente sono stati confrontati, visualizzando anche gli impatti relativi ai sottoprocessi, i 4 scenari che utilizzano il DMC con lo scenario che utilizza il dicloroetano (Figura 47).



**Figura 47 – Formazione di ozono fotochimico: confronto tra i quattro scenari con il DMC e quello con il dicloroetano**

La Figura 47 mostra che per gli scenari 1 e 2 l'impatto è dovuto principalmente alla produzione del DMC, mentre allo scenario 3 si aggiunge l'impatto dovuto alla pervaporazione per il recupero del solvente e il non solvente. Diverso è il discorso per lo scenario 4 nel quale l'impatto maggiore è dovuto alla pervaporazione. Come detto anche in precedenza, lo scenario 4 è quello con maggior capacità di recupero del solvente e quindi quello che necessita una produzione inferiore di DMC.

Gli scenari 3 e 4 riportano un contributo dovuto alla produzione dell'etanolo (non solvente), che chiaramente non compare negli scenari 1 e 2.

Gli impatti relativi allo smaltimento dei rifiuti risultano indicativamente uguali, considerando anche quello del dicloroetano, in quanto questo processo prevede

l'incenerimento della biomassa residua secca e quindi in funzione delle rese di estrazione che risultano essere circa uguali tra loro, l'85% per gli scenari 1 e 2, l'88% per gli scenari 3 e 4 e l'89,4% per lo scenario con il dicloroetano.

Gli impatti per la preparazione della biomassa risultano essere maggiori per quegli scenari che utilizzano la biomassa secca, infatti il processo di essiccazione ha un maggior impatto della semplice centrifuga che viene utilizzata per preparare lo slurry.

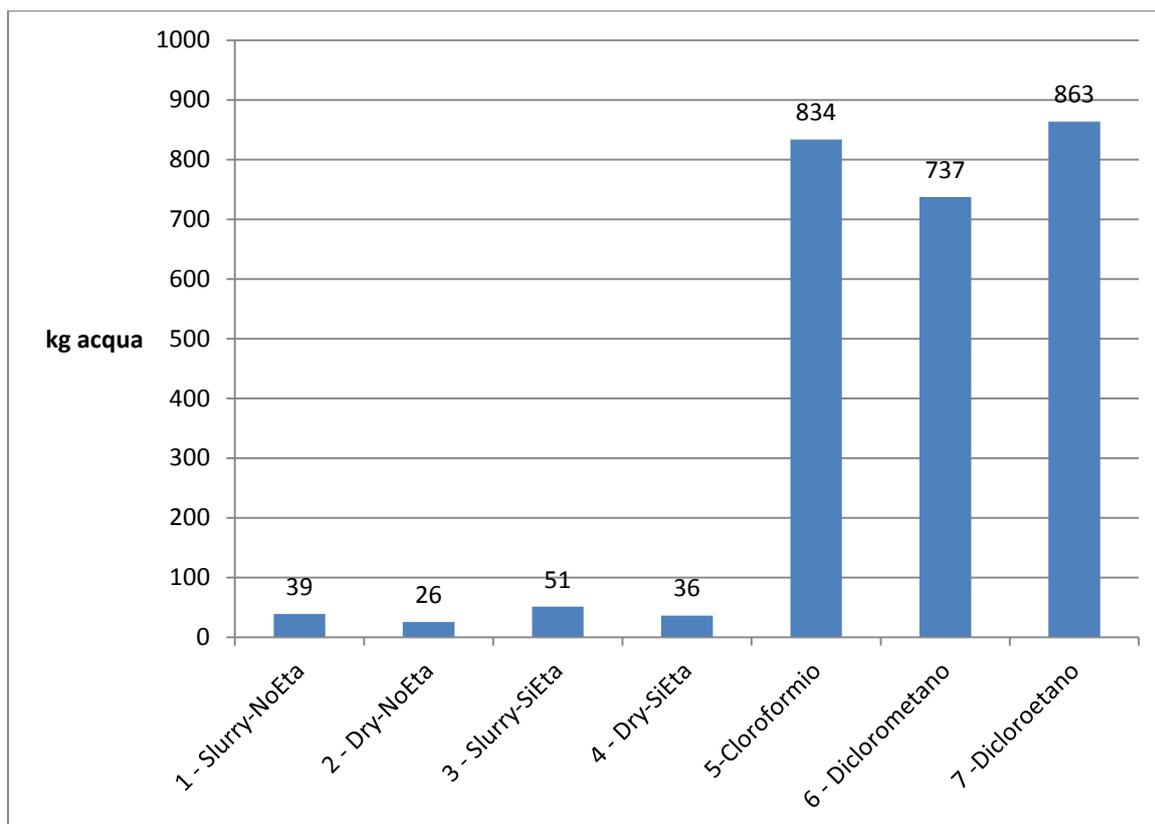
La formazione di ozono fotochimico indica lo scenario 2 come la migliore alternativa, anche se lo scenario 4, che risulterebbe la seconda alternativa, viene penalizzato dagli impatti dovuti alla pervaporazione che, come detto in precedenza, deriva da una stima preliminare del dimensionamento del processo.

Si vuole mettere in evidenza in questa categoria che il DMC non è considerato un VOC al contrario del cloroformio, del diclorometano e del dicloroetano.

### **3.6. CONSUMO DI BLUE WATER**

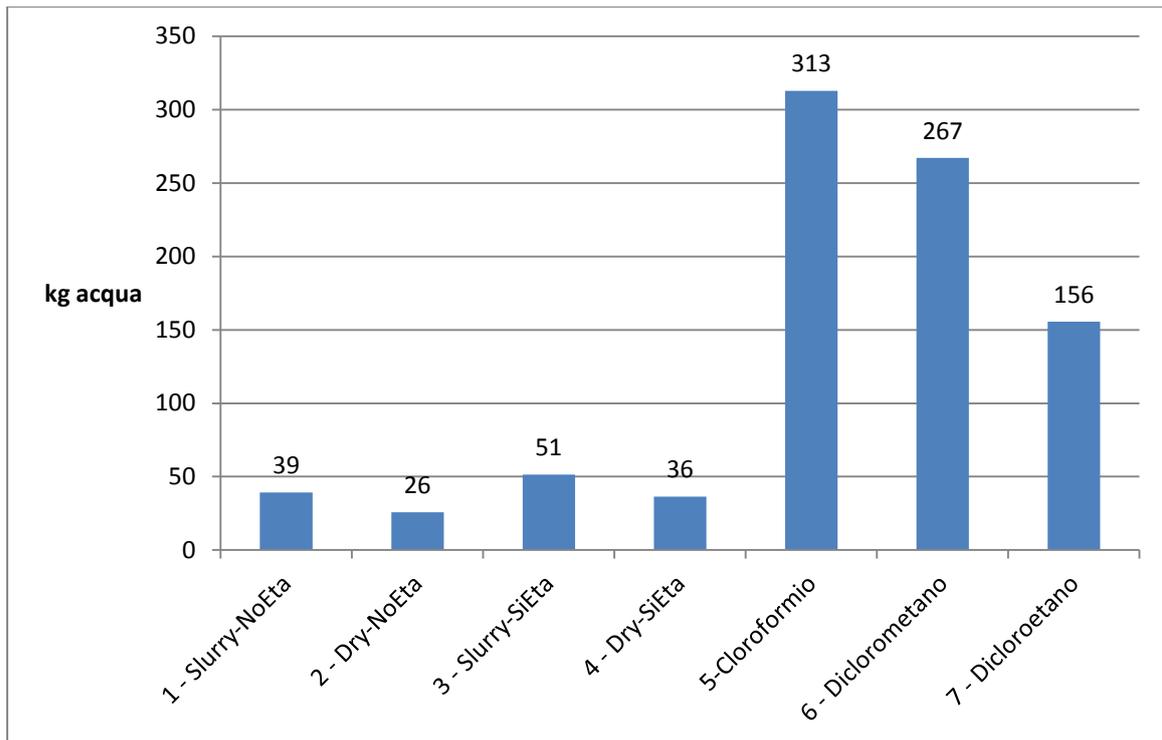
Il consumo di *blue water* viene espresso in kg di acqua consumata, il software GaBi oltre a questa categoria proponeva anche l'utilizzo di acqua. Si è preferito visualizzare il consumo perché nel dimensionamento dell'impianto simulato non è stato considerato l'utilizzo dell'acqua per il raffreddamento dell'impianto ma solo i costi energetici per il pompaggio dell'acqua stessa.

Il confronto realizzato tra i sette scenari (Figura 48) mostra come gli impatti derivanti dai processi che utilizzano il DMC siano di 1 ordine di grandezza inferiori rispetto ai processi che utilizzano i solventi tradizionali.



**Figura 48 – Consumo di blue water: confronto tra i sette scenari analizzati**

La Figura 49 mostra lo stesso confronto precedentemente descritto ma con il ridimensionamento (con biomassa più ricca di PHB e senza pretrattamento) ipotizzato e descritto in: 2.4 L'analisi d'inventario. Si nota, confrontando la Figura 48 e la Figura 49 che le ipotesi effettuate portano a una riduzione significativa degli impatti, ma nonostante tutto la differenza tra gli scenari con il DMC e quelli con solventi alogenati resta di un ordine di grandezza.



**Figura 49 – Consumo di *blue water*: confronto tra i sette scenari analizzati (con il ridimensionamento degli scenari che utilizzano solventi alogenati)**

La Figura 50 mostra un confronto dettagliato tra gli scenari che utilizzano il DMC, in questo caso non viene riportato lo scenario con il dicloroetano poiché andrebbe a nascondere i contributi relativi ai sottoprocessi degli altri scenari.

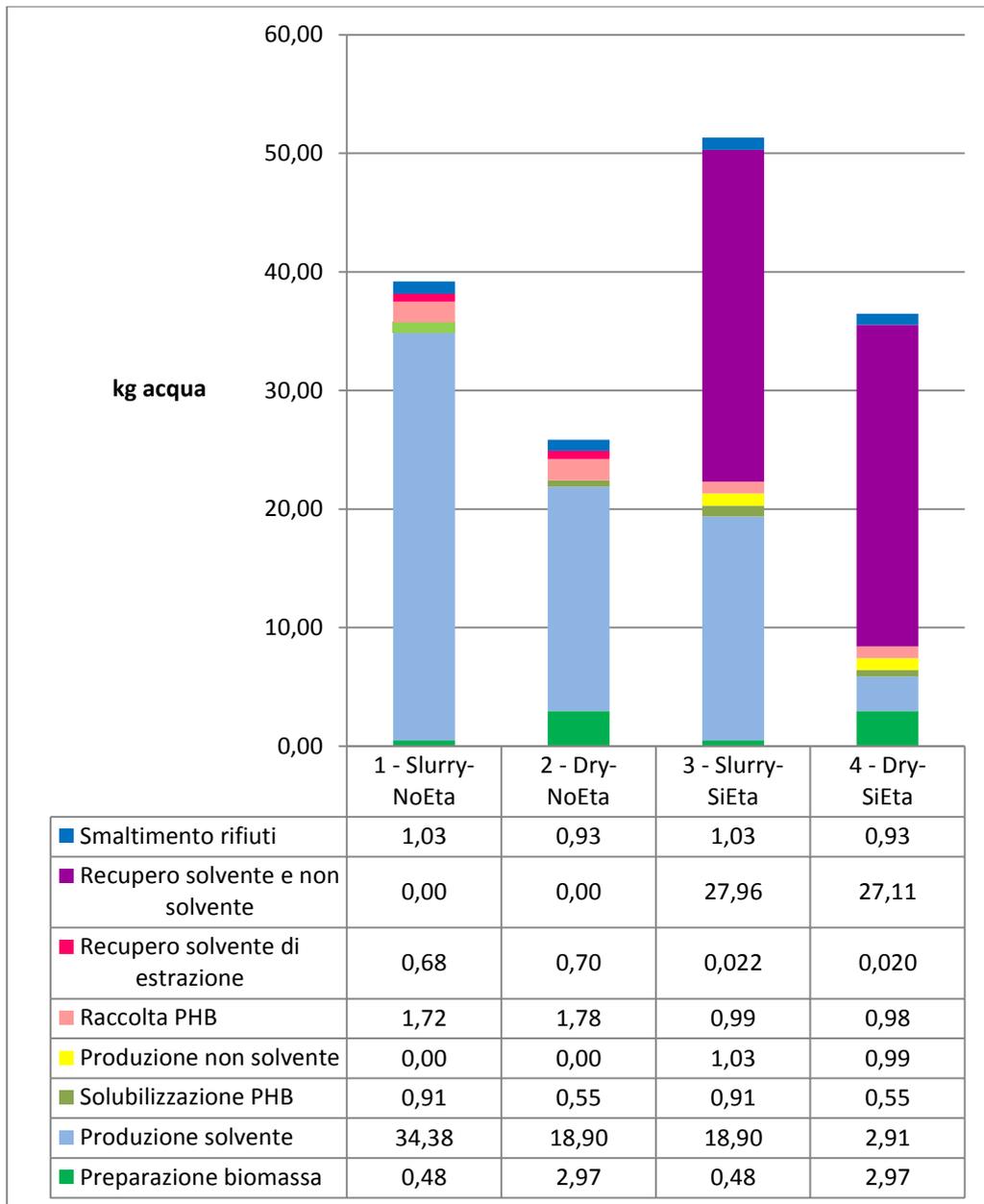
La Figura 50 mostra che per gli scenari 1 e 2 l'impatto è dovuto principalmente dalla produzione del DMC, mentre per lo scenario 3 inoltre si aggiunge l'impatto dovuto alla pervaporazione per il recupero del solvente e il non solvente. Diverso è il discorso per lo scenario 4 che l'impatto maggiore è dovuto solo alla pervaporazione.

Gli scenari 3 e 4 riportano un contributo dovuto alla produzione dell'etanolo.

Gli impatti relativi allo smaltimento dei rifiuti risultano indicativamente uguali.

Gli impatti per la preparazione della biomassa risultano essere maggiori per quegli scenari che utilizzano la biomassa secca, infatti il processo di essiccazione ha una maggior impatto della semplice centrifuga che viene utilizzata per preparare lo slurry.

Il consumo di acqua indica lo scenario 2 come la migliore alternativa, anche se lo scenario 4, che risulterebbe la seconda alternativa, viene penalizzato dagli impatti dovuti alla pervaporazione che, come detto in precedenza, deriva da una stima preliminare del dimensionamento del processo



**Figura 50 – Consumo di blue water: confronto tra i quattro scenari con il DMC**

Il consumo di blue water indica lo scenario 2 come la migliore alternativa, anche se lo scenario 4, che risulterebbe la seconda alternativa, viene penalizzato dagli impatti dovuti alla pervaporazione che, come detto in precedenza, deriva da una stima preliminare del dimensionamento del processo.

### 3.7. DISCUSSIONE

Questo studio permette di mettere in luce i vantaggi e gli svantaggi dei processi che utilizzano il DMC come solvente di estrazione. Lo scenario 1 “Slurry-NoEta” appare come un processo più semplice in quanto la preparazione della biomassa per ottenere lo slurry da cui estrarre il PHB risulta meno dispendioso in termini energetici rispetto agli scenari che utilizzano la biomassa secca; inoltre anche la separazione del PHB disciolto nel DMC avviene per semplice evaporazione del solvente. Questi aspetti sembrerebbero dei vantaggi in termini di operatività, ma si portano dietro delle criticità in particolare dovuti al fatto che la presenza di acqua porta alla perdita di circa il 6,5% del solvente dovuta alla solubilità del DMC in acqua (139 g/l) oltre alla resa di estrazione pari all’85% e inferiore rispetto alla biomassa secca (88%); a questo si aggiunge la perdita del DMC durante la sua fase di evaporazione nell’air dryer che risulta essere circa l’8%.

Lo scenario 2 “Dry-NoEta” permette di aumentare del 3% la resa di estrazione del processo e di evitare di conseguenza la perdita del DMC legata all’acqua; di contro però la presenza del processo di essiccazione della biomassa porta ad un aumento degli impatti. Il processo di separazione per questo scenario è lo stesso dello scenario 1 quindi è caratterizzato dalle stesse problematiche.

Lo scenario 3 “Slurry-SiEta”, per quanto riguarda la preparazione della biomassa riporta gli stessi vantaggi e svantaggi descritti per lo scenario 1, ovvero non è necessaria l’essiccazione della biomassa ma si ha una resa inferiore di estrazione (85%) e la perdita del 6,5% del DMC legata alla sua solubilità in acqua. Però per la separazione del PHB dal DMC questo scenario prevede l’utilizzo di etanolo, questo aspetto porta il vantaggio di utilizzare un processo meccanico per raccogliere il polimero. La separazione meccanica inoltre permette di ridurre la perdita del solvente e un minor dispendio energetico, il problema è legato al fatto che si ottiene una soluzione DMC/etanolo che viene separata per pervaporazione e proprio quest’ultimo processo risulta essere molto dispendioso dal punto di vista energetico.

Lo scenario 4 “Dry-SiEta” riporta gli stessi vantaggi e svantaggi per l’essiccazione della biomassa come per lo scenario 2, l’allontanamento dell’acqua nonostante porti ad un aumento degli impatti favorisce una resa più elevata e evita la perdita del DMC legata alla sua solubilità. In questo scenario la separazione del PHB dal DMC avviene come per lo scenario 3, quindi i vantaggi della separazione meccanica ma gli svantaggi legati al consumo energetico della pervaporation.

I risultati ottenuti indicano lo scenario 4 come il più promettente dal punto di vista ambientale, in quanto esso risulta l'alternativa migliore per tutte le categorie d'impatto considerate ad eccezione dell'impatto sul consumo di acqua per il quale lo scenario 2 risulta più efficiente. Ciò permette di sottolineare come sia vantaggioso utilizzare la biomassa secca infatti, anche se comporta un aumento degli impatti relativi alla preparazione della biomassa, riduce l'impatto totale. Per quanto riguarda la raccolta è preferibile rendere insolubile il PHB, dal DMC con l'etanolo, e raccoglierlo con un processo di centrifugazione. Questi due aspetti risultano poi coerenti con il brevetto U. S. 4324907, utilizzato per il confronto, poiché anche questo utilizza la biomassa secca e l'utilizzo di un non solvente facendo ipotizzare che ci siano già stati studi precedenti che hanno valutato queste problematiche.

Dai risultati dello studio è possibile individuare una serie di miglioramenti che potrebbero essere apportati al processo per ridurre l'impatto ambientale. Tra questi rientra certamente l'utilizzo di una biomassa più ricca di quella utilizzata che porterebbe a una riduzione degli impatti connessi allo smaltimento della biomassa residua. Inoltre sarebbe opportuno valutare un possibile aumento del rapporto PHB/DMC cercando di non andare ad influire negativamente sulla resa di estrazione.

Dal punto di vista dei limiti che lo studio sicuramente contiene, si sottolinea quanto segue. La modellazione di tutti gli scenari (DMC e alogenati) si basa sull'up scaling industriale di processi di laboratorio. L'up scaling è stato effettuato da ingegneri chimici e quindi può essere considerato rigoroso e attendibile ma si tratta comunque di una modellazione condotta facendo ipotesi e assunzioni che non è detto che saranno completamente confermate in un eventuale impianto commerciale/industriale. E' quindi evidente che i risultati dell'analisi LCA, pur essendo indicativi di una tendenza, devono essere intesi con la giusta cautela. D'altronde questo è un annoso problema che la comunità scientifica dell'LCA sta cercando di affrontare e risolvere da tempo (Jiménez-González *et al.*, 2000; Geisler *et al.*, 2004; Hischer *et al.*, 2005) senza però fornire indicazioni generalizzabili.

La valutazione degli impatti tossici sull'uomo non tiene conto delle emissioni indoor e dell'esposizione occupazionale ma solo delle emissioni outdoor e dei loro effetti sulla popolazione. Questo non è frutto di una scelta specifica di questo lavoro di tesi, ma di una lacuna ancora presente nella metodologia LCA. Pur essendo state proposte alcune categorie di impatto che valutassero questi aspetti (Meijer *et al.*, 2005; Meijer *et al.*, 2006) tali proposte non sono state ancora incluse in metodi riconosciuti e applicati a larga

scala. In realtà, la tendenza prevista per l'inclusione di questi aspetti in LCIA è che l'esposizione indoor e professionale non sarà una categoria d'impatto distinta ma un compartimento della tossicità umana, come ad esempio un'inclusione del modello USE-tox (Zamagni *et al.*, 2008).

Comunque i miglioramenti portati dall'utilizzo del DMC sono rafforzati dalla tossicità intrinseca del solvente, in quanto questa è minore rispetto agli alogenati ed è stata provata da test di laboratorio e riconosciuta a livello legislativo.

Un'altra analisi potrebbe essere fatta sulle tecnologie assunte all'interno degli scenari, in particolare per la pervaporation che risulta essere un processo relativamente impattante. Inizialmente in questo studio si era ipotizzato un processo di distillazione per separare la soluzione DMC/etanolo che si forma negli scenari 3 e 4 ma si otteneva una miscela azeotropica che non poteva essere riciclata. Per questo motivo si è deciso di passare a un processo di pervaporazione che permette una ottima separazione delle due sostanze a discapito di un elevato costo energetico. Questo pone un interrogativo su quale sia la tecnologia migliore da utilizzare su scala industriale che potrebbe essere affrontata con un'analisi di costi e benefici.



## 4. CONCLUSIONI

Questo lavoro di tesi nasce come supporto alle ricerche in corso del CIRI EA tese testare nuove modalità di estrazione del PHB dalla biomassa batterica, modalità che si concentrano sull'uso, come solvente di estrazione, del DMC (Samorì et al., 2014). In particolare questo lavoro ha due obiettivi principali: 1) effettuare una valutazione comparativa delle performance ambientali dei processi che impiegano DMC rispetto a quelle di processi che impiegano solventi alogenati; 2) valutare i potenziali impatti ambientali connessi alle quattro possibili vie di estrazione del PHB con DMC.

I risultati dell'analisi comparativa fra processi che utilizzano solventi alogenati e processi che utilizzano DMC mostrano che quest'ultimo è sempre preferibile rispetto agli alogenati. In generale, i miglioramenti portati dall'utilizzo del DMC sono collegati, fra l'altro, alla bassa tossicità intrinseca del solvente, che è minore rispetto a quella degli alogenati come è stato dimostrato da test di laboratorio e riconosciuto a livello legislativo internazionale.

Lo studio permette inoltre di mettere in luce i punti di forza e le criticità ambientali dei vari processi con DMC che sono stati analizzati. In primo luogo appare preferibile utilizzare come biomassa di partenza la biomassa secca, che pur aumentando gli impatti relativi alla fase di preparazione, riduce l'impatto totale evitando una parziale perdita di DMC. Per quanto riguarda la raccolta risulta preferibile rendere insolubile il PHB, con l'etanolo, raccogliendolo con un processo di centrifugazione. Queste due conclusioni risultano coerenti con il brevetto U. S. 4324907, utilizzato per il confronto, facendo ipotizzare che ci siano già stati studi precedenti che hanno valutato queste problematiche.

La metodologia del LCA non permette ancora di riassumere i risultati di uno studio in un unico risultato finale che possa indicare quale sia l'alternativa migliore in assoluto poiché le fasi di normalizzazione e ponderazione dei risultati, e quindi loro sintesi in un unico valore, non sono ancora standardizzate e quindi la metodologia non le rende obbligatorie. E' comunque evidente dall'osservazione del profilo ambientale degli scenari rispetto a tutte le categorie di impatto scelte che il quarto scenario DMC mostra performance migliori rispetto agli altri.

Lo studio ha dato anche la possibilità di mettere in evidenza alcune criticità ambientali dei nuovi processi proposti e conseguentemente indicare possibili vie di miglioramento. Dall'analisi LCA appare chiaro che l'utilizzo di una biomassa di partenza più ricca di quella utilizzata porterebbe a una riduzione degli impatti connessi allo smaltimento della

biomassa residua, e l'aumento del rapporto PHB/DMC indurrebbe un risparmio di risorse, tutto ciò si tradurrebbe in una riduzione dell'impatto ambientale del processo.

E' comunque importante ricordare che la modellazione di tutti gli scenari si basa sull'up scaling industriale di processi di laboratorio; quindi, nonostante esso possa essere considerato rigoroso e attendibile, si tratta comunque di una modellazione condotta facendo ipotesi e assunzioni che non è detto che saranno completamente confermate in un eventuale impianto commerciale/industriale.

Per quanto riguarda gli sviluppi futuri, sarebbe interessante poter passare ad un'analisi di un impianto pilota in modo da poter passare da dati di modellazione e bibliografici a dati sperimentali. Inoltre si potrebbero analizzare con dettaglio le tecnologie ipotizzate nei diversi scenari. Di particolare rilevanza appare la pervaporation che risulta essere un processo relativamente impattante ma che permette di ottenere una ottima separazione delle due sostanze a discapito di un elevato costo energetico. Questo pone un interrogativo su quale sia la tecnologia migliore da utilizzare su scala industriale che potrebbe essere affrontata con un'analisi di costi e benefici.

## **5. ALLEGATI**

Di seguito sono riportati i risultati dello studio per tutte categorie d'impatto proposte da ILCD (European Commission *et al.*, 2011), escluse quelle descritte nel capito

RISULTATI E DISCUSSIONI. Le categorie d'impatto consigliate dall'ILCD sono le seguenti (European Commission *et al.*, 2011):

- l'acidificazione (moli H<sup>+</sup> eq) (Figura 51);
- l'eutrofizzazione delle acque dolci, metodo ReCiPe (kg P eq) (Figura 52);
- l'eutrofizzazione marina, metodo ReCiPe (kg N eq) (Figura 53);
- l'eutrofizzazione terrestre (moli N eq) (Figura 54);
- le radiazioni ionizzanti, metodo ReCiPe (kg <sup>235</sup>U eq) (Figura 55);
- *Global Warming*, incluso il carbonio biogenico (kg CO<sub>2</sub> eq) (Figura 56);
- l'impovertimento dell'ozono stratosferico, metodo ReCiPe (kg CFC-11 eq) (Figura 57);
- l'emissione di particolato, metodo RiskPoll (kg PM<sub>2,5</sub> eq) (Figura 58);
- l'esaurimento di risorse fossili e minerali, metodo CML 2002 (kg Sb eq) (Figura 59);
- il consumo totale di acque dolci, comprese le acque piovane, metodo Swiss Ecoscarcity, (UBP) (Figura 60).

Per quanto riguarda gli scenari con solventi alogenati sono stati considerati i risultati del ridimensionamento descritti nel paragrafo: 2.4 L'analisi d'inventario.

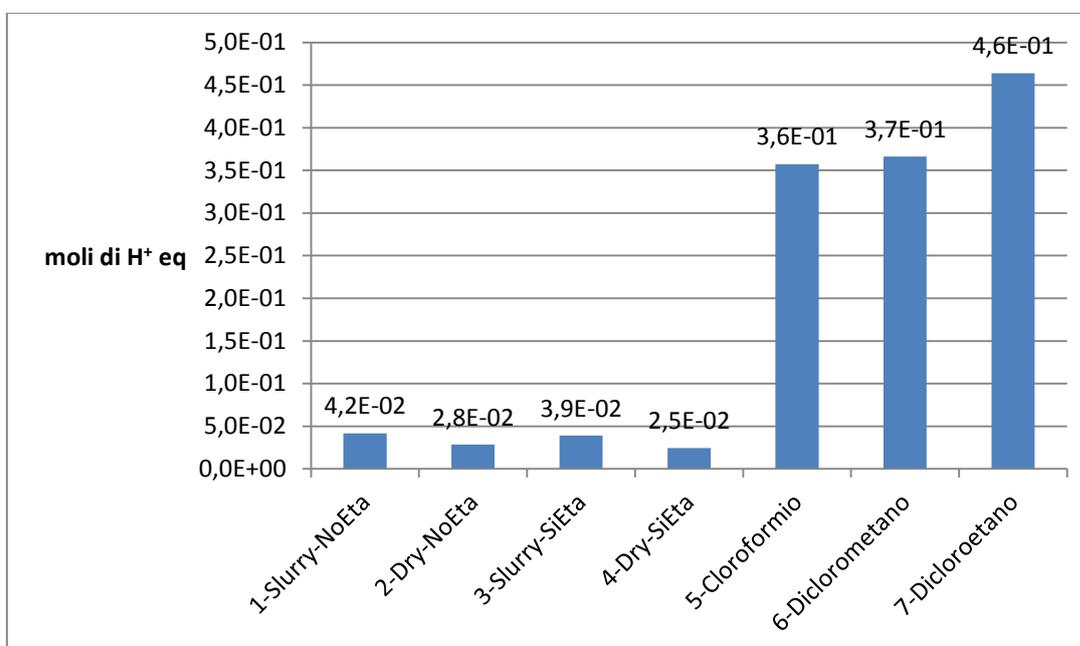


Figura 51 - Acidificazione: confronto tra i sette scenari analizzati (con il ridimensionamento degli scenari che utilizzano solventi alogenati)

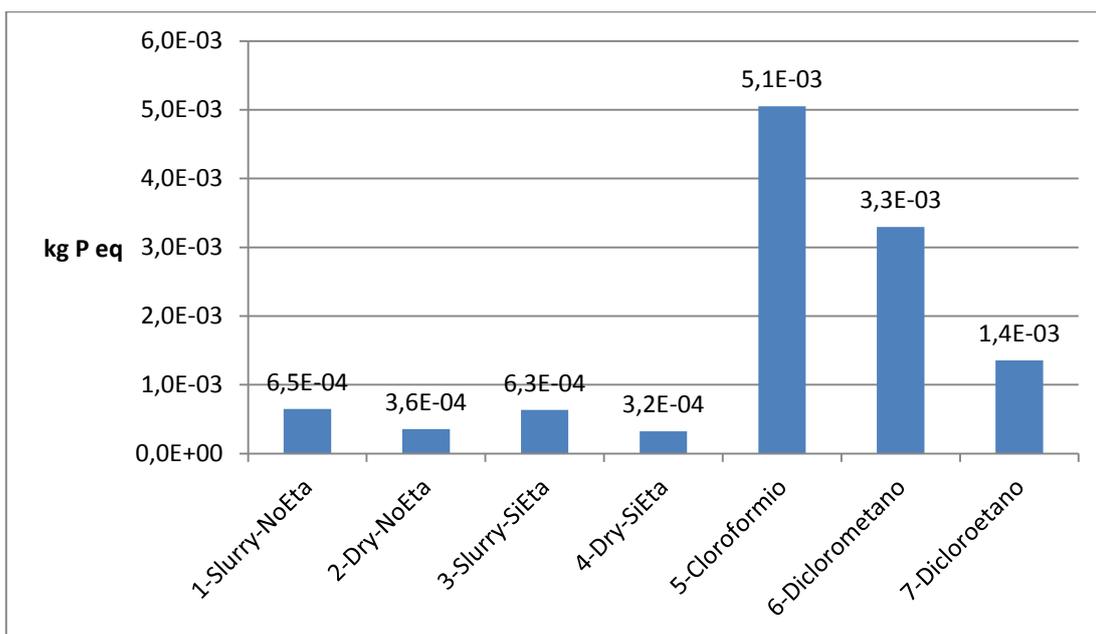


Figura 52 – Eutrofizzazione delle acque dolci: confronto tra i sette scenari analizzati (con il ridimensionamento degli scenari che utilizzano solventi alogenati)

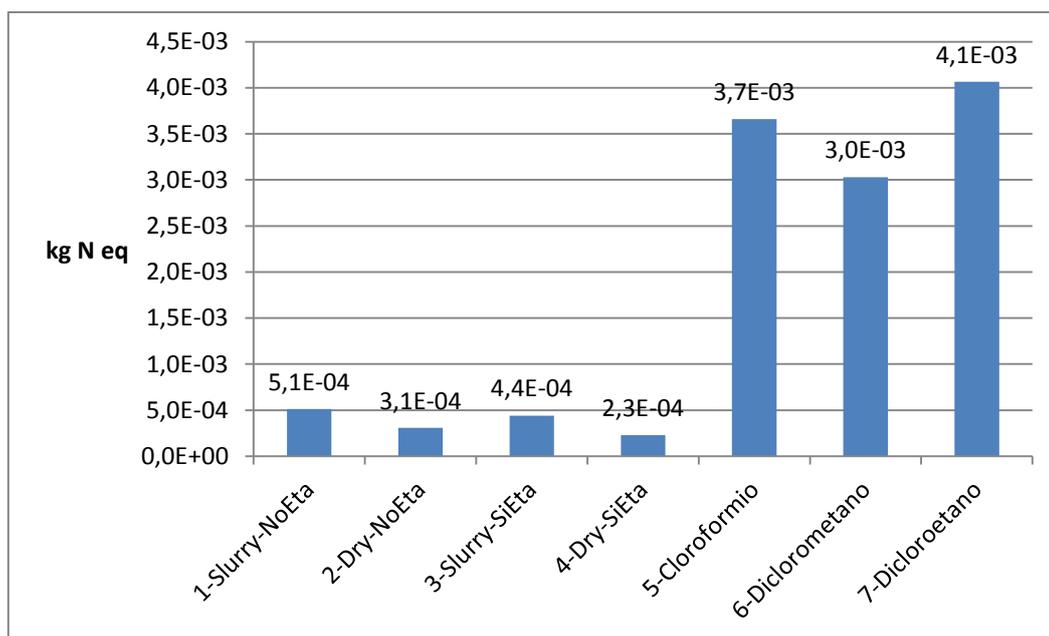
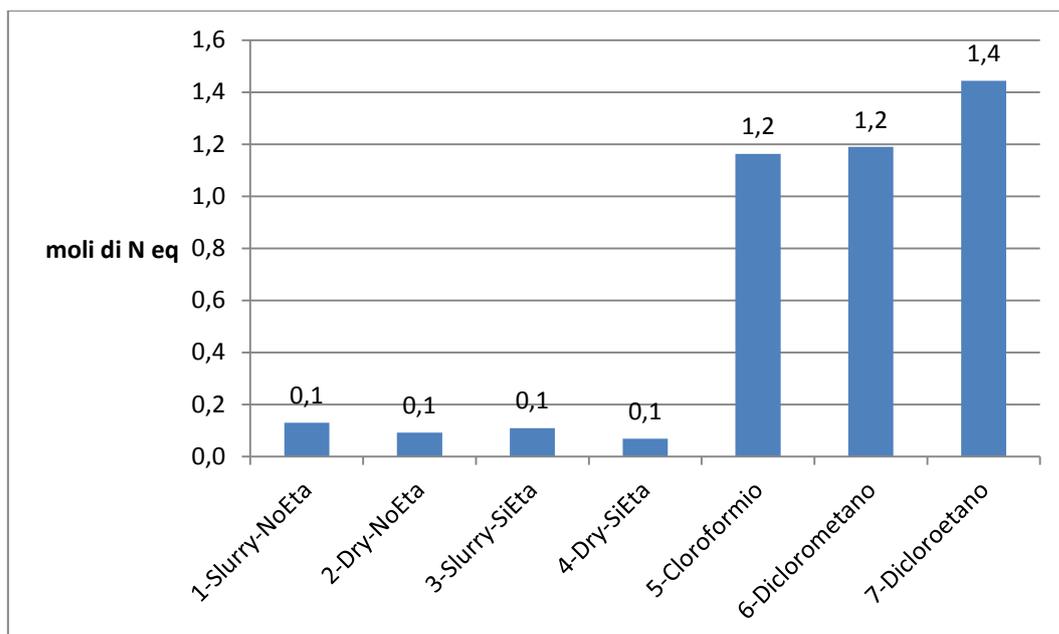
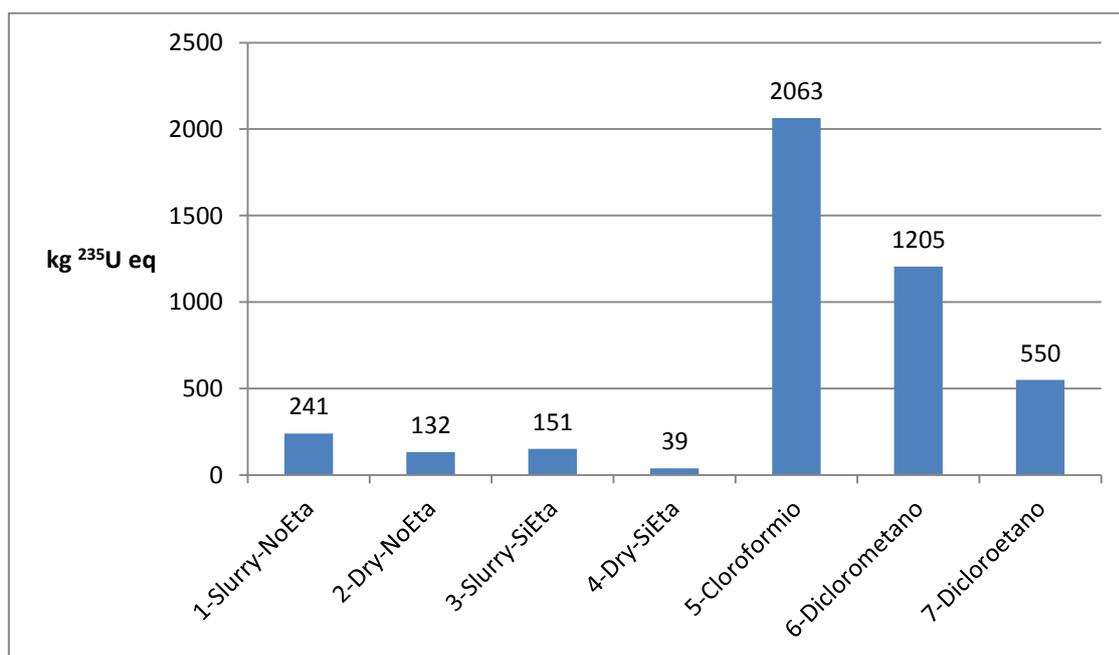


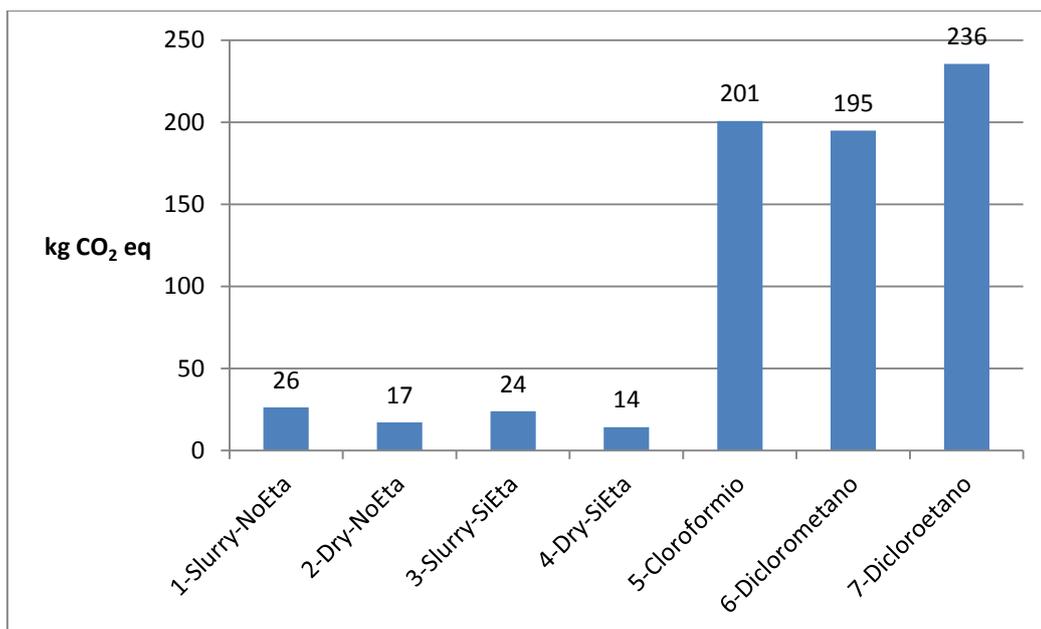
Figura 53 – Eutrofizzazione marina: confronto tra i sette scenari analizzati (con il ridimensionamento degli scenari che utilizzano solventi alogenati)



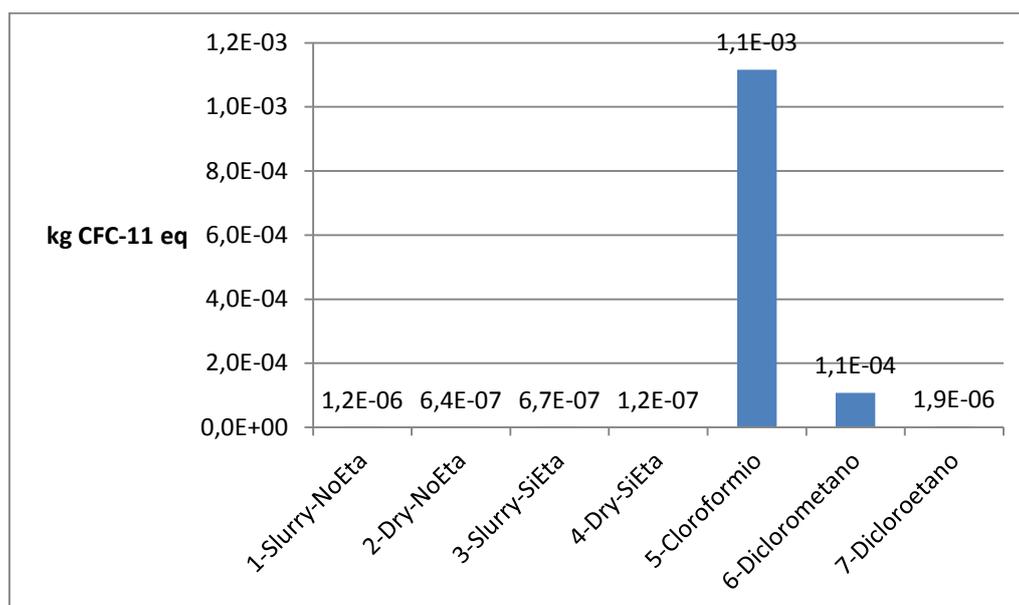
**Figura 54 – Eutrofizzazione terrestre: confronto tra i sette scenari analizzati (con il ridimensionamento degli scenari che utilizzano solventi alogenati)**



**Figura 55 – Radiazioni ionizzanti: confronto tra i sette scenari analizzati (con il ridimensionamento degli scenari che utilizzano solventi alogenati)**



**Figura 56 – Global Warming, incluso il carbonio biogenico: confronto tra i sette scenari analizzati (con il ridimensionamento degli scenari che utilizzano solventi alogenati)**



**Figura 57 – Impoverimento dell'ozono stratosferico: confronto tra i sette scenari analizzati (con il ridimensionamento degli scenari che utilizzano solventi alogenati)**

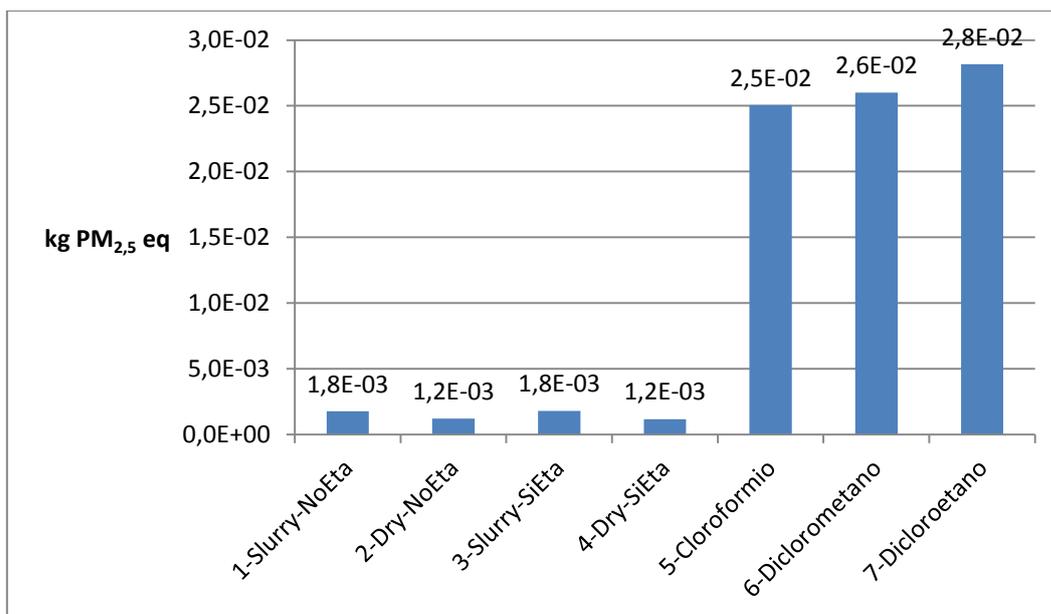


Figura 58 – Emissione di particolato: confronto tra i sette scenari analizzati (con il ridimensionamento degli scenari che utilizzano solventi alogenati)

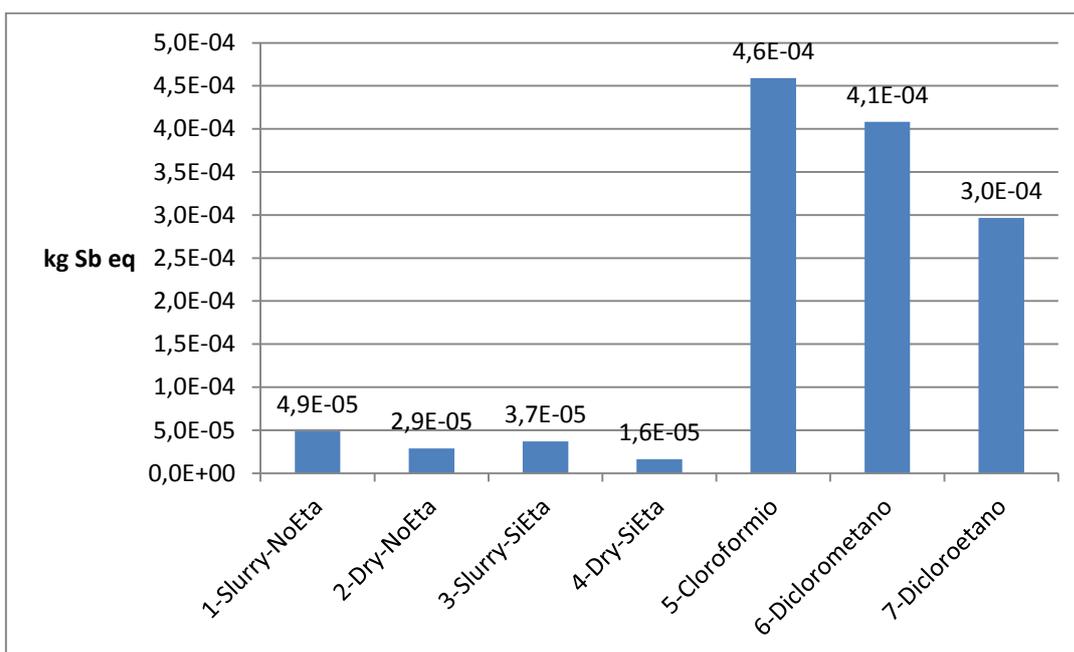
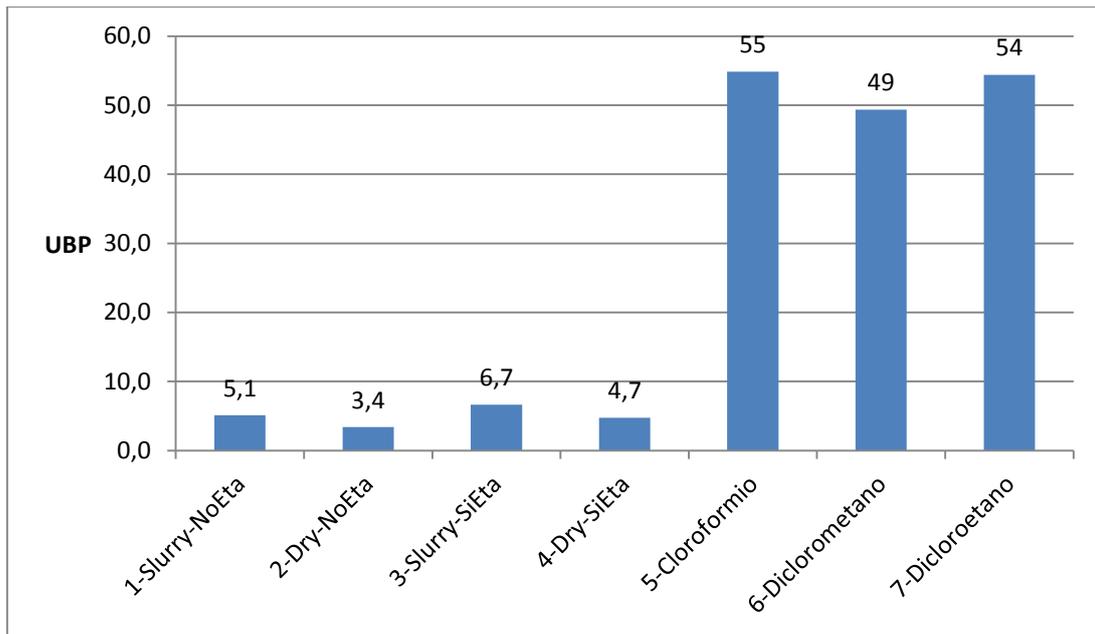


Figura 59 – Esaurimento di risorse fossili e minerali: confronto tra i sette scenari analizzati (con il ridimensionamento degli scenari che utilizzano solventi alogenati)



**Figura 60 - Consumo totale di acque dolci, incluso le acque piovane: confronto tra i sette scenari analizzati (con il ridimensionamento degli scenari che utilizzano solventi alogenati)**

## 6. BIBLIOGRAFIA

- Abe H., Doi Y. *Structural effects on enzymatic degradabilities for poly[(R)-3-hydroxybutyric acid] and its copolymers*. International Journal of Biological Macromolecules, 1999, 25, 185–192.
- Ahmed T., Marçal H., Lawless M., Wanandy N. S., Chiu A., and Foster L. J. R. *Polyhydroxybutyrate and its Copolymer with Polyhydroxyvalerate as Biomaterials: Influence on Progression of Stem Cell Cycle*. Biomacromolecules, 2010, 11, 2707–2715.
- Akiyama M., Tsuge T., Doi Y. *Environmental life cycle comparison of polyhydroxyalkanoates produced from renewable carbon resources by bacterial fermentation*. Polymer Degradation and Stability, 2003, 80, 183–194.
- Aptel P., Cuny J., Jozefowicz J., Neel J. *Liquid transport through membranes prepared by grafting of polar monomers onto poly (tetrafluoroethylene) films. I. Some fractionations of liquid mixtures by pervaporation*. Journal of Applied Polymer Science, 1972, 16 (5), 1061- 1076.
- Asenjo J.A., Suk J.S. *Microbial (PHB): conversion of methane into poly(hydroxybutyrate) growth and intracellular product accumulation in a type II methanotroph*. Journal of Fermentation Technology, 1986, 4, 271–178.
- Asrar J., Gruys K. J. *Biodegradable Polymer (Biopol®)*. Biopolymers, Polyesters I, Vol 3a. Wiley-VCH, 2001, 53–90.
- Avella M., Martuscelli E., Raimo M. *Review Properties of blends and composites based on poly(3-hydroxy)butyrate (PHB) and poly(3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate) (PHBV) copolymers*. Journal of materials science, 2000, 35, 523–545.
- Barnard G. N., Sanders J. K. M. *Observation of mobile poly( $\beta$ -hydroxybutyrate) in the storage granules of Methylobacterium AM1 by in vivo  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy*. FEBS Letters, 1988, 231, 16–18.
- Boopathy R. *Factors limiting bioremediation technologies*. Bioresource Technology, 2000, 74, 63–67.
- Brandl H., Gross R., Lenz R., Fuller R. *Plastics from bacteria and for bacteria: Poly( $\beta$ -hydroxyalkanoates) as natural, biocompatible, and biodegradable*

- polyesters*. *Advances in Biochemical and Engineering Biotechnology*, 1990, 41, 77–93.
- Bugnicourt E., Schmid M., Nerney O. M., Wildner J., Smykala L., Lazzeri A., Cinelli P. *Processing and validation of whey-protein-coated films and laminates at semi-industrial scale as novel recyclable food packaging materials with excellent barrier properties*. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013.
  - Bugnicourt E., Cinelli P., Lazzeri A., Alvarez V. *Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging*. *Express Polymer Letters*, 2014, 8 (11), 791–808.
  - Buscema. *LCA comparativa di differenti processi di sintesi del biodiesel*. Tesi di laurea specialistica in: Scienze per l’Ambiente e il Territorio, Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali, Università di Bologna, 2008.
  - Choi J., Lee S. Y. *Process analysis and economic evaluation for Poly(3-hydroxybutyrate) production by fermentation*. *Bioprocess Engineering*, 1997, 17, 335–342.
  - Choi J. S., Park W. H. *Effect of biodegradable plasticizers on thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate)*. *Polymer Testing*, 2004, 23, 455–60.
  - Cornibert J., Marchessault R. H. *Conformational isomorphism. A general  $2_1$  helical conformation for poly( $\beta$ -alkanoates)*. *Macromolecules*, 1975, 8, 296–305.
  - Decreto legislativo 152/2006 – Norme in materia di ambiente.
  - Delledonne D., Rivetti F., Romano U. *Developments in the production and application of dimethylcarbonate*. *Applied Catalysis, A*, 2001, 221, 241–251.
  - DICAM – Dipartimento di Ingegneria Civile Chimica Ambientali e dei Materiale, Università di Bologna.
  - Doi Y., Kitamura S., Abe H. *Microbial Synthesis and Characterization of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)*. *Macromolecules*, 1995, 28, 4822–4828.
  - El-Hadi A., Schnabel R., Straube E., Muller G., Henning S. *Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends*. *Polymer Testing*, 2002, 21, 665–74.

- EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2013. *Technical guidance to prepare national emission inventories*. EEA Technical report, 2013, 12.
- EMEP/EEA emission inventory guidebook 2013. *5.C.1.b.i, 5.C.1.b.ii, 5.C.1.b.iv Industrial waste incineration including hazardous waste and sewage sludge*.
- European Commission, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability. *Recommendations for Life Cycle Impact Assessment in the European context - based on existing environmental impact assessment models and factors*. ILCD handbook International Reference Life Cycle Data System, 2011.
- Freier T., Kunze C., Nischan C., Kramer S., Sternberg K., Sab M., Hopt U. T., Schmitz K. P. In vitro and in vivo degradation studies for development of a biodegradable patch based on poly(3-hydroxybutyrate). *Biomaterials*, 2002, 23, 2649–2657.
- Fukui T., Shiomi N., Doi Y. *Expression and characterization of (R)-specific enoyl coenzyme A hydratase involved in polyhydroxyalkanoate biosynthesis by Aeromonas caviae*. *Journal of Bacteriology*, 1998, 180 (3), 667–73.
- Geisler G., Hofstetter T. B.; Hungerbühler K. *Production of Fine and Speciality Chemicals: Procedure for the Estimation of LCIs*. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 2004, 9 (2), 101–113.
- Gogolewski S., Jovanovic M., Perren S.M., Hughes M.K. *The effect of melt-processing on the degradation of selected polyhydroxyacids: polylactides, polyhydroxybutyrate, and polyhydroxybutyrate-co-valerates*. *Polymer Degradation and Stability*, 1993, 40 (3), 313–22.
- Gorenflo V., Steinbüchel A., Marose S., Rieseberg M., Scheper T. *Quantification of bacterial polyhydroxyalkanoic acids by Nile red staining*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1999, 51, 765–772.
- Harding K. G., Dennis J. S., von Blottnitz H., Harrison S. T. L. *Environmental analysis of plastic production processes: Comparing petroleum-based polypropylene and polyethylene with biologically-based poly-β-hydroxybutyric acid using life cycle analysis*. *Journal of Biotechnology*, 2007, 130 57–66.
- Hischer R., Hellweg S., Capello C., Primas A. *Establishing Life Cycle Inventories of Chemicals Based on Differing Data Availability*. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 2005, 10 (1), 59–67.

- Holmes P. A. *Biologically produced (R)-3-hydroxyalkanoate polymers and copolymers*. Bassett, D. C. (ed) *Developments in crystalline polymers*. Vol 2. Elsevier, London, 1998, 1–65.
- Iwata T., Doi Y. *Morphology and enzymatic degradation of poly(L-lactic acid) single crystals*. *Macromolecules*, 1998, 31, 2461–2467.
- Jacquel N., Lo C. W., Wu H. S., Wei Y. H., Wang S. S. Solubility of Polyhydroxyalkanoates by Experiment and Thermodynamic Correlations. *AIChE Journal*, 2007, 53 (10), 2704 – 2714.
- Jacquel N., Lo C. W., Wei Y. H., Wu H. S., Wang S. S. *Isolation and purification of bacterial poly(3-hydroxyalkanoates)*. *Biochemical Engineering Journal*, 2008, 39, 15–27.
- Jendrossek D. *Microbial Degradation of Polyesters*. *Biopolyesters*, 2001, 293–325.
- Jiménez-González C., Kim S., Overcash M. R. *Methodology for Developing Gate-to-Gate Life Cycle Inventory Information*. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 2000, 5 (3), 153–159.
- Jin M. *Biodegradable plastic PHA and their application*. International conference on Green Materials and Green Olympics, Beijing, 2007.
- Johnstone B. *A throw away answer*. *Far Eastern Economic Review*, 1990, 147, 62–63.
- Kim B. S., Lee, S. C., Lee S. Y., Chang, H. N., Chang Y. K., Woo S. I. *Production of poly(3-hydroxybutyric acid, by fed-batch culture of *Alcaligenes eutrophus* with glucose concentration control*. *Biotechnology and Bioengineering*, 1994, 43, 892–898.
- Kim S. W., Kim P., Lee H. S., Kim J. H. *High production of poly-β-hydroxybutyrate (PHB) from *Methylobacterium organophilum* under potassium limitation*. *Biotechnology Letters*, 1996, 18, 25–30.
- Kim Y. B., Lenz R. W. *Polyesters from Microorganisms*. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, 2001, 71, 51–79.
- Koller M., Salerno A., Dias M., Reiterer A., Braunegg G. *Modern Biotechnological Polymer Synthesis: A Review*. *Food Technology and Biotechnology*, 2010, 48 (3), 255–269.

- Kusaka S., Iwata T., Doi Y. *Microbial synthesis and properties of ultra-high-molecular-weight poly[(R)-3-hydroxybutyrate]*. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 1998, 35 (2), 319–335.
- Laycock B., Halley P., Pratt S., Werker A., Lant P. *The chemomechanical properties of microbial polyhydroxyalkanoates*. Progress in Polymer Science, 2013, 38, 536–583.
- Le Meur S., Zinn M., Egli T., Thöny-Meyer L., Ren Q. *Production of medium-chain-length polyhydroxyalkanoates by sequential feeding of xylose and octanoic acid in engineered Pseudomonas putida KT2440*. BMC Biotechnology, 2012, 12, 53.
- Lee S. Y. *Bacterial Polyhydroxyalkanoates*. Biotechnology and Bioengineering, 1995, 49, 1-14.
- Lee S. Y. Plastic bacteria? Progress and prospects for polyhydroxyalkanoate production in bacteria. Tibtech, 1996, 14, 431-438.
- Lee S. Y., Choi J. I., Han K., Song J. Y. *Removal of Endotoxin during Purification of Poly(3-Hydroxybutyrate) from Gram-Negative Bacteria*. Applied and environmental microbiology, 1999, 65 (6), 2762–2764.
- Lee S. Y., Lee Y. *Metabolic Engineering of Escherichia coli for Production of Enantiomerically Pure (R)-(-)-Hydroxycarboxylic Acids*. Applied and Environmental Microbiology, 2003, 69, 3421–3426.
- Meijer A., Huijbregts M., Reijnders L. *Human Health Damages due to Indoor Sources of Organic Compounds and Radioactivity in Life Cycle Impact Assessment of Dwellings – Part 2: Damage Scores*. International Journal of Life Cycle Assessment, 2005, 10 (6), 383–392.
- Meijer A., Huijbregts M., Hertwich E. G., Reijnders L. *Including Human Health Damages due to Road Traffic in Life Cycle Assessment of Dwellings*. International Journal of Life Cycle Assessment, 11 (Special Issue 1), 2006, 64-71.
- Mergaert J., Swings J. *Biodiversity of microorganisms that degrade bacterial and synthetic polyesters*. Journal of Industrial Microbiology, 1996, 17, 463-469.
- Neel J. *Introduction to pervaporation*. Pervaporation membrane separation processes, Elsevier Amsterdam, 1991, 1–109.

- Nishida H., Tokiwa Y. *Distribution of poly( $\beta$ -hydroxybutyrate) and poly( $\epsilon$ -caprolactone) aerobic degrading microorganisms in different environments.* Journal of Environmental Polymer Degradation, 1993, 1 (3), 227–233.
- Ojumu T. V., Yu J., Solomon B. O. *Production of Polyhydroxyalkanoates, a bacterial biodegradable polymer.* African Journal of Biotechnology, 2004, 3 (1), 18–24.
- Page W. J., Knosp O. *Hyperproduction of poly-b-hydroxybutyrate during exponential growth of Azotobacter vinelandii UWD.* Applied and environmental microbiology, 1989, 55, 1334–1339.
- Perry R.H., Green D.W., Maloney J.O. *Perry's Chemical Engineers' Handbook., sixth ed.* McGraw-Hill, International edition, 1984.
- Peto R., Pike M. C., Bernstein L., Gold L. S., Ames B. N. *The TD<sub>50</sub>: A Proposed General Convention for the Numerical Description of the Carcinogenic Potency of Chemicals in Chronic-Exposure Animal Experiments.* Environmental Health Perspectives, 1984, 58, 1-8.
- Poirier Y., Nawrath C., Sommerville C. *Production of polyhydroxyalkanoates, a family of biodegradable plastics and elastomers, in bacteria and plants.* Biotechnology, 1995, 13, 142–150.
- Pranamuda H., Tokiwa Y., Tanaka H. *Poly lactide degradation by an Amycolatopsis sp.* Applied and Environmental Microbiology, 1997, 63, 1637-1640.
- Qiu Y. Z., Han J., Guo J. J., Chen G. Q. *Production of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) from gluconate and glucose by recombinant Aeromonas hydrophila and Pseudomonas putida.* Biotechnology Letters, 2005, 27, 1381–1386.
- Reddy C.S.K., Ghai R., Rashmi, Kalia V.C. *Polyhydroxyalkanoates: an overview.* Bioresource Technology, 2003, 87, 137–146.
- Repaske R., Repaske A. C. *Quantitative requirements for exponential growth of Alcaligenes eutrophus.* Applied and Environmental Microbiology, 1976, 32, 585–91.
- Samorì C., Basaglia M., Casella S., Favaro L., Galletti P., Giorgini L., Marchi D., Mazzocchetti L., Torri C., Tagliavini E. *Dimethyl carbonate and switchable anionic surfactants: two effective tools for the extraction of*

- polyhydroxyalkanoates from microbial biomass*. Green Chemistry, 2015, 17, 1047-1056.
- Savenkova L., Gercberga Z., Nikolaeva V., Dzene A., Bibers I., Kalnin M. *Mechanical properties and biodegradation characteristics of PHB-based films*. Process Biochemistry, 2000, 35, 573–579.
  - Scandola M., Ceccorulli G., Pizzoli M. *The physical aging of bacterial poly(D-3-hydroxybutyrate)*. Makromol Chem: Rapid Commun 1989, 10, 47–50.
  - Senior P. J., Wright L. F., Alderson B. *Extraction Process*. U.S. Patent 4324907, 1982.
  - Shen L., Haufe J., Patel M. K. *Product overview and market projection of emerging bio-based plastics*. European bioplastics, 2009.
  - Solaiman D. K. Y., Ashby R. D., Hotchkiss Jr. A. T., Foglia T. A. *Biosynthesis of medium-chain-length poly(hydroxyalkanoates) from soy molasses*. Biotechnology Letters, 2006, 28 (3), 157–162.
  - Srubar III W.V., Wright Z.C., Tsui A., Michel A.T., Billington S.L., Frank C.W. *Characterizing the effects of ambient aging on the mechanical and physical properties of two commercially available bacterial thermoplastics*. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97, 1922–1929.
  - Steele W. V., Chirico R. D., Knipmeyer S. E., Nguyen A. *Vapor Pressure, Heat Capacity, and Density along the Saturation Line, Measurements for Dimethyl Isophthalate, Dimethyl Carbonate, 1,3,5-Triethylbenzene, Pentafluorophenol, 4-tert-Butylcatechol, r-Methylstyrene, and N,N'-Bis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine*. Journal of Chemical and Engineering Data, 1997, 42, 1008–1020.
  - Sudesh K., Abe H., Doi Y. *Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters*. Progress in Polymer Science, 2000, 25, 1503–1555.
  - Suriyamongkol P., Weselake R., Narine S., Moloney M., Shah S. *Biotechnological approaches for the production of polyhydroxyalkanoates in microorganisms and plants - A review*. Biotechnology Advances, 2007, 25, 148–175.
  - Suyama T., Tokiwa Y., Oichanpagdee P., Kanagawa T., Kamagata Y. *Phylogenetic affiliation of soil bacteria that degrade aliphatic polyesters*

- available commercially as biodegradable plastics. Applied and Environmental Microbiology*, 1998, 64, 5008–5011.
- Tokiwa Y., Ando T., Suzuki T. *Degradation of polycaprolactone by a fungus. Journal of Fermentation Technology*, 1976, 54, 603-608.
  - Tokiwa Y., Suzuki T. *Purification of polyethylene adipate-degrading enzyme produced by Penicillium sp. strain 14-3. Agricultural and Biological Chemistry*, 1977a, 41 (2), 265–274.
  - Tokiwa Y., Suzuki T. *Hydrolysis of polyesters by lipases. Nature* 1977b, 270, 76–78.
  - Tokiwa Y., Suzuki T. *Hydrolysis of polyesters by Rhizopus delemar lipase. Agricultural and Biological Chemistry*, 1978, 42, 1071–1072.
  - Tokiwa Y., Suzuki T., Ando T. *Synthesis of copolyamide-esters and some aspects involved in their hydrolysis by lipase. Journal of Applied Polymer Science*, 1979, 24 (7), 1701–1711.
  - Tokiwa Y., Suzuki T. *Hydrolysis of copolyesters containing aromatic and aliphatic ester blocks by lipase. Journal of Applied Polymer Science*, 1981, 26 (2), 441–448.
  - Tokiwa Y., Iwamoto A., Koyama M., Kataoka N., Nishida H. *Biological recycling of plastics containing ester bonds. Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia*, 1992, 57, 273–279.
  - Tokiwa Y. Biodegradation of polycarbonates. In *Miscellaneous Biopolymers and Biodegradation of Polymers*; Matsumura S., Steinbuechel A., Eds.; WILEY-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, 2002; Volume 9, pp. 417-422.
  - Tokiwa Y., Ugwu C.U. *Biotechnological production of (R)-3-hydroxybutyric acid monomer. Journal of biotechnology*, 2007, 132, 264-272.
  - Tokiwa Y., Calabria B. P. *Biological production of functional chemicals from renewable resources. Canadian Journal of Chemistry*. 2008, 86 (6), 548-555.
  - Tokiwa Y., Calabria B. P., Ugwu C. U., Aiba S. *Biodegradability of Plastics. International Journal of Molecular Sciences*, 2009, 10, 3722–3742.
  - Tsuji H., Miyauchi S. *Poly (L-lactide): VI Effects of crystallinity on enzymatic hydrolysis of poly (L-lactide) without free amorphous region. Polymer degradation and stability*, 2001, 71 (3), 415-424.
  - UNI EN ISO 14040:2006.

- UNI EN ISO 14044:2006.
- Valera M. *Poliidrossialcanoati polimeri biodegradabili del futuro? (prima parte)*. *Chimica & Industria*, 2001, 1–7.
- Wang F., Lee S.J. *Poly(3-hydroxybutyrate) production with high productivity and high polymer content by a fed-batch culture of Alcaligenes latus under nitrogen limitation*. *Applied and Environmental Microbiology*, 1997, 63, 3703–3706.
- Yang X., Zhao K., Chen G. Q. *Effect of surface treatment on the biocompatibility of microbial polyhydroxyalkanoates*. *Biomaterials*, 2002, 23, 1391–1397.
- Yu J., Chen L. X. L. *Cost-Effective Recovery and Purification of Polyhydroxyalkanoates by Selective Dissolution of Cell Mass*. *Biotechnology progress*, 2006, 22, 547–553.
- Zamagni A., Buttol P., Porta P. L., Buonamici R., Masoni P., Guinée J., Heijungs R., Ekvall T., Bersani R., Bieńkowska A., Pretato U. *Critical review of the current research needs and limitations related to ISO-LCA practice*. ENEA Italian National Agency for New Technologies, Energy and the Environment, 2008, 1–124.
- Zhao K., Deng Y., Chen J. C., Chen G. Q. *Polyhydroxyalkanoate (PHA) scaffolds with good mechanical properties and biocompatibility*. *Biomaterials*, 2003, 24, 1041–1045.
- Zinn M., Witholt B., Egli T. *Occurrence, synthesis and medical application of bacterial polyhydroxyalkanoate*. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2001, 53, 5–21.



## 7. SITOGRAFIA

- <sup>[1]</sup>[http://ec.europa.eu/health/scientific\\_committees/opinions\\_layman/en/electromagnetic-fields/glossary/ghi/iarc-classification.htm](http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/opinions_layman/en/electromagnetic-fields/glossary/ghi/iarc-classification.htm)
- <sup>[2]</sup>[www.epa.gov/ttn/caaa/t1/fr\\_notices/vocexclusion\\_prop092507.pdf](http://www.epa.gov/ttn/caaa/t1/fr_notices/vocexclusion_prop092507.pdf)



## **8. RINGRAZIAMENTI**

Al termine di questo mio lavoro di tesi magistrale, ringrazio la Prof.ssa Serena Righi per la disponibilità dimostrata nell'affrontare ogni mia incertezza con piena competenza, professionalità e correttezza.

Inoltre ringrazio il Prof. Carlo Stramigioli e il Prof. Alessandro Tugnoli per il supporto tecnico fornitomi.

Ringrazio la Prof.ssa Paola Galletti e la Dott.ssa Chiara Samorì per le loro competenze messe a mia disposizione che mi hanno permesso di realizzare al meglio questo lavoro.

Ringrazio la mia famiglia per avermi dato la possibilità di poter conseguire questi cinque anni di studi e per il loro supporto che non mi hanno mai fatto mancare.

Ringrazio i miei amici Ferro, Il Bomber, Melo e Zanna per essere sempre stati presenti sia nei bei che nei brutti momenti.

Non potendoli citare tutti, ringrazio “la carica dei 101” e la squadra delle Faine per i momenti di svago e divertimento che mi regalano continuamente.

Ringrazio i miei colleghi per questi anni di studi, in particolare coloro che hanno condiviso con me questi ultimi mesi molto impegnativi.