

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

**Studio della sostenibilità ambientale ed energetica della filiera di valorizzazione
degli scarti frutticoli**



Relatori

Prof.ssa Tommasi Tonia

Ing. Demichelis Francesca

Candidato

Galletto Desirè

Indice

| | |
|---|----|
| Introduzione..... | 1 |
| 1 Life Cycle Assessment | 3 |
| 1.1 Ecoinvent | 5 |
| 2. Materiali e metodi | 9 |
| 2.1 L'arancia e la sua buccia..... | 9 |
| 2.2 Estrazione polifenoli | 9 |
| 2.2.1 Estrazione polifenoli con solventi eutettici..... | 10 |
| 2.2.2 Estrazione polifenoli con ultrasuoni | 11 |
| 2.2.3 Estrazione polifenoli con campo elettrico pulsato e successiva pressatura | 12 |
| 2.3 Estrazione pectina | 12 |
| 2.3.1 Estrazione pectina da OP tramite microonde..... | 13 |
| 2.4 Pirolisi | 13 |
| 2.4.1 Pirolisi di OP..... | 14 |
| 3. Analisi della sostenibilità del processo | 15 |
| 3.1 Definizione dell'obiettivo dello studio | 15 |
| 3.1.1 Scopo dello studio | 15 |
| 3.1.2 Confini del sistema..... | 15 |
| 3.1.3 Unità funzionale | 15 |
| 3.2 Inventario..... | 16 |
| 3.3 Life Cycle Impact Assessment..... | 27 |
| 3.4 Risultati ottenuti | 29 |
| 3.4.1 Risultati ottenuti con metodo Recipe..... | 29 |
| 3.4.2 Analisi di sensitività..... | 33 |
| 3.4.2.1 UF polifenoli | 33 |
| 3.4.2.2 UF biochar | 36 |
| 3.4.2.3 Confronto..... | 38 |
| 3.4. Risultati ottenuti con metodologia CED..... | 46 |
| 3.5 Contributi degli impatti | 49 |
| 3.5.1 UF biomassa | 49 |
| 3.5.2 UF polifenoli..... | 64 |
| 3.5.3 UF biochar..... | 70 |
| 4. Analisi economica del processo..... | 77 |
| 4.1 Teoria analisi economica | 77 |
| 4.1.1 CAPEX..... | 77 |
| 4.1.2 Opex..... | 78 |

| | |
|----------------------------------|----|
| 4.1.3 Net Present Value..... | 80 |
| 4.1.4 Payback time | 80 |
| 4.1.5 Cumulative Cash Flow | 80 |
| 4.2 Risultati ottenuti | 81 |
| 4.2.1 CAPEX..... | 81 |
| 4.2.2 OPEX..... | 84 |
| 4.2.3 NPV..... | 88 |
| 4.2.4 PAYBACK TIME..... | 92 |
| 4.2.5 Cumulative cash flow | 94 |
| 4.2.6 Impatti dei costi | 95 |
| 5. Conclusione | 98 |
| Bibliografia e sitografia..... | 99 |

Introduzione

“Se la perdita e lo spreco di cibo fossero un Paese, sarebbero la terza fonte di emissioni di gas serra. Le stime suggeriscono che l'8-10% delle emissioni globali di gas serra sono associate al cibo che non viene consumato.”

UNEP FOOD WASTE INDEX REPORT 2022

Uno dei problemi più grandi della società odierna è la grande quantità di rifiuti che rappresenta una vera e propria minaccia per la salute dell'ambiente e delle persone, oltre che per l'economia dei Paesi.

La quantità di rifiuti prodotta a livello globale sta crescendo in linea alla crescita demografica della popolazione, secondo le stime dell'Organizzazione delle Nazioni Unite la popolazione mondiale raggiungerà i 9,7 miliardi di persone entro il 2050. Questo aspetto insieme all'aumento della produzione di beni di consumo impattano tantissimo sull'ambiente. Molti prodotti sono realizzati con materiali non biodegradabili che richiedono molti anni per decomporsi e causano danni all'ambiente. Inoltre, la produzione di beni di consumo ha portato a un aumento della quantità di imballaggi che non sono generalmente biodegradabili e si accumulano. Anche l'industria alimentare produce tanti rifiuti nelle varie fasi del processo, dall'agricoltura alla produzione e alla preparazione dei pasti domestici. In tutto il mondo, il problema dei rifiuti alimentari sta diventando sempre più grave, poiché ogni anno vengono gettati via milioni di tonnellate di cibo ancora commestibile. Secondo la FAO (Organizzazione delle Nazioni Unite per l'Alimentazione e l'Agricoltura), circa un terzo di tutti i cibi prodotti per il consumo umano viene sprecato o perso ogni anno, il che rappresenta un enorme spreco di risorse naturali. Nello specifico, l'Italia è uno dei maggiori produttori di agrumi al mondo, con una produzione annua di circa 4 milioni di tonnellate di agrumi, specialmente nel Sud della penisola e per questo motivo produce elevatissime tonnellate di bucce e polpa che devono essere smaltiti.

In molti paesi, la gestione dei rifiuti viene ancora considerata un problema secondario e molte persone non si rendono conto dell'impatto che i loro comportamenti possano avere sull'ambiente. Inoltre, la mancanza di infrastrutture adeguate alla gestione di quest'ultimi, come discariche e impianti di riciclaggio, rende difficile affrontare il problema in modo efficace. Oltretutto, la società odierna è incentrata sull'idea del consumo e dell'accumulo di beni materiali e spesso si tende a considerare i prodotti come usa e getta, senza preoccuparsi delle conseguenze a lungo termine per l'ambiente. Organizzare lo smaltimento richiede risorse finanziarie significative e molte nazioni non sono in grado di gestire adeguatamente i propri rifiuti.

Per affrontare il problema è necessario adottare una serie di soluzioni a livello individuale, comunitario e governativo. Le possibili soluzioni sono:

1. L'educazione ambientale, fondamentale per sensibilizzare le persone sull'impatto dei loro comportamenti e promuovere comportamenti sostenibili;
2. Promuovere l'utilizzo di prodotti sostenibili e biodegradabili;
3. Ridurre la produzione di rifiuti a monte, promuovendo la sostenibilità a livello industriale;
4. Promuovere l'economia circolare, che prevede il riutilizzo e il riciclo dei materiali per ridurre la quantità di rifiuti prodotti.

Oggi la sfida è quella di far comprendere il pericolo a cui si va incontro se non si seguono le tecniche proposte al fine di avere una società a minor impatto ambientale, economico e sociale.

1 Life Cycle Assessment

L'Agenda 2030 per lo sviluppo sostenibile, adottata nel 2015 da tutti gli Stati membri delle Nazioni Unite, è un piano di azione per le persone e per il pianeta atto a garantire agli uomini la possibilità di vivere la propria vita in un pianeta che li tuteli. Sicuramente una sfida non semplice ma che bisogna intraprendere con passi coraggiosi, per fare in modo che tutti i Paesi si muovano verso la sostenibilità. Definire quest'ultima non è facile perché è un concetto dinamico, ma comprendere che la Terra è finita e che non dobbiamo modificare le sue proprietà in modo da garantire alle popolazioni future di fare lo stesso che facciamo noi oggi, è sicuramente un buon punto di partenza. I 17 Obiettivi dell'Agenda definiscono un nuovo modello di società, secondo criteri di maggior responsabilità in termini sociali, ambientali ed economici, come mostrato in Fig.1.1, finalizzati ad evitare il collasso dell'ecosistema terrestre; in questo disegno tutti possono fare la loro parte, dalle aziende ai consumatori finali.



Figura 1.1: Radici dello sviluppo sostenibile

Per questo motivo è possibile riconoscere la sostenibilità economica, la sostenibilità ambientale e la sostenibilità sociale, partendo dalla necessità della fattibilità tecnica. La sostenibilità ambientale vuole far comprendere che la Terra, in quanto finita, necessita la tutela delle sue risorse; purtroppo, ad oggi il modello di produzione si è principalmente basato su un principio di Economia Lineare (*take-make-dispose*) usando una gran quantità di risorse ed energia e producendo ingenti volumi di rifiuti.

La valida alternativa può essere rappresentata dall' Economia Circolare in Fig.1.2, dissociando la crescita economica dal consumo di risorse, ripensando i modelli di produzione e di consumo per ridurre gli sprechi e riutilizzare i materiali. In quest'ottica si vuole inizialmente cercare di evitare un rifiuto, se è impossibile allora è necessario ridurlo alla minima quantità possibile, quest'ultima può essere riusata come materia in un altro processo creando una sinergia, così

facendo si pensa a comprendere il fine vita del processo analizzando i *savings* del processo industriale in termini di materia, risorse ed energia risparmiate.



Figura 1. 2: Economia Circolare

Il valore di mercato di un atteggiamento etico è ormai innegabile, tanto che la sostenibilità è ormai vista come un elemento strategico in grado di innescare nuove dinamiche competitive e di giocare un ruolo cardine nella competizione. I vantaggi di cui gode un'impresa sostenibile sono molti iniziando dal consumatore che sarà sicuramente più invogliato ad usare un prodotto realizzato con alti standard ambientale, inoltre è anche possibile avere dei vantaggi economici grazie a finanziamenti statale.

Le radici dell'economia circolare sono il *Life Cycle Thinking* (LCT) e il *Life Cycle Assessment* (LCA). Il primo punta a quantificare con bilanci di materia ed energia l'intero processo, partendo dall'approvvigionamento delle materie prime ed energia fino alla descrizione dello scenario di fine vita di un rifiuto, evidenziandone i rischi, comprendendo se il processo è tecnicamente fattibile, ambientalmente sostenibile e socialmente accettato. Nella LCA, invece, vengono associati i confini e i rispettivi impatti con il fine di individuare i punti deboli e cercando di ottimizzarli passando da flussi di materia o energia ad impatti. Questo concetto si era già diffuso nel 1988 a Tokyo grazie all'*Industrial Metabolism*, che cercava di mettere in correlazione la biosfera e la tecnosfera dato che l'uomo perturba la natura ed è certo ci sarà una risposta da parte di quest'ultima.

La definizione di LCA della SETAC afferma che è un processo per valutare i costi ambientali associati con il prodotto, con il processo o con le attività tramite identificazione e quantificazione energetica o materiale considerando eventuali rilasci in ambienti, per valutarne gli impatti e implementare l'opportunità di ridurre gli effetti ambientali. Quindi è uno strumento oggettivo per analizzare e quantificare ambientalmente le conseguenze dei prodotti (servizi) durante il loro ciclo di vita, dalla l'estrazione di materie prime, attraverso produzione industriale compresa la fase di utilizzo e la fine vita o smaltimento avendo un approccio da "da culla-a-tomba".

In realtà è possibile condurre diverse analisi:

-*From cradle to cradle*: "dalla culla alla culla", in questo caso la fine vita coincide con un processo di riciclaggio. Secondo questa filosofia vi è un continuo ciclo di utilizzo e riutilizzo di materiali senza produzione di rifiuti.

-From cradle to grave: “dalla culla alla tomba”, comprende tutte le unità di processo dalla culla alla tomba, ossia dall’estrazione delle materie prime necessarie al processo produttivo fino allo smaltimento del prodotto e la fine vita.

-From cradle to gate: “dalla culla al cancello”, dalla fase di estrazione delle materie prime all’uscita dallo stabilimento.

-From gate to gate: “dal cancello al cancello”, analisi limitata alle fasi intermedie del ciclo vita, dall’ingresso all’uscita dello stabilimento.

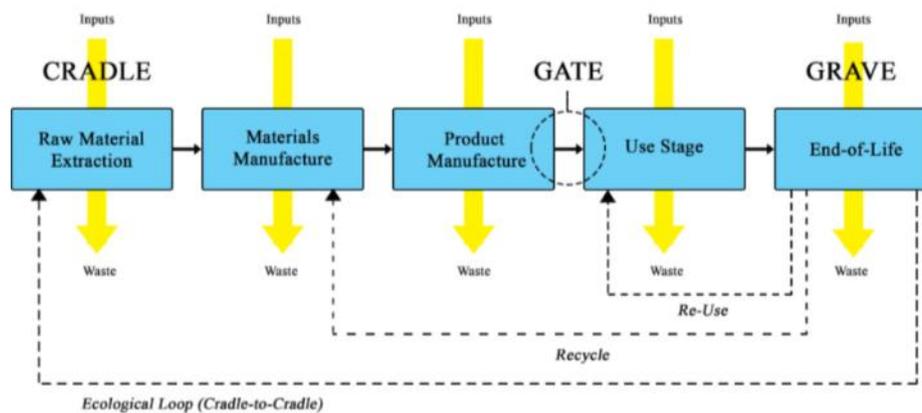


Figura 1.3: Possibili approcci LCA

Non è un metodo perfetto, ha anche dei limiti primo fra tutti per provare la sostenibilità ambientale questa deve essere combinata con gli studi economici e sociali (LCC e SLCA), necessita di un’analisi statistica per comprendere i dati che ovviamente devono essere ottenuti. Lo studio LCA risulta anche geo-localizzato e tempo riferito e questo pone notevoli limiti, uno studio può totalmente cambiare da anno in anno e dunque non ci fornisce una risposta assoluta ma è solamente un tool di supporto.

1.1 Ecoinvent

L’analisi quantitativa della Sostenibilità, e dunque dell’impatto, è possibile ottenerla tramite l’uso di diversi softwares, nello specifico in questa tesi si è usato *SimaPro 9.40* utilizzando il database *Ecoinvent* (2B SRL,2023). Grazie al database è possibile fare la valutazione del ciclo di vita analizzando e monitorando le prestazioni ambientali di prodotti e servizi. Possiamo facilmente modellare e analizzare cicli di vita complessi in modo sistematico e trasparente, seguendo le raccomandazioni della norma ISO 14040.

Questo studio si compone di quattro fasi:

- Definizione di Goal, Scope e unità funzionale (UF): normata dalla ISO 14041 che ha come obiettivo l’identificazione delle condizioni al contorno, essendo un’analisi geolocalizzata e tempo riferita. La UF è un riferimento parametrico a cui attribuire i risultati di LCA, la scelta può essere arbitraria ma deve essere consistente con gli obiettivi dello studio e con la funzione del prodotto;
- Definizione dell’inventario: normata dalla ISO 14042 che costa di ricerche bibliografiche o informazioni ricavate da analisi diretta su alcune aziende. Lo scopo è di riuscire a quantificare i flussi di materia e di energia entranti e uscenti da ogni fase del processo. Questa parte prevede anche la scelta di un metodo di allocazione per i coprodotti di ogni fase;

- Valutazione degli impatti in modo statistico: normata dalla ISO 14043;
- Valutazione di insieme e analisi di sensibilità; normata dalla ISO 14044



Figura 1.4: Le 4 fasi di LCA

Nella prima parte i dati usati possono essere: primari se ottenuti in loco, secondari se ricavati dalla letteratura o da database, inoltre si possono definire dati specifici o generici, i primi per materiali o processi effettivamente impiegati e dentro le condizioni di sistema, gli altri in sostituzione di quelli impiegati. I metodi per allocare i coprodotti sono tre: allocazione fisica, allocazione economica e *avoided-allocation* o espansione di sistema. Nella prima si ripartisce l'impatto in funzione del peso percentuale in massa del prodotto e co-prodotto, nella seconda al prodotto che ha un valore di vendita maggiore anche se quest'ultimo è molto variabile, mentre nella terza si considera il coprodotto come materia prima di un altro impianto, cercando di realizzare una sinergia con altri processi. I vantaggi dell'allocazione e del metodo di espansione di sistema sono riportanti nella Tab 1.1 seguente.

| Allocazione | Espansione di sistema |
|---|--|
| Consistente | Crescita della scala di analisi |
| Preservare il <i>double counting</i> | Le stesse attività possono essere considerate in scenari diversi con carichi diversi |
| Attività con impatti più alti dovrebbero ricevere un carico di inventario | |

Tabella 1.1: Vantaggi allocazione vs espansione di sistema

SimaPro 9.40.3 è il software usato, i flussi di materia ed energetica insieme ai metodi sono presenti sul database *Ecoinvent* e i flussi vengono analizzati tramite lo stesso database che permette anche di valutare l'impatto associato ai flussi, altri database possono essere il database Agri-footprint specifico del settore, il database Input Output dell'UE e danese Industry data 2.0. Secondo quello che riporta [Ecoinvent.org](https://ecoinvent.org), 2023 il database viene aggiornato ogni anno, l'ultimo aggiornamento rilasciato è *Ecoinvent v3.9.1*, il database è nato negli anni '90 per sviluppare dati coerenti e trasparenti per i dati dell'inventario del ciclo vita; nel 2003 è uscita la prima versione, da lì sono subito partiti i lavori per il rilascio della versione 2 nel 2007 e della 3 nel 2013. Da questa versione il database è aggiornato ogni anno, nell'ultima versione v3.9 sono riportati dati per un'ampia copertura geografica, includendo anche fattori di emissione ulteriormente aggiornati, integrando IPCC 2021 tra i metodi LCIA. La v3.9.1 include solo delle correzioni sui punteggi di alcuni indicatori di LCIA.

In *Ecoinvent* ci sono oltre 10000 datasets interconnessi, ognuno descrive in processo in modo diverso. I due modelli usati da questo database sono:

- **allocazione al punto di sostituzione** (*APOS*) o *cut-off*, si basa sull'approccio che la produzione primaria di materiali è sempre allocata all'utilizzatore. Se un materiale viene riciclato, il produttore primario non riceve alcun credito per la fornitura di materiali riciclabili. Ne consegue che i materiali riciclabili sono disponibili gratuitamente ai processi di riciclaggio e i materiali secondari (riciclati) sopportano solo gli impatti dei processi di riciclaggio. I flussi sono allocati rispetto al loro "valore reale", che è il ricavo economico corretto dalle fluttuazioni del mercato
- **allocazione consequenziale**, offre un'alternativa all'approccio allocativo. Entrambi, sia il database allocativo che quello consequenziale, sono disponibili in *Ecoinvent* utilizzando processi di unità e di sistema. I processi unitari contengono collegamenti ad altri processi dai quali è possibile calcolare i flussi di inventario mediante *Ecoinvent*. I processi di sistema contengono i flussi di inventario già calcolati e non contengono collegamenti ad altri processi.

Il software offre la possibilità di scegliere fra differenti metodi l'analisi desiderata, con il metodo *European* tramite *ILCD Midpoint ++ 2011*, con il metodo *Global* tramite *ReCiPe 2016* o altre metodiche come *Cumulative Energy Demand (CED)*. In questa fase, bisogna definire l'*impact category* in base al tipo di flusso analizzato scegliendo fra: *Global Warming*, *Ozone Depletion*, *Terrestrial acidification*, *Eutrophization*, *Photochemical Smog*. Ognuna di queste categorie ha un'unità di misura, rispettivamente: kg CO₂eq, kg CFCeq, kg NO₃eq, kg SOeq, kg NO₃eq, kg C₂H₄eq. Usando il fattore di caratterizzazione si associa il flusso all'impatto, ottenendo un valore di riferimento proprio di quella categoria di impatto, facendo così una caratterizzazione del processo, è possibile, ma non obbligatorio come le fasi precedenti, fare anche una normalizzazione per comprendere la categoria più impattante o anche dare un peso maggiore alla categoria più impattante.

Il metodo *ReCiPe 2016* offre la possibilità di fare un'analisi al midpoint per calcolare l'impatto o all'endpoint valutando il danno associato. Quando lo scopo è valutare il danno si individuano delle aree di protezione per ogni flusso, queste sono tre: risorse naturali, ambiente e salute umana, ognuna con il proprio indicatore. La salute umana è definita dal *DALY*, ovvero la misura del carico complessivo di una malattia espresso come la somma fra gli anni di vita vissuti con quella malattia e gli anni invece persi a causa di una morte precoce. Invece, il *Potentially disappeared fraction (PDF)* è l'indicatore dell'ambiente riportando il numero di specie persa durante un certo periodo e in una determinata area. Infine, le risorse naturali definite sono otto e si usa il *Marginal cost increase (MCI, US\$/kg²)* che rappresenta la crescita del costo della risorsa dovuta allo sfruttamento di quest'ultima.

Sia per la valutazione endpoint che per la midpoint, sono disponibili metodi diverse basati sulla teoria sociale (Douglas, 1982), nello specifico un diverso modo di vedere le interazioni fra natura e uomo:

- Individualista (I): basato sul breve termine (20-100 anni), tipi di impatti che sono indiscutibili considerando l'adattamento umano e quindi avendo fiducia nella tecnologia, la natura è considerata stabile e in grado di ritornare alla situazione iniziale di resistenza;
- Gerarchico (H): basato sul più comune principio politico, in cui la natura è considerata in equilibrio e l'uomo può agire tenendo in considerazione una possibile risposta da parte della terra (100y- infinito tempo);
- Egualitario (E): è la prospettiva più precauzionale, tenendo in considerazione il più lungo periodo (500 y - infinito tempo), tipi di impatti che non sono ancora

completamente visibile ma grazie a qualche indicazione sono presumibili, la natura è considerata fragile e instabile.

Per poter quantificare il pensiero circolare serve la sinergia tra uomo e natura per questo motivo bisogna comprendere che ogni individuo avrà il proprio ruolo e quindi entrare nell'ottica di un'analisi gerarchica.

2. Materiali e metodi

L'obiettivo del presente lavoro di tesi è individuare una soluzione tecnicamente fattibile e ambientalmente ed economicamente sostenibile allo scarto ortofrutticolo nello specifico alla buccia di arancia, nota come pastazzo, per estrarne componenti ad alto valore aggiunto come i polifenoli e la pectina, inoltre viene fatto un processo di pirolisi ottenendo e vedendo il biochar e trasformando in energia e elettricità il syngas. Per questo motivo si è provato a schematizzare un impianto formato da una fase di pretrattamento della biomassa, una fase di estrazione dei polifenoli e successivamente di estrazione della pectina per terminare con il pirolizzatore. I dati sono stati inizialmente analizzati da ricerche basate su esperienze di laboratorio e successivamente riproposti a livello industriale con un impianto pilota di 340 ton/anno.

2.1 L'arancia e la sua buccia

L'arancia è un frutto molto popolare e consumato in tutto il mondo, appartenente al genere *Citrus*. La rivista scientifica *Food Chemistry* afferma che l'arancia è una fonte importante di composti fenolici, che hanno proprietà antiossidanti e antinfiammatorie. Questi composti possono proteggere le cellule dall'aggressione dei radicali liberi e ridurre l'infiammazione a livello cellulare. La sua buccia contiene i polifenoli ma anche una notevole quantità di pectina (Ishtiaq A. et al.,2016).

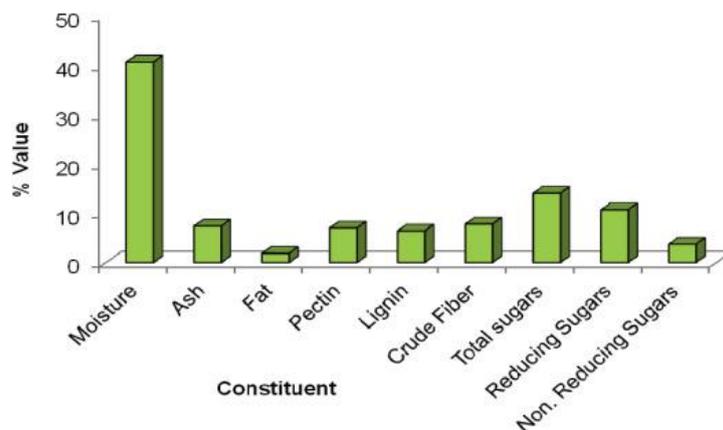


Figura 2.1: Composizione buccia di arancia (Ishtiaq A. et al., 2016)

La Sicilia è una delle principali regioni italiane per la produzione di arance, secondo i dati del Ministero delle Politiche Agricole Alimentari e Forestali italiani, nel 2020 la produzione siciliana è stata di circa 1,6 milioni di tonnellate, pari al 44% della produzione nazionale. Dovute alle tante lavorazioni alimentare fatte per ottenere dall'arancia il suo succo, ma anche con le arance consumate durante i pasti, si ha una produzione enorme di pastazzo in Sicilia di circa 340 ton/anno. Purtroppo, non esistono dati ufficiali sulla produzione del pastazzo in Sicilia ma alcune aziende riportano questo valore (Leo M., 2016).

2.2 Estrazione polifenoli

I polifenoli sono una classe di composti naturali caratterizzati dalla presenza di uno o più anelli aromatici con gruppi idrossilici (-OH) attaccati. La struttura chimica varia notevolmente a seconda della loro classe ma i gruppi fenolici conferiscono proprietà antiossidante e antinfiammatorie (D'Amico G.,2019). I polifenoli sono solitamente classificati in quattro categorie principali: flavonoidi (Bent H.,2002), acidi fenolici, stilbeni e lignina. Ognuna di

queste categorie comprende numerose sottocategorie, con differenti proprietà chimiche e biologiche.

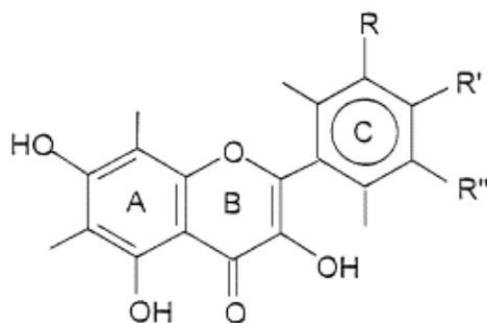


Figura 2.2: Flavonoidi (Bent H., 2002)

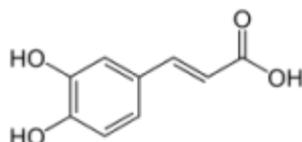


Figura 2.3: Acidi fenolici (PubChem,2023)

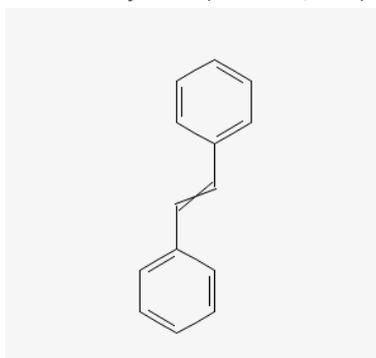


Figura 2.4: Stilbeni (PubChem,2023)

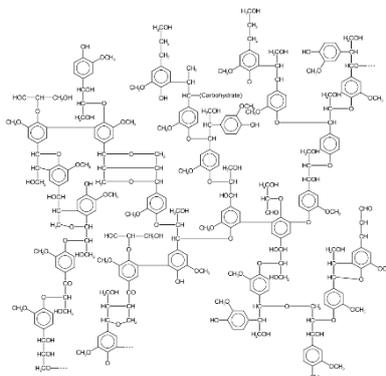


Figura 2.5: Lignina (PubChem,2023)

I metodi estrattivi per i polifenoli sono tanti come ad esempio quelli con solvente, con acqua, con solventi supercritici o per macerazione; nei metodi più innovativi si può fare un'estrazione assistita con ultrasuoni o campi elettrici pulsati. Questi ultimi risultano meno impattanti verso l'ambiente ecco perché in questo studio sono stati analizzati insieme al metodo con solventi eutettici.

2.2.1 Estrazione polifenoli con solventi eutettici

L'estrazione di composti polifenolici dalla buccia d'arancia (OP) tramite estrazione solido-liquido (SLE) con solventi eutettici profondi (DES) (Ozturk B. et al, 2018) è stata studiata come mezzo per sviluppare processi di separazione sostenibili per recuperare gli antiossidanti naturali

dalla biomassa. In particolare, il DES a base di cloruro di colina accoppiato a glicerolo e glicole etilenico sono stati valutati come potenziali estrattori. Successivamente, è stato valutato l'effetto di diversi parametri operativi (concentrazione del solvente, temperatura, tempo e rapporto solido/liquido). Sono stati ulteriormente valutati, per determinare le condizioni di estrazione ottimali, il contenuto fenolico totale (TPC) e di attività antiossidante basata sul metodo DPPH, come riporta Eq. 2.1.

$$DPHH(\%) = \frac{A_c - A_s}{A_c} \cdot 100 \quad (2.1)$$

A_c = assorbanza di controllo; A_s = assorbanza di OPE

Le condizioni ottimali sono DES 10 wt % di acqua, temperatura di 333.15 K, rapporto solido/liquido 1:10 e tempo di estrazione di 100 minuti. Nello specifico il DES a base di cloruro di colina ha fornito il più alto TPC 3.61 mg GAE/g OP (acido gallico equivalente per grammo di buccia d'arancia) e il potenziale antiossidante più elevato (30.6 µg/ml), dimostrandosi più selettivo nei confronti dei polifenoli target.

Il cloruro di colina ((Ch)Cl) è stato scelto come accettore di legami a idrogeno (HBA) per il suo basso costo, la bassa tossicità, la biodegradabilità e la biocompatibilità; nel frattempo, l'etilenglicole (EG) è stato scelto come donatore di legami a idrogeno (HBA) in quanto solvente rinnovabile.

Ozturk B. et al, 2018 riportano che in laboratorio inizialmente sono stati pesati 0.5 g di residui secchi di buccia d'arancia polverizzata e sono stati estratti con i solventi in rapporto 1:10 tra solido e liquido. I campioni sono stati estratti per 100 minuti alla temperatura di 313.15 K con una velocità di 2800 giri al minuto grazie ad un mixer. Per consentire la separazione di fase completa, le provette sono state centrifugate alla stessa temperatura per 10 min a 3000 rpm. I campioni estratti sono stati poi filtrati attraverso un filtro da 0.45 µm per rimuovere le impurità residue prima dell'analisi.

2.2.2 Estrazione polifenoli con ultrasuoni

Le condizioni di estrazione a ultrasuoni (Selahvarzi A. et al.,2022) dei composti fenolici dalla OP sono state ottimizzate utilizzando il *response surface design*. Le condizioni ottimali per questa estrazione sono state ottenute con un tempo di estrazione di 40 minuti, una temperatura di estrazione di 70°C e un rapporto solido/solvente di 1:40 g/mL. Il contenuto totale fenolico (TPC) e l'attività antiossidante (DPPH) per l'OP, in condizioni di estrazione ottimali, sono stati 1,86 mg GAE/g e 54.27%.

Nello specifico in laboratorio si simula usando una provetta di plastica da centrifuga con la scorza d'arancia mescolata con un solvente di etanolo e acqua (rapporto di 1:1 v/v) in rapporti diversi tra solvente e solido. Successivamente, le provette sono state trasferite nel bagno a ultrasuoni ed esposte alla potenza costante di 240 W e a diverse temperature di estrazione e tempi. Poi, le miscele sono state centrifugate per 10 minuti a 6000 rpm e il surnatante è stato raccolto. Il residuo è stato nuovamente centrifugato per 10 minuti e infine tutti i surnatanti raccolti sono stati mescolati e poi filtrati. Un evaporatore rotante ha poi concentrato gli estratti a ultrasuoni fino a quando la quantità massima di solvente è stata evaporata; infine, sono stati essiccati in un forno a 40°C. La resa di estrazione di OP in Eq. 2.2 è dell'11%.

$$resa = \frac{massa\ estratta\ di\ polifenoli\ [g]}{massa\ di\ OP\ [g]} \cdot 100 \quad (2.2)$$

2.2.3 Estrazione polifenoli con campo elettrico pulsato e successiva pressatura

È stata studiata l'influenza del trattamento con campo elettrico pulsato (PEF) sull'estrazione per pressatura dei polifenoli totali e dei flavonoidi dalla buccia d'arancia (Luengo E. et al.,2013). Un trattamento PEF di 5 kV/cm alle bucce ha aumentato la quantità di estratti da 100 g di bucce d'arancia da 1 a 3,1 mg/100g. Rispetto al campione non trattato, i trattamenti PEF di 1, 3, 5 e 7 kV/cm hanno aumentato l'attività antiossidante dell'estratto del 51% e del 94%. I risultati di questa indagine dimostrano il potenziale della PEF accoppiato alla pressatura dei polifenoli aumenta la capacità antiossidante, riduce i tempi di estrazione e non richiede l'uso di solventi organici rappresentando un'alternativa economica ed ecologica ai metodi di estrazione convenzionali che richiedono l'essiccazione del prodotto, l'uso di grandi quantità di solventi organici con un rapporto tra 1:20 a 1:40 L/mg e lunghi tempi di estrazione.

Nello studio (Luengo E. et al.,2013), su scale non industriale, si è usato l'apparecchiatura che genera impulsi a forma d'onda quadrata con un'ampiezza di 3 μs e una frequenza fino a 300 Hz. Trattamenti PEF da 5 a 50 impulsi di 3 μs (da 15 a 150 μs) sono stati impostati con un'intensità di campo elettrico compresa tra 1 e 7 kV/cm. L'energia specifica di questi trattamenti variava da 0.06 a 3.77 kJ/kg. È stata utilizzata una frequenza degli impulsi di 1 Hz. Gli esperimenti sono stati condotti utilizzando una pressa da laboratorio attivato da aria compressa. Dopo aver riempito la pressa con 40 g di bucce d'arancia non trattate o trattate con PEF, sono stati eseguiti cicli di pressatura di 5 minuti. Prima di ogni ciclo di pressatura, 4 ml di acqua distillata sono stati aggiunti alla purea di bucce d'arancia per lavare i composti intracellulari rilasciati dalle cellule, questa pressatura è stata eseguita 6 volte per 5 min.

2.3 Estrazione pectina

Altro componente ad alto valore aggiunto estraibile dalla OP è la pectina; infatti, le fonti più comuni di questa molecola sono i frutti, in particolare le mele, le pere, gli agrumi e i frutti di bosco. In queste piante si trova principalmente nella buccia e nella parte interna del frutto (Picot-Allan M. et al.,2022).

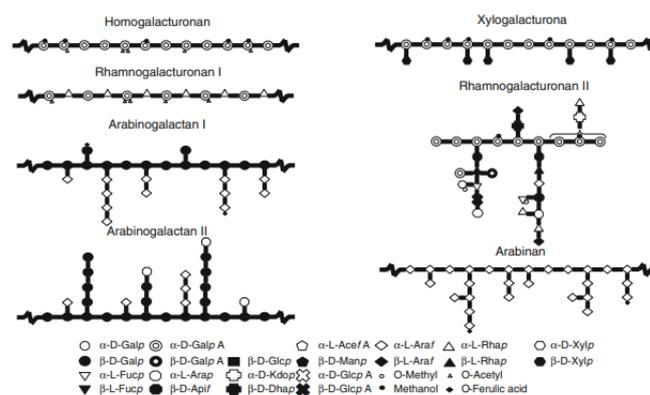


Figura 2.6: Rappresentazione schematica dell'elemento strutturale della pectina (Riaz M.N. et al.,2019)

La pectina è una sostanza polisaccaridica che si trova principalmente nelle pareti cellulari dei frutti e può essere composta da ben 17 diversi monosaccaridi contenenti più di 20 legami

diversi. È una fibra solubile in acqua che ha la capacità di gelificare e di addensare i liquidi. Viene spesso utilizzata nell'industria alimentare come additivo per migliorare la consistenza di marmellate, gelatine e succhi di frutta (Leclere L. et al.,2018).

2.3.1 Estrazione pectina da OP tramite microonde

La tecnica di estrazione assistita da microonde (Hosseini S. et al.,2016) è stata utilizzata per ottenere la pectina dalla buccia di arancia. L'obiettivo era studiare l'effetto del tempo di irradiazione, della potenza delle microonde e del pH sulla resa e sul grado di esterificazione (DE) della pectina. I risultati hanno mostrato che le condizioni ottimali per ottenere la più alta resa pari a 29.1% sono state ottenute con un pH di 1,50, una potenza delle microonde di 700 W e un tempo di irradiazione di 3 minuti. I valori di DE variano dall'1.7% al 37.5%, indicando che la pectina ottenuta era a basso contenuto di metossile. La misurazione della viscosità ha rivelato che le soluzioni di pectina a basse concentrazioni hanno mostrato un comportamento di flusso quasi newtoniano, mentre all'aumentare della concentrazione, il flusso pseudoplastico è diventato dominante (Li Q. et al.,2023).

La polvere di bucce essiccata è stata versata in una soluzione acquosa di HCl (Maran, J. P. et al.,2012) con rapporto liquido-solido (LSR) di 15 (v/w), regolata ai valori di pH desiderati e successivamente agitata. La soluzione è stata poi estratta con tre potenze di 300, 500 e 700 W. Dopo l'estrazione, la miscela è stata lasciata raffreddare a temperatura ambiente e centrifugata. La massa di pectina coagulata è stata lavata con etanolo 96% per rimuovere i monosaccaridi e i disaccaridi. La resa di estrazione della pectina è stata calcolata come segue in Eq.2.3.:

$$resa = \frac{\text{massa estratta di pectina [g]}}{\text{massa di OP [g]}} \cdot 100 \quad (2.3)$$

2.4 Pirolisi

La pirolisi è un processo che si basa sulla decomposizione termica della materia organica in assenza di aria, a temperature elevate e per tempi sufficientemente lunghi. Durante questo trattamento, la biomassa viene riscaldata ad una temperatura compresa tra 300°C e 1200°C, producendo tre prodotti principali: un gas combustibile (principalmente metano, idrogeno e monossido di carbonio), un liquido oleoso chiamato bio-olio e un solido carbonioso chiamato carbone attivo. Nello specifico la pirolisi lenta è caratterizzata da una temperatura che va dai 300 °C ai 600 °C, questo processo avviene in presenza limitata di ossigeno; nella pirolisi veloce si ha un riscaldamento da temperature di 500°C fino a 1200°C. La principale differenza tra la pirolisi lenta e quella veloce è la velocità di riscaldamento e la temperatura raggiunta durante il processo. (Bridgwater A. V.,2012)

Il bio-olio ottenuto dalla pirolisi può essere utilizzato come combustibile per riscaldamento e produzione di energia elettrica, mentre il carbone attivo può essere utilizzato come adsorbente per rimuovere contaminanti dalle acque e dai gas. Il gas combustibile prodotto dalla pirolisi può essere utilizzato direttamente come combustibile o come materia prima per la produzione di prodotti chimici come il metanolo e il gas di sintesi. La pirolisi è considerata una tecnologia promettente per la produzione di energia e prodotti chimici a partire da biomasse, poiché consente di convertire la materia organica in prodotti utili con un impatto ambientale ridotto rispetto ai combustibili fossili. (Williams P. T, 2013)

2.4.1 Pirolisi di OP

La valorizzazione energetica della OP (Aguiar L. et al.,2008) potrebbe essere interessante in aree in cui non è possibile farne un uso diverso. Al fine di studiare la fattibilità del recupero energetico, è stata studiata la pirolisi in un reattore a letto fisso. L'influenza della temperatura di pirolisi (300-600 °C) e delle dimensioni delle particelle ($d_p < 300 \mu\text{m}$ e $d_p > 800 \mu\text{m}$) è stata valutata sulla distribuzione del prodotto, sulla composizione del gas e sul potere calorifico del carbone di legna. Gas, carbone e acqua sono i principali prodotti ottenuti; il catrame rappresenta solo circa il 6 % in peso del residuo iniziale. La temperatura è risultata essere il parametro che esercita un'influenza più importante sui risultati rispetto alla dimensione delle particelle.

I profili di temperatura all'interno del campione sono stati monitorati posizionando le termocoppie in 8 diverse posizioni possibili. Una volta chiuso il reattore, si imposta un flusso di azoto di $13 \text{ cm}^3 \text{ NTP/s}$ (NTP: temperatura e pressione normali, 0 °C e 1 atm). Dopo 30 minuti di flusso di azoto, quando l'aria è eliminata dal reattore, inizia il riscaldamento del campione alla velocità di riscaldamento di 10 °C/min da 30 °C fino al raggiungimento della temperatura finale di pirolisi. La temperatura del reattore viene poi mantenuta costante per 90 minuti in modo che il processo di pirolisi sia completo. Il gas in uscita è condensato, il catrame è rimosso insieme al tar.

Le rispettive rese sono riportate nell'immagine seguente, scegliendo una temperatura di 300 °C come ottimale:

| Esperimento | T (°C) | $d_p(\mu\text{m})$ | Resa char (%) | Resa tar (%) | Resa acqua (%) |
|-------------|--------|--------------------|---------------|--------------|----------------|
| 1 | 300 | <300 | 35.85 | 6.40 | 29.75 |
| 2 | 300 | <300 | 35.13 | 6.70 | 31.60 |
| 3 | 300 | >800 | 36.83 | 5.23 | 31.27 |
| 4 | 300 | >800 | 35.75 | 7.08 | 28.30 |

Tabella 2.1: Rese dei prodotti di pirolisi (Aguiar L. et al.,2008)

3. Analisi della sostenibilità del processo

3.1 Definizione dell'obiettivo dello studio

3.1.1 Scopo dello studio

In questa tesi si è affrontato lo studio di LCA dello scarto della buccia di arancia, nello specifico quella prodotta in Sicilia durante un anno di lavoro, grazie al suo clima caldo e mediterraneo la regione offre condizioni ideali per la sua coltivazione, per fare questa valorizzazione si è utilizzato un processo rappresentato in Fig. 3.1.1 dove in viola sono i flussi di energia e in blu quelli di potenza:

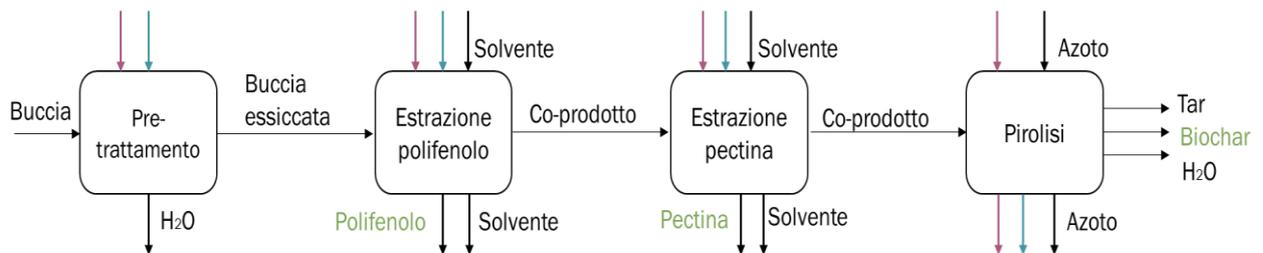


Figura 3.1.1: Schema a blocchi del processo

3.1.2 Confini del sistema

Le zone in cui la produzione di arance è altissima sono due: una nella parte orientale dell'isola, ovvero a Catania (CT), che vanta la produzione di 17000 ton/anno, seguita da Ribera, in provincia di Agrigento, con un totale di 7000 ton/anno di arance. Per questo motivo si è scelto di collocare l'impianto di valorizzazione nella provincia di Catania, in modo da avere un minore impatto ambientale già a partire dal trasporto su strada. Nello specifico si è ipotizzato una distanza media tra il luogo in cui è raccolto il pastazzo e l'impianto di 15 km per le arance catanesi, mentre un viaggio di 205 km per portarle da Ribera al capoluogo, come mostrato in Tab 3.1.1.

| | Distanza (km) | Contenuto (kg) | Consumo (Bridgestone Mobility Solutions B.V) (L _{DIESEL} /100km) |
|----------------------------|---------------|----------------|---|
| Camion Ribera-CT | 205 | 106000 | 165.62 |
| Camion zone limitrofe a CT | 15 | 234000 | 327.6 |

Tabella 3. 1.1: Caratteristiche trasportistiche

3.1.3 Unità funzionale

La biomassa entrante di buccia d'arancia è stata scelta come unità funzionale, ma per avere un'analisi compatta si è condotto lo studio di LCA utilizzando altre due unità funzionali ovvero i polifenoli e il biochar prodotto. Dato che l'impianto prevede una fase di estrazione di polifenoli, un'estrazione di pectina ed infine una pirolisi dello scarto rimanente. L'obiettivo è quello di trasformare il rifiuto in materia prima tendono alti i parametri ambientali del processo.

3.2 Inventario

Per ottenere i dati da inserire nell'inventario si sono usate le condizioni presentate nel Capitolo 2, partendo dai dati di laboratorio si è poi scalato per ottenere le portate dei solventi, il consumo energetico coerente con il feedstock e si sono utilizzate diverse schede tecniche per valutare i consumi elettrici.

Per quantificare i bilanci di massa e di energia sono stati usati i parametri riportati nella Tab 3.2.1.

| Materiale | Densità (kg/m ³) | Calore specifico (kJ/kg°C) | Calore latente (J/Kg) |
|-------------------|------------------------------|----------------------------|--|
| Buccia arancia | 200 (Vitale M. et al.,2021) | 2.5 (Zhou W. et al.,2008) | |
| Colina cloridrato | 1205 (OECD SIDS,2023) | | |
| Glicole etilenico | 1110 (Nextrend, 2023) | | |
| Acqua | 997 (Wikipedia,2023) | | 2272000(Wikipedia,2023) |
| Etanolo | 789 (PubChem,2023) | | 855000 (The Engineering Toolbox. Liquids,2003) |
| HCl | 1.63 (PubChem,2023) | 0.7 (Hera,2023) | |
| Azoto | 1.25(CONCAE,2023) | 1.04 (CONCAE,2023) | |

Tabella 3. 2.1: Proprietà materiali usati

Inizialmente si è modellato l'impianto per 340 ton/anno con pretrattamento, estrazione polifenoli, estrazione pectina e pirolisi. Si sono valutati i tre diversi metodi di estrazione dei polifenoli e gli impatti che generano sul processo complessivo, al fine di scegliere il migliore.

Pretrattamento

Prima di fare l'estrazione dei polifenoli è necessario fare un pretrattamento della biomassa nel caso in cui si usa il metodo DES e il metodo US. Questa fase costa di un evaporatore che permette la rimozione del 70% di acqua presente nella buccia e successiva macinazione. I bilanci energetici e massici di questa fase sono riportati in Tab.3.2.2 e Tab 3.2.3.

| <i>Bilancio in massa</i> | INLET (ton/anno) | OUTPUT (ton/anno) |
|--------------------------|------------------|-------------------|
| Buccia base umida | 340 | |
| Buccia base secca | | 240.04 |
| Acqua | | 99.960 |

Tabella 3. 2.2: Bilancio in massa pretrattamento

| <i>Consumi</i> | Potenza (kWh/anno) | Energia (GJ/anno) |
|---|--------------------|-------------------|
| Calore evaporazione | | 227.109 |
| Elettricità (Xinxiang Dongzhen Machinery Co., 2022) | 1848 | |

Tabella 3.2.3: Consumi pretrattamento

Estrazione polifenolo

Dopo aver fatto il pretrattamento si effettua l'estrazione dei polifenoli secondo i tre metodi elencati nel Capitolo 2, poiché il PEF non necessita di pretrattamento ma si vuole rendere l'analisi il più compatta possibile si è ipotizzato ricevesse in ingresso la stessa quantità degli altri due metodi ovvero 240.04 ton/anno ma in questo caso l'impatto associato a questa quantità sarà solamente quello del trasporto iniziale.

Metodo DES

L'uso dei solventi è la parte che più impatta a livello economico ed industriale, per questo motivo si è deciso di considerarne il recupero in modo tale da ridurre di molto i rifiuti prodotti. Nello specifico da ricerche (Atul D. et al.,2004) (Isci A. et al.,2022) si è potuto stimare un recupero del 99% per l'acqua, del 90% per il glicole etilenico e purtroppo solo del 70% per la colina di cloruro.

Oltretutto sul software non era presente l'ultimo solvente citato e si è dunque dovuta bilanciare la reazione presente in Fig 3.2 secondo i bilanci di Tab 3.2.4, con reagenti la trimetilammina, l'acido cloridrico e l'ossido di etilene:

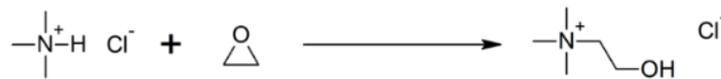


Figura 3.2.1: Reazione produzione colina di cloruro (Wikipedia,2023)

| | PM (kg/mol) | Moli | kg |
|-------------------|----------------|------|--------|
| Ossido di etilene | 0.04405 | 1 | 182515 |
| trimetilammina | 0.059112 | 1 | 244922 |
| HCl | 0.03646 | 1 | 151067 |
| Colina cloruro | 0.13962 | 1 | 578504 |

Tabella 3.2.4: Bilancio in massa per formazione della colina di cloruro

Le tabelle Tab. 3.2.5, Tab. 3.2.7, Tab. 3.2.9 riportano i flussi entranti ed uscenti, oltre che il consumo delle varie estrazioni Tab. 3.2.6, Tab. 3.2.8, Tab. 3.2.10.

Metodo DES

| Bilancio in massa | INLET (ton/anno) | OUTPUT (ton/anno) | RECUPERO (ton/anno) |
|--|------------------|-------------------|---------------------|
| Buccia base secca | 240.04 | | |
| Colina cloridrato | 578.50 | 173.55 | 404.95 |
| Glicole etilenico | 2131.55 | 213.15 | 1918.39 |
| Acqua | 271.00 | 2.71 | 268.29 |
| Polifenolo (Ozturk B. et al, 2018) | | 1.40 | |
| Coprodotta_DES (Ozturk B. et al, 2018) | | 238.63 | |

Tabella 3.2.5: Bilancio in massa metodo DES

| Consumo | Potenza (kWh/anno) |
|---|--------------------|
| Mixing (HMBV,2022) | 40320 |
| Centrifugazione (Dalian Reyes Import & Export Co.,Ltd,2022) | 2184 |
| Filtraggio (A.Foeth BV,2023) | 2956.8 |

Tabella 3.2.6: Consumo metodo DES

Metodo PEF+PRESSATURA

In questo caso il solvente è l'acqua, quindi, si può stimare una percentuale di recupero del 99%.

| <i>Bilancio in massa</i> | INLET (ton/anno) | OUTPUT (ton/anno) | RECUPERO (ton/anno) |
|--|------------------|-------------------|---------------------|
| Buccia base secca | 240.04 | | |
| Acqua | 143.87 | 1.43 | 142.44 |
| Polifenolo (Luengo E. et al.,2013) | | 0.083 | |
| Coprodotto_PEF (Luengo E. et al.,2013) | | 239.95 | |

Tabella 3.2.7: Bilancio in massa metodo PEF

| <i>Consumo</i> | Potenza (kWh/anno) | Energia (kJ/anno) |
|---|--------------------|-------------------|
| Campo elettrico (Luengo E. et al.,2013) | | 904950.8 |
| Pressatura (Zhongjifurun, 2023) | 17740.8 | |

Tabella 3.2.8: Bilancio in massa metodo PEF

Metodo US

In questo metodo si è usato un recupero di etanolo del 98.3% (Lee S.C. et al.,2022) mentre per l'acqua rimane lo stesso dei casi precedenti.

| <i>Bilancio in massa</i> | INLET (ton/anno) | OUTPUT (ton/anno) | RECUPERO (ton/anno) |
|---|------------------|-------------------|---------------------|
| Buccia base secca | 240.04 | | |
| Etanolo | 3793.51 | 64.48 | 3729.02 |
| Acqua | 4793.57 | 48.93 | 4745.07 |
| Polifenolo (Selahvarzi A. et al.,2022) | | 0.44 | |
| Coprodotto_US (Selahvarzi A. et al.,2022) | | 239.59 | |

Tabella 3.2.9: Bilancio in massa metodo US

| <i>Consumi</i> | Potenza (kWh/anno) | Energia (GJ/anno) |
|---|--------------------|-------------------|
| Calore evaporazione | | 8480.6 |
| Potenza costante US (Selahvarzi A. et al.,2022) | 429.81 | |
| Centrifughe (Dalian Reyes Import & Export Co.,Ltd.2022) | 4804.8 | |

Tabella 3.2. 10: Consumo metodo US

Il consumo energetico maggiore è in questa estrazione che prevede l'evaporazione finale del 60% dei solventi.

Una volta effettuata questa estrazione con uno dei tre metodi sopra elencati, si è proseguita per ogni metodo con l'estrazione della pectina e infine con la pirolisi al fine di riuscire a valorizzare a pieno il rifiuto inizialmente mandato.

Metodo MAE

Fortunatamente l'estrazione di pectina ha una resa maggiore come riportato nel Capitolo 2 ma nonostante l'uso delle microonde come riscaldamento iniziale a seguito della necessità di un raffreddamento si ha un elevato consumo energetico. In questo caso il solvente usato è l'acido cloridrico di cui è possibile un recupero del 80% (Duhayon V. et al.,1977) e l'etanolo con un recupero di 98.3% (Lee S.C. et al.,2022) grazie all'eutettico che forma con l'acqua.

Di seguito le tabelle a partire dai tre diversi scarti del metodo DES Tab.3.2.11, PEF Tab.3.2.12 e US Tab.3.2.13.

| <i>Bilancio in massa</i> | INLET (ton/anno) | OUTPUT (ton/anno) | RECUPERO (ton/anno) |
|--|------------------|-------------------|---------------------|
| Coprodotto DES | 238.63 | | |
| Etanolo | 2885.13 | 43.27 | 2841.85 |
| HCl | 5.83 | 1.16 | 4.66 |
| Pectina (Hosseini S. et al.,2016) | | 69.44 | |
| Coprodotto_pectina_DES (Hosseini S. et al.,2016) | | 169.19 | |

Tabella 3.2. 11: Bilancio in massa metodo MAE a partire dal coprodotto DES

| <i>Bilancio in massa</i> | INLET (ton/anno) | OUTPUT (ton/anno) | RECUPERO (ton/anno) |
|--|------------------|-------------------|---------------------|
| Coprodotto PEF | 239.95 | | |
| Etanolo | 2901.07 | 43.28 | 2843.05 |
| HCl | 5.86 | 1.17 | 4.69 |
| Pectina (Hosseini S. et al.,2016) | | 69.82 | |
| Coprodotto_pectina_PEF (Hosseini S. et al.,2016) | | 170.12 | |

Tabella 3 2.12: Bilancio in massa metodo MAE a partire dal coprodotto PEF

| <i>Bilancio in massa</i> | INLET (ton/anno) | OUTPUT (ton/anno) | RECUPERO (ton/anno) |
|---|------------------|-------------------|---------------------|
| Coprodotto US | 239. 59 | | |
| Etanolo | 2901.03 | 43.51 | 2857.51 |
| HCl | 5.68 | 1.13 | 4.54 |
| Pectina (Hosseini S. et al.,2016) | | 69.79 | |
| Coprodotto_pectina_US (Hosseini S. et al.,2016) | | 170.05 | |

Tabella 3.2.13: Bilancio in massa metodo MAE a partire dal coprodotto US

Dato che le portate sono molto simili i consumi energetici saranno sempre uguale come riportato dalla Tab.3.15.

| <i>Consumi</i> | Potenza (kWh/anno) | Energia (GJ/anno) |
|--|--------------------|-------------------|
| Riscaldamento MW (Hosseini S. et al.,2016) | 94.08 | |
| Centrifuga (Dalian Reyes Import & Export Co.,Ltd.2022) | 3696 | |
| Raffreddamento | | 39.25 |

Tabella 3. 2.14: Consumi metodo MAE

Visto che lo scopo dello studio è quello di minimizzare un rifiuto dal quale è possibile produrre ancora qualcosa, si manderà lo scarto dell'estrazione di pectina a pirolisi al fine di produrre e vendere Biochar ma anche usare il Syngas per produrre energia ed elettricità. Nella pirolisi non è usato un solvente ma semplicemente l'azoto gassoso al fine di riuscire a rimuovere l'aria dal reattore, dato che il processo deve essere senza ossigeno per avere una buona resa. L'azoto viene immesso nel reattore e poi espulso, riuscendo comunque a recuperarlo nella quasi totalità. Di seguito le tabelle con i bilanci in massa per i tre metodi analizzati Tab.3.2.15, Tab.3.2.17, Tab.3.2.19 e i consumi energetici in Tab.3.2.16, Tab.3.2.18, Tab.3.2.20.

| <i>Bilancio in massa</i> | INLET (ton/anno) | OUTPUT (ton/anno) | RECUPERO (ton/anno) |
|---------------------------------|---------------------|----------------------|------------------------|
| Coprodotto pectina DES | 169.19 | | |
| Azoto (Aguiar L. et al.,2008) | $216.87 \cdot 10^4$ | | $216.87 \cdot 10^4$ |
| Biochar (Aguiar L. et al.,2008) | | 62.31 | |
| Syngas (Aguiar L. et al.,2008) | | 45.14 | |
| Tar (Aguiar L. et al.,2008) | | 8.88 | |
| Acqua (Aguiar L. et al.,2008) | | 52.97 | |

Tabella 3.2. 15: Bilancio in massa pirolisi partendo da DES

| <i>Consumi</i> | Potenza (kWh/anno) | Energia (GJ/anno) |
|----------------|-----------------------|-------------------|
| Riscaldamento | | 114.20 |
| Raffreddamento | | 42.84 |

Tabella 3. 2.16: Consumo pirolisi DES

| <i>Bilancio in massa</i> | INLET (ton/anno) | OUTPUT (ton/anno) | RECUPERO (ton/anno) |
|---------------------------------|---------------------|----------------------|------------------------|
| Coprodotto pectina PEF | 170.12 | | |
| Azoto (Aguiar L. et al.,2008) | $218.07 \cdot 10^4$ | | $218.07 \cdot 10^4$ |
| Biochar (Aguiar L. et al.,2008) | | 62.658 | |
| Syngas (Aguiar L. et al.,2008) | | 45.390 | |
| Tar (Aguiar L. et al.,2008) | | 8.897 | |
| Acqua (Aguiar L. et al.,2008) | | 53.199 | |

Tabella 3.2.17: Bilancio in massa pirolisi metodo PEF

| <i>Consumi</i> | Potenza (kWh/anno) | Energia (GJ/anno) |
|----------------|-----------------------|-------------------|
| Riscaldamento | | 114.83 |
| Raffreddamento | | 43.07 |

Tabella 3.2.18: Consumi pirolisi metodo PEF

| <i>Bilancio in massa</i> | INLET (ton/anno) | OUTPUT (ton/anno) | RECUPERO (ton/anno) |
|--------------------------------|---------------------|----------------------|------------------------|
| Coprodotto pectina US | 170.126 | | |
| Azoto (Aguiar L. et al.,2008) | $218.07 \cdot 10^4$ | | $218.07 \cdot 10^4$ |
| Biochar(Aguiar L. et al.,2008) | | 62.65 | |
| Syngas (Aguiar L. et al.,2008) | | 45.38 | |

| | | | |
|-------------------------------|--|-------|--|
| Tar (Aguiar L. et al.,2008) | | 8.89 | |
| Acqua (Aguiar L. et al.,2008) | | 53.19 | |

Tabella 3.2.19: Bilancio in massa pirolisi metodo US

| Consumi | Potenza (kWh/anno) | Energia (GJ/anno) |
|----------------|--------------------|-------------------|
| Riscaldamento | | 114.83 |
| Raffreddamento | | 43.06 |

Tabella 3.2. 20: Consumi pirolisi metodo US

Così facendo è possibile recuperare dal syngas i valori riportati in Tab.3.2.21, ipotizzando le rese del 40% per l'elettricità e del 50% dell'energia:

| Metodo | Potenza (kWh) | Energia (GJ) |
|--------|---------------|--------------|
| DES | 74915.97 | 337.12 |
| PEF | 75329.79 | 338.98 |
| US | 75328.69 | 338.97 |

Tabella 3. 2.21: Recuperi energetici pirolisi

Tuttavia, per avere un'analisi compatta ed essere sicuri che al variare di alcuni parametri non cambi il risultato si sono fatte altre due analisi con altre due unità funzionali. Si sono scelti i polifenoli, nello specifico la quantità minima prodotta dai tre metodi estrattivi perché è limitante, quindi una quantità di 83.53 kg e il biochar con una quantità di 3710.582 kg. In questi due casi la biomassa entrante non era più costante ma una per ogni processo con il diverso metodo estrattivo di polifenoli, avendo quindi l'output si è calcolato il feed.

Di seguito i dati inseriti nel software per le vari fasi del processo con metodo DES e US dato che i polifenoli limitanti sono prodotti dal PEF quel processo rimane invariato.

Le tabelle con i bilanci in massa e i consumi per il metodo estrattivo DES sono Tab.3.2.22, Tab.3.2.23, Tab.3.2.26, Tab.3.2.27, Tab.3.2.28, Tab.3.2.31, Tab.3.2.33, Tab.3.2.35, Tab.3.2.36 per il metodo US invece si usano le Tab.3.2.24, Tab.3.2.25, Tab.3.2.29, Tab.3.2.30, Tab.3.2.32, Tab.3.2.34, Tab.3.2.37, Tab.3.2.38. Il confronto sul recupero energetico della pirolisi è presente in Tab.3.2.39.

-Pretrattamento

| Bilancio in massa | INLET (ton/anno) | OUTPUT (ton/anno) |
|-----------------------|------------------|-------------------|
| Buccia base umida DES | 17.878 | |
| Buccia base secca DES | | 14.303 |
| Acqua | | 3.575 |

Tabella 3.2. 22: Bilanci in massa pretrattamento UF polifenolo metodo DES

| Consumi DES | Potenza (kWh/anno) | Energia (GJ/anno) |
|---|--------------------|-------------------|
| Calore evaporazione | | 8.1241 |
| Elettricità (Xinxiang Dongzhen Machinery Co., 2022) | 1344 | |

Tabella 3.2.23: Consumi energetici pretrattamento UF polifenolo metodo DES

| Bilancio in massa | INLET (ton/anno) | OUTPUT (ton/anno) |
|-------------------|------------------|-------------------|
|-------------------|------------------|-------------------|

| | | |
|----------------------|--------|--------|
| Buccia base umida US | 56.125 | |
| Buccia base secca US | | 44.923 |
| Acqua | | 11.225 |

Tabella 3.2.24: Bilanci in massa pretrattamento UF polifenolo metodo US

| | | |
|---|--------------------|-------------------|
| <i>Consumi</i> | Potenza (kWh/anno) | Energia (GJ/anno) |
| Calore evaporazione | | 25.5032 |
| Elettricità (Xinxiang Dongzhen Machinery Co., 2022) | 1848 | |

Tabella 3.2.25: Consumi energetici pretrattamento UF polifenolo metodo US

-Estrazione DES

| | | | |
|-------------------|----------------|------|----------|
| | PM (kg/mol) | moli | kg |
| Ossido di etilene | 0.04405 | 1 | 10873.04 |
| trimetilammina | 0.059112 | 1 | 14590.86 |
| HCl | 0.03646 | 1 | 8999.57 |
| Colina cloridata | 0.13962 | 1 | 34463.49 |

Tabella 3.2. 26: Bilancio in massa formazione colina di cloruro UF polifenolo

| | | | |
|---|---------------------|----------------------|------------------------|
| <i>Bilancio in massa</i> | INLET (ton/anno) | OUTPUT (ton/anno) | RECUPERO (ton/anno) |
| Buccia base secca DES | 14.30 | | |
| Colina cloridrato | 34.463 | 10.338 | 24.124 |
| Glicole etilenico | 126.984 | 12.698 | 114.285 |
| Acqua | 16.144 | 0.161 | 15.982 |
| Polifenolo DES (Ozturk B. et al, 2018) | | 0.08353 | |
| Coprodotta DES (Ozturk B. et al, 2018) | | 14.216 | |

Tabella 3.2. 27: Bilancio in massa metodo DES con UF polifenolo

| | |
|--|-----------------------|
| <i>Consumo</i> | Potenza (kWh/anno) |
| Mixing(HMBV.2022) | 4032 |
| Centrifugazione (Dalian Reyes Import & Export Co.,Ltd,2022) | 655.2 |
| Filtraggio (A.Foeth BV,2023) | 2956.8 |

Tabella 3. 2.28: Consumo energetico DES con UF polifenolo

-Estrazione US

| | | | |
|--|---------------------|----------------------|------------------------|
| <i>Bilancio in massa</i> | INLET (ton/anno) | OUTPUT (ton/anno) | RECUPERO (ton/anno) |
| Buccia base secca US | 44.9 | | |
| Etanolo | 708.522 | 12.044 | 696.477 |
| Acqua | 895.306 | 8.953 | 886.352 |
| Polifenolo US (Selahvarzi A. et al.,2022) | | 0.08353 | |
| Coprodotta US (Selahvarzi A. et al.,2022) | | 44.816 | |

Tabella 3. 2.29: Bilancio in massa US con UF polifenolo

| <i>Consumi</i> | Potenza (kWh/anno) | Energia (GJ/anno) |
|---|--------------------|-------------------|
| Calore evaporazione | | 1583.952 |
| Potenza costante US (Selahvarzi A. et al.,2022) | 429.812 | |
| Centrifughe (Dalian Reyes Import & Export Co.,Ltd,2022) | 1747.2 | |

Tabella 3.2.30: Consumo US con UF polifenolo

-Estrazione pectina MAE

| <i>Bilancio in massa</i> | INLET (ton/anno) | OUTPUT (ton/anno) | RECUPERO (ton/anno) |
|--|------------------|-------------------|---------------------|
| Coprodotto DES | 14.216 | | |
| Etanolo | 171.798 | 2.413 | 169.384 |
| HCl | 0.347 | 0.0694 | 0.277 |
| Pectina (Hosseini S. et al.,2016) | | 4.135 | |
| Coprodotto_pectina_DES (Hosseini S. et al.,2016) | | 10.081 | |

Tabella 3. 3.31: Bilancio in massa MAE a partire da DES con UF polifenolo

| <i>Bilancio in massa</i> | INLET (ton/anno) | OUTPUT (ton/anno) | RECUPERO (ton/anno) |
|---|------------------|-------------------|---------------------|
| Coprodotto US | 44.816 | | |
| Etanolo | 541.825 | 7.585 | 534.239 |
| HCl | 1.095 | 0.219 | 0.876 |
| Pectina (Hosseini S. et al.,2016) | | 13.041 | |
| Coprodotto_pectina_US (Hosseini S. et al.,2016) | | 31.774 | |

Tabella 3.2 .32: Bilancio in massa MAE a partire da US con UF polifenolo

| <i>Consumo DES</i> | Potenza (kWh) | Energia (kJ) |
|--|---------------|--------------|
| Riscaldamento (Hosseini S. et al.,2016) | 94.08 | |
| Centrifugazione(Dalian Reyes Import & Export Co.,Ltd,2022) | 985 | |
| Raffreddamento | | 2324933.3 |

Tabella 3. 2. 33: Consumo MAE a partire da DES con UF polifenolo

| <i>Consumo US</i> | Potenza (kWh) | Energia (GJ) |
|---|---------------|--------------|
| Riscaldamento (Hosseini S. et al.,2016) | 94.08 | |
| Centrifugazione (Dalian Reyes Import & Export Co.,Ltd,2022) | 1008 | |
| Raffreddamento | | 7.33 |

Tabella 3.2.34: Consumo MAE a partire da US con UF polifenolo

-Pirolisi

| <i>Bilancio in massa</i> | INLET (ton/anno) | OUTPUT (ton/anno) | RECUPERO (ton/anno) |
|---------------------------------|---------------------|----------------------|------------------------|
| Coprodotto pectina DES | 10.074 | | |
| Azoto (Aguiar L. et al.,2008) | 2476.390 | | 2476.390 |
| Biochar (Aguiar L. et al.,2008) | | 3.710 | |
| Syngas (Aguiar L. et al.,2008) | | 2.687 | |
| Tar (Aguiar L. et al.,2008) | | 0.526 | |
| Acqua (Aguiar L. et al.,2008) | | 3.150 | |

Tabella 3.2.35: Bilancio in massa pirolisi da DES con UF polifenolo

| <i>Consumi DES</i> | Potenza (kWh/anno) | Energia (GJ/anno) |
|--------------------|-----------------------|-------------------|
| Riscaldamento | | 6.800 |
| Raffreddamento | | 2.552 |

Tabella 3. 2.36: Consumi pirolisi da DES con UF polifenolo

| <i>Bilancio in massa</i> | INLET (ton/anno) | OUTPUT (ton/anno) | RECUPERO (ton/anno) |
|---------------------------------|---------------------|----------------------|------------------------|
| Coprodotto pectina US | 31.774 | | |
| Azoto (Aguiar L. et al.,2008) | 5476.390 | | 5476.390 |
| Biochar (Aguiar L. et al.,2008) | | 11.702 | |
| Syngas (Aguiar L. et al.,2008) | | 8.477 | |
| Tar (Aguiar L. et al.,2008) | | 1.661 | |
| Acqua (Aguiar L. et al.,2008) | | 9.935 | |

Tabella 3.2. 37: Bilancio in massa pirolisi da US con UF polifenolo

| <i>Consumi</i> | Potenza (kWh/anno) | Energia (GJ/anno) |
|----------------|-----------------------|-------------------|
| Riscaldamento | | 21.4478 |
| Raffreddamento | | 8.045 |

Tabella 3.2.38: Consumi pirolisi da US con UF polifenolo

Recuperi

| Metodo | Potenza (kwh/anno) | Energia (GJ/anno) |
|--------|-----------------------|----------------------|
| DES | 4460.960747 | 20.074 |
| US | 140689.6585 | 63.311 |

Tabella 3.2.39: Recuperi pirolisi con UF polifenolo

Di seguito le tabelle con i bilanci in massa ed energetici dell'unità funzionale biochar per il metodo US (Tab.3.2.40, Tab.3.2.41, Tab.3.2.44, Tab.3.2.45, Tab.3.2.48) e PEF (Tab.3.2.42, Tab.3.2.43, Tab.3.2.46, Tab.3.2.47, Tab.3.2.49). Anche in questo caso, una volta fissati gli output si sono determinati gli input. In questo caso, dato che il biochar limitante è prodotto dall'impianto con estrazione DES si sono analizzati soltanto gli altri due metodi, che avranno gli stessi bilanci in massa e gli stessi consumi energetici nel processo di pirolisi come si può vedere da Tab.3.2.50, Tab.3.2.51, Tab.3.2.52.

| <i>Bilancio in massa</i> | INLET (ton/anno) | OUTPUT (ton/anno) |
|--------------------------|---------------------|-------------------|
| Buccia base umida US | 17.80 | |
| Buccia base secca US | | 14.243 |
| Acqua | | 3.56 |

Tabella 3.2. 40: Bilanci in massa pretrattamento UF biochar metodo US

| <i>Consumi</i> | Potenza (kWh/anno) | Energia (GJ/anno) |
|---|--------------------|-------------------|
| Calore evaporazione | | 8.090 |
| Elettricità (Xinxiang Dongzhen Machinery Co., 2022) | 1848 | |

Tabella 3. 2.40: Consumi pretrattamento UF biochar metodo US

-Estrazione PEF

| <i>Bilancio in massa</i> | INLET (ton/anno) | OUTPUT (ton/anno) | RECUPERO (ton/anno) |
|--|------------------|----------------------|------------------------|
| Buccia base secca | 14.221 | | |
| Acqua | 8.524 | 0.0852 | 8.438 |
| Polifenolo (Luengo E. et al.,2013) | | 0.004948 | |
| Coprodotto_PEF (Luengo E. et al.,2013) | | 14.216 | |

Tabella 3. 2.42: Bilancio in massa PEF con UF biochar

| <i>Consumo</i> | Potenza (kWh) | Energia (kJ/anno) |
|---|---------------|----------------------|
| Campo elettrico (Luengo E. et al.,2013) | | 53613.17 |
| Pressatura (Zhongjifurun, 2023) | 12096 | |

Tabella 3. 2.43: Consumo PEF con UF biochar

-Estrazione US

| <i>Bilancio in massa</i> | INLET (ton/anno) | OUTPUT (ton/anno) | RECUPERO (ton/anno) |
|---|---------------------|----------------------|------------------------|
| Buccia base secca US | 14.243 | | |
| Etanolo | 224.754 | 3.820. | 220.933 |
| Acqua | 284.005 | 2.840 | 281.164 |
| Polifenolo_US (Selahvarzi A. et al.,2022) | | 0.02649 | |
| Coprodotto_US (Selahvarzi A. et al.,2022) | | 14.216 | |

Tabella 3. 2.44: Bilancio in massa US con UF biochar

| <i>Consumi</i> | Potenza (kWh/anno) | Energia (kJ/anno) |
|---|--------------------|-------------------|
| Calore evaporazione | | 502455.26 |
| Potenza costante US (Selahvarzi A. et al.,2022) | 429.812 | |
| Centrifughe (Dalian Reyes Import & Export Co.,Ltd,2022) | 1310.4 | |

Tabella 3.2. 45: Consumo US con UF biochar

-Estrazione pectina MAE

| <i>Bilancio in massa</i> | INLET (ton/anno) | OUTPUT (ton/anno) | RECUPERO (ton/anno) |
|--|------------------|-------------------|---------------------|
| Coprodotto PEF | 14.216 | | |
| Etanolo | 171.798 | 2.405 | 169.392 |
| HCl | 0.347 | 0.069 | 0.277 |
| Pectina (Hosseini S. et al.,2016) | | 4.135 | |
| Coprodotto_pectina_PEF (Hosseini S. et al.,2016) | | 10.074 | |

Tabella 3. 2.46: Bilancio in massa MAE a partire da PEF con UF biochar

| <i>Bilancio in massa</i> | INLET (ton/anno) | OUTPUT (ton/anno) | RECUPERO (ton/anno) |
|---|------------------|-------------------|---------------------|
| Coprodotto US | 14.216 | | |
| Etanolo | 171.798 | 2.405 | 169.392 |
| HCl | 0.347 | 0.069 | 0.277 |
| Pectina (Hosseini S. et al.,2016) | | 4.135 | |
| Coprodotto_pectina_US (Hosseini S. et al.,2016) | | 10.074 | |

Tabella 3.2. 47: Bilancio in massa MAE a partire da US con UF biochar

| <i>Consumo PEF</i> | Potenza (kWh) | Energia (GJ) |
|---|---------------|--------------|
| Riscaldamento (Hosseini S. et al.,2016) | 94.08 | |
| Centrifugazione (Dalian Reyes Import & Export Co.,Ltd,2022) | 1008 | |
| Raffreddamento | | 2.324 |

Tabella 3. 2.48: Consumo MAE a partire da PEF con UF biochar

| <i>Consumo US</i> | Potenza (kWh) | Energia (GJ) |
|---|---------------|--------------|
| Riscaldamento (Hosseini S. et al.,2016) | 94.08 | |
| Centrifugazione (Dalian Reyes Import & Export Co.,Ltd,2022) | 1008 | |
| Raffreddamento | | 2.324 |

Tabella 3.2.49: Consumo MAE a partire da US con UF biochar

Pirolisi

Dato che la FU è il biochar i bilanci saranno uguali per i tre metodi di estrazioni di polifenolo scelto, ottenendo i flussi tabellati a seguire.

| <i>Bilancio in massa</i> | INLET (ton/anno) | OUTPUT (ton/anno) | RECUPERO (ton/anno) |
|---------------------------------|---------------------|----------------------|------------------------|
| Scarto pectina PEF/US | 10.074 | | |
| Azoto (Aguiar L. et al.,2008) | $247.63 \cdot 10^4$ | | $247.63 \cdot 10^4$ |
| Biochar (Aguiar L. et al.,2008) | | 3.710 | |
| Syngas (Aguiar L. et al.,2008) | | 2.687 | |
| Tar (Aguiar L. et al.,2008) | | 0.526 | |
| Acqua (Aguiar L. et al.,2008) | | 3.150 | |

Tabella 3. 2.50: Bilancio in massa pirolisi metodo US/PEF con UF biochar

| <i>Consumi PEF/US</i> | Potenza (kWh/anno) | Energia (kJ/anno) |
|-----------------------|-----------------------|-------------------|
| Riscaldamento | | 2.476 |
| Raffreddamento | | 2.551 |

Tabella 3.2.51: Consumi pirolisi con metodo US/PEF con UF biochar

Recuperi

| Metodo | Potenza (kwh/anno) | Energia (GJ/anno) |
|--------|-----------------------|-------------------|
| PEF | 4460.960 | 20.07 |
| US | 4460.960 | 20.07 |

Tabella 3.2.52: Recuperi pirolisi con UF biochar

Tutti questi flussi caratterizzano le fasi di pretrattamento, estrazione e pirolisi; però per ogni blocco si ha anche un co-prodotto per questo motivo si è definito il tipo di allocazione da attuare. Per quanto riguarda i coprodotti delle estrazioni e delle pirolisi si è usato un'allocazione in massa, definita dall'Eq.3.1 e dall'Eq.3.2:

$$FA_{prodotto} = \frac{massa_{prodotto}[kg]}{massa_{prodotto}[kg] + massa_{scarto}[kg]} \cdot 100; \quad (3.1)$$

$$FA_{scarto} = 100 - FA_{prodotto} \quad (3.2)$$

Le rese di estrazione sono molto basse, per questo motivo la massa del prodotto è molto bassa e conseguenzialmente anche il suo FA.

3.3 Life Cycle Impact Assessment

Nell'analisi della sostenibilità di un impianto risulta essenziale fare l'analisi degli impatti che sono associati ai flussi nella fase di Life Cycle Impact Assessment (LCIA), per farlo si possono usare molti database (Ecoinvent) in software come SimaPro che offrono la possibilità di scegliere fra differenti metodi di analisi, nello specifico si è usato il metodo ReCiPe 2016 perché

lo scopo è valutare l'impatto, ReCiPe 2016 è una versione aggiornata di ReCiPe 2008. Come quest'ultimo, il ReCiPe 2016 include l'analisi del midpoint (orientato ai problemi) e l'endpoint (orientato al danno) disponibili per i tre diversi approcci: Individualista, Gerarchico ed Egualitario. Per poter quantificare il pensiero circolare serve la sinergia tra uomo e natura per questo motivo bisogna comprendere che ogni individuo avrà il proprio ruolo e quindi entrare nell'ottica di un'analisi gerarchica. Si sono anche utilizzati i flussi di tipo consequenziali in modo da avere una visualizzazione chiara e intuitiva dell'impatto associato ad ogni prodotto.

Il metodo è uno strumento per calcolare la totalità degli impatti, considerando 18 differenti categorie, trasformando il lungo elenco di risultati dell'inventario in un numero che fa da indicatore, esprimendo la gravità relativa su una categoria di impatto ambientale.

Tra le 18 categorie si è scelto di analizzare il riscaldamento globale $\text{kg CO}_{2\text{eq}}$, l'acidificazione terrestre $\text{kg SO}_{2\text{eq}}$, l'eutrofizzazione dell'acqua marina kg N_{eq} e l'eutrofizzazione dell'acque dolci kg P_{eq} perché i flussi di processo non interessavano altre categorie di impatto.

La prima analisi riconosce tutti i gas clima alteranti come CO_2 , CH_4 e N_2O che trattengono il calore solare causando l'aumento della temperatura. Le principali fonti di emissioni di gas serra sono legate alle attività umane, come la combustione dei combustibili fossili per la produzione di energia e il trasporto. Quest'analisi può quindi essere utile per adottare metodi che hanno un basso impatto al fine di limitare l'aumento di temperatura.

L'acidificazione del suolo è un altro problema che potrebbe portare all'aridità dei campi e quindi renderebbe impossibile coltivare, questo può accadere per diverse ragioni, tra cui l'uso eccessivo di fertilizzanti acidi, l'inquinamento atmosferico e per le precipitazioni acide. Nello specifico l'inquinamento atmosferico è dovuto a gas inquinanti, come l'anidride solforosa (SO_2) e gli ossidi di azoto (NO_x), in grado di reagire con l'acqua e formare acidi solforici e nitrici, assorbiti poi dal suolo per via della deposizione acida.

L'eutrofizzazione dell'acqua marina è un fenomeno causato dall'eccessivo arricchimento di nutrienti, come azoto e fosforo, dovuto all'agricoltura intensiva, allo scarico di acque reflue e all'inquinamento atmosferico, questa situazione potrebbe portare a una proliferazione di alghe, creando accumuli. Successivamente segue la loro decomposizione che richiede un'elevata quantità di ossigeno, riducendo quindi il livello di O_2 disciolto nell'acqua. L'effetto combinato di ipossia e tossine può portare a un grave squilibrio nell'ecosistema marino, con conseguenti impatti negativi sulla biodiversità.

L'eutrofizzazione delle acque dolci, come laghi, fiumi e stagni, è un fenomeno simile all'eutrofizzazione marina, si verifica quando c'è un'eccessiva presenza di nutrienti, come azoto e fosforo in acque dolci. Le fonti di nutrienti che contribuiscono all'eutrofizzazione delle acque dolci includono l'agricoltura intensiva, il rilascio di acque reflue non trattate, il deflusso di fertilizzanti e pesticidi dai terreni agricoli, nonché l'inquinamento proveniente da attività industriali e urbane.

Questa prima fase è chiamata classificazione in cui si associa l'impatto al flusso di materia o energia analizzato, si ottiene quindi il rispettivo *impact category* che, se con il segno meno rappresenta la bontà del sistema.

Successivamente avviene la caratterizzazione, usando il fattore di categoria, si associa ad ogni flusso l'impatto, ottenendo un unico valore di riferimento. Tutto diventa un impatto quantificato e si possono sommare ottenendo una quantificazione olistica dell'impatto associato.

Un altro metodo che offre SimaPro è l'analisi tramite il Cumulative Energy Demand (CED); questo metodo è uno strumento utilizzato per valutare il consumo totale di energia associato a un prodotto durante l'intero ciclo di vita. È una misura che tiene conto sia dell'energia diretta che di quella indiretta utilizzata in tutte le fasi, dalla estrazione delle materie prime alla produzione e allo smaltimento finale del prodotto, comprendendo l'energia incorporata nel materiale. Fornisce una visione completa e quantitativa della quantità totale di energia richiesta per produrre e utilizzare un determinato prodotto, al fine di individuare aree in cui migliorare l'efficienza energetica e ridurre la dipendenza da fonti energetiche non rinnovabili.

Il risultato del calcolo del CED viene generalmente espresso in un'unità comune, come il megajoule (MJ) o il gigajoule (GJ), consentendo il confronto del consumo di energia tra diversi prodotti o sistemi. Inoltre, il CED può tenere conto sia dell'energia rinnovabile che di quella non rinnovabile utilizzata in ogni fase, fornendo una prospettiva più completa della sostenibilità energetica del prodotto o sistema valutato.

Si è dunque utilizzato questo metodo per analizzare i tre ipotetici impianti calcolando però solo i contributi energetici di fonti non rinnovabili.

3.4 Risultati ottenuti

3.4.1 Risultati ottenuti con metodo Recipe

Riscaldamento globale (GWP)

Si sono calcolate gli impatti associati ai vari flussi per i prodotti e i per i coprodotti ottenuti per i tre impianti analizzati con Eq.3.3, ovvero quello formato da estrazione di polifenoli con DES, estrazione MAE e pirolisi, poi quello formato da estrazione di polifenoli con PEF, estrazione MAE e pirolisi ed infine quello formato da estrazione di polifenoli con US, estrazione MAE e pirolisi. L'analisi è stata portata avanti tenendo in considerazione le 340 ton/anno di bucce alimentate nelle Tab.3.4.1, Tab.3.4.2, Tab.3.4.3.

$$Impatto = \frac{kg\ CO_{2eq}\ calcolati}{kg\ prodotto/coprodotto} \quad (3.3)$$

| ESTR Polifenolo | | |
|--------------------------------------|------------|------------|
| <i>Impatto (kgCO₂/UF)</i> | Polifenolo | Coprodotto |
| DES | 3.664 | 3.661 |
| PEF | 0.033 | 0.033 |
| US | 3.378 | 3.389 |

Tabella 3.4.1: Impatto estrazione polifenolo (GWP)

| ESTR Pectina | | |
|--------------------------------------|------------|------------|
| <i>Impatto (kgCO₂/UF)</i> | Polifenolo | Coprodotto |
| DES | 3.325 | 3.325 |

| | | |
|-----|-------|-------|
| PEF | 0.392 | 0.392 |
| US | 3.853 | 3.853 |

Tabella 3.4.2: Impatto estrazione pectina (GWP)

| | |
|--|---------|
| Biochar | |
| <i>Impatto</i> <i>(kgCO₂/UF)</i> | Biochar |
| DES | 8.780 |
| PEF | 0.612 |
| US | 10.558 |

Tabella 3.4.3: Impatto biochar (GWP)

Come si può notare inizialmente gli impatti sono molto bassi ma fase dopo fase iniziano a crescere, il valore elevato della pirolisi lo si raggiunge perché si deve scaldare il feed fino a 300°C e quindi si bruciano combustibili fossili che producono CO₂. Anche se in parte la richiesta energetica si cerca di attutirla convertendo il syngas con una resa del 50% come mostrato precedentemente. Inoltre, il problema della pirolisi è quello di generare tanti rifiuti che contribuiscono ad aumentare l'impatto, questi sono purtroppo inevitabili.

Acidificazione terrestre

Si sono calcolate gli impatti per i prodotti e i coprodotti ottenuti per tutti e tre gli impianti come nel caso precedente con l'Eq.3.4.

$$\text{Impatto} = \frac{\text{kg } SO_{2eq} \text{ calcolati}}{\text{kg prodotto/coprodotto}}$$

(3.4)

| | | |
|--|------------|------------|
| ESTR Polifenolo | | |
| <i>Impatto</i> <i>(kgSO₂/UF)</i> | Polifenolo | Coprodotto |
| DES | 0.0058 | 0.0058 |
| PEF | 0.0001 | 0.0001 |
| US | 0.0027 | 0.0028 |

Tabella 3.4.4: Impatto estrazione polifenolo (SO₂)

| | | |
|--|---------|------------|
| ESTR Pectina | | |
| <i>Impatto</i> <i>(kgSO₂/UF)</i> | Pectina | Coprodotto |
| DES | 0.0064 | 0.0063 |
| PEF | 0.00064 | 0.00064 |
| US | 0.0032 | 0.0033 |

Tabella 3.4.5: Impatto estrazione pectina (SO₂)

| | |
|--------------------------------------|---------|
| Biochar | |
| <i>Impatto (kgSO₂/UF)</i> | Biochar |
| DES | 0.0171 |
| PEF | 0.0012 |
| US | 0.0084 |

Tabella 3.4.6: *Impatto estrazione pectina (SO₂)*

Gli impatti in questo caso sono molto più bassi come mostrano le Tab.3.4.4, Tab.3.4.5, Tab.3.4.6, era prevedibile dato che i solventi usati non contenevano zolfo ma questa categoria di impatto riguarda anche la formazione di possibili NOx, motivo per cui l'impatto dell'impianto che utilizza l'estrazione DES è maggiore, infatti la colina cloridrica, contenente l'azoto, è recuperata solo al 70% e la restante è invece un rifiuto che contribuisce all'incremento dell'impatto. Di seguito un'analisi comparativa tra i differenti impianti.

Eutrofizzazione acqua marina

L'analisi è stata svolta come i casi precedenti, ma calcolando l'impatto con l'Eq.3.5, ottenendo i valori delle Tab.3.4.7, Tab.3.4.8, Tab.3.4.9:

$$Impatto = \frac{kg N_{eq} \text{ calcolati}}{kg \text{ prodotto/coprodotto}} \quad (3.5)$$

| | | |
|-------------------------|------------|-------------|
| ESTR Polifenolo | | |
| <i>Impatto (kgN/UF)</i> | Polifenolo | Coprodotto |
| DES | 0.00057 | 0.00057 |
| PEF | 3.699E-07 | 3.7875E-07 |
| US | 7.293E-06 | 7.54167E-06 |

Tabella 3.4.7: *Impatto estrazione polifenolo (N)*

| | | |
|-------------------------|-----------|-------------|
| ESTR Pectina | | |
| <i>Impatto (kgN/UF)</i> | Pectina | Coprodotto |
| DES | 0.00058 | 0.00058 |
| PEF | 2.808E-06 | 0.0000028 |
| US | 9.971E-06 | 9.94118E-06 |

Tabella 3.4.8: *Impatto estrazione pectina (N)*

| | |
|-------------------------|-----------|
| Biochar | |
| <i>Impatto (kgN/UF)</i> | Biochar |
| DES | 0.0015 |
| PEF | 1.323E-05 |
| US | 2.551E-05 |

Tabella 3.4.9: *Impatto biochar (N)*

I valori sono bassissimi grazie ai solventi non inquinanti usati, ad eccezione dell'impianto con l'estrazione DES sempre a causa della colina cloridrica, come spiegato nel caso dell'acidificazione terrestre.

Eutrofizzazione acqua dolce

L'analisi è stata svolta come i casi precedenti con l'Eq.3.6:

$$Impatto = \frac{kg P_{eq} \text{ calcolati}}{kg \text{ prodotto/coprodotto}}$$

(3.6)

| ESTR Polifenolo | | |
|-------------------------|------------|------------|
| <i>Impatto (kgP/UF)</i> | Polifenolo | Coprodotto |
| DES | 0.00049 | 0.00050 |
| PEF | 8.966E-05 | 9.166E-06 |
| US | 0.000468 | 0.000470 |

Tabella 3.4.10: *Impatto estrazione polifenolo (P)*

| ESTR Pectina | | |
|-------------------------|---------|------------|
| <i>Impatto (kgP/UF)</i> | Pectina | Coprodotto |
| DES | 0.0007 | 0.0007 |
| PEF | 0.0002 | 0.0002 |
| US | 0.0007 | 0.0007 |

Tabella 3.4.11: *Impatto estrazione pectina (P)*

| Biochar | |
|-------------------------|---------|
| <i>Impatto (kgP/UF)</i> | Biochar |
| DES | 0.0021 |
| PEF | 0.0007 |
| US | 0.00199 |

Tabella 3.4.12: *Impatto biochar (P)*

Come si può notare in questo caso (Tab.3.4.10, Tab.3.4.11, Tab.3.4.12) vi è un aumento elevato di valore di impatto a causa dell'estrazione con le microonde perché utilizza un'elevata quantità di acqua, quest'ultima è fresh water che non viene del tutto recuperata, ecco perché analizzando l'estrazione dei polifenoli inizia ad avere un po' di rilevanza la US oltre che la DES.

3.4.2 Analisi di sensitività

I dati ottenuti devono però essere confrontati con quelli che si avrebbero se si variasse in termini percentuali i valori di portata alimentata. Per fare questo si sono definite altre due unità funzionale: polifenoli e biochar prodotti. Nello specifico si è quindi variata la portata in ingresso, i solventi alimentati e gli apporti energetici richiesti al fine di ottenere le quantità limitanti di 83.53 kg di polifenoli e 3710.582 kg di biochar, così facendo si può comprendere la compattezza del metodo proposto. Seguono gli impatti calcolati per le varie unità funzionali.

3.4.2.1 UF polifenoli

-GWP

Nel caso del riscaldamento globale gli impatti calcolati sono sempre alti come mostrano le Tab.3.4.13, Tab.3.4.14 e la Tab.3.4.15.

| ESTR Polifenolo | | |
|--------------------------------------|------------|------------|
| <i>Impatto (kgCO₂/UF)</i> | Polifenolo | Coprodotto |
| DES | 3.028 | 3.056 |
| PEF | 0.032 | 0.032 |
| US | 3.364 | 3.545 |

Tabella 3.4.13: Impatto estrazione polifenolo (GWP) con UF polifenoli

| ESTR Pectina | | |
|--------------------------------------|---------|------------|
| <i>Impatto (kgCO₂/UF)</i> | Pectina | Coprodotto |
| DES | 3.454 | 3.455 |
| PEF | 0.392 | 0.392 |
| US | 3.853 | 3.836 |

Tabella 3.4.14: Impatto estrazione pectina (GWP) con UF polifenoli

| Biochar | |
|--------------------------------------|---------|
| <i>Impatto (kgCO₂/UF)</i> | Biochar |
| DES | 9 |
| PEF | 0.61 |
| US | 8.01 |

Tabella 3.4.15: Impatto biochat (GWP) con UF polifenoli

-Acidificazione terrestre

Gli impatti per l'acidificazione terrestre sono riportati nelle Tab.3.4.16, Tab.3.4.17, Tab.3.4.18.

| ESTR Polifenolo | | |
|--------------------------------------|------------|------------|
| <i>Impatto (kgSO₂/UF)</i> | Polifenolo | Coprodotto |
| DES | 0.006 | 0.006 |
| PEF | 0.0001 | 0.0001 |
| US | 0.0027 | 0.0028 |

Tabella 3.4.16: Impatto estrazione polifenolo (SO₂) con UF polifenolo

| ESTR Pectina | | |
|---|---------|------------|
| <i>Impatto</i> (kgSO ₂ /UF) | Pectina | Coprodotto |
| DES | 0.006 | 0.006 |
| PEF | 0.00064 | 0.0006 |
| US | 0.0033 | 0.0033 |

Tabella 3.4.17: *Impatto estrazione polifenolo (SO₂) con UF polifenolo*

| Biochar | |
|---|---------|
| <i>Impatto</i> (kgSO ₂ /UF) | Biochar |
| DES | 0.021 |
| PEF | 0.0009 |
| US | 0.005 |

Tabella 3.4.18: *Impatto biochar (SO₂) con UF polifenolo*

-Eutrofizzazione acqua marina

Gli impatti dell'eutrofizzazione dell'acqua marina sono riportati nelle Tab.3.4.19, Tab.3.4.20, Tab.3.4.21.

| ESTR Polifenolo | | |
|----------------------------|------------|------------|
| <i>Impatto</i> (kgN/UF) | Polifenolo | Coprodotto |
| DES | 0.00058 | 0.00058 |
| PEF | 3.683E-07 | 3.775E-07 |
| US | 7.314E-06 | 7.704E-06 |

Tabella 3.4.19: *Impatto estrazione polifenolo (N) con UF polifenolo*

| ESTR Pectina | | |
|----------------------------|-----------|------------|
| <i>Impatto</i> (kgN/UF) | Pectina | Coprodotto |
| DES | 0.0006 | 0.0006 |
| PEF | 2.778E-06 | 0.0000028 |
| US | 1.076E-05 | 9.968E-06 |

Tabella 3.4.20: *Impatto estrazione pectina (N) con UF polifenolo*

| Biochar | |
|----------------------------|-------------|
| <i>Impatto</i> (kgN/UF) | Biochar |
| DES | 0.0016 |
| PEF | 6.0925E-06 |
| US | 1.35897E-05 |

Tabella 3.4.21: *Impatto biochar (N) con UF polifenolo*

-Eutrofizzazione acqua dolce

I risultati dell'impatto per eutrofizzazione dell'acqua dolce sono riportati nelle Tab.3.4.22, Tab.3.4.23, Tab.3.4.24

| ESTR Polifenolo | | |
|-------------------------|------------|------------|
| <i>Impatto (kgP/UF)</i> | Polifenolo | Coprodotto |
| DES | 0.00059 | 0.00060 |
| PEF | 8.954E-06 | 9.166E-06 |
| US | 0.00045 | 0.000479 |

Tabella 3.4.22: Impatto estrazione polifenolo (P) con UF polifenolo

| ESTR Pectina | | |
|-------------------------|------------|------------|
| <i>Impatto (kgP/UF)</i> | Polifenolo | Coprodotto |
| DES | 0.0008 | 0.0008 |
| PEF | 0.0002 | 0.0002 |
| US | 0.0007 | 0.0007 |

Tabella 3.4.23: impatto estrazione pectina (P) con UF polifenolo

| Biochar | |
|-------------------------|---------|
| <i>Impatto (kgP/UF)</i> | Biochar |
| DES | 0.0023 |
| PEF | 0.0007 |
| US | 0.0017 |

Tabella 3.4.24: Impatto biochar (P) con UF polifenolo

3.4.2.2 UF biochar -GWP

I valori dell'impatto del riscaldamento globale sono riportati in Tab.3.4.25, Tab.3.4.26 e Tab.3.4.27.

| ESTR Polifenolo | | |
|--------------------------------------|------------|------------|
| <i>Impatto (kgCO₂/UF)</i> | Polifenolo | Coprodotto |
| DES | 3.028 | 3.056 |
| PEF | 0.169 | 0.169 |
| US | 3.403 | 3.521 |

Tabella 3.4.25: Impatto estrazione polifenolo (GWP) con UF biochar

| ESTR Pectina | | |
|--------------------------------------|---------|------------|
| <i>Impatto (kgCO₂/UF)</i> | Pectina | Coprodotto |
| DES | 3.454 | 3.366 |
| PEF | 0.538 | 0.538 |
| US | 3.88 | 3.88 |

Tabella 3.4.26: Impatto estrazione pectina (GWP) con UF biochar

| Biochar | |
|--------------------------------------|---------|
| <i>Impatto (kgCO₂/UF)</i> | Biochar |
| DES | 9 |
| PEF | 1.024 |
| US | 10.13 |

Tabella 3.4.27: Impatto biochar (GWP) con UF biochar

-Acidificazione terrestre

Gli impatti dell'acidificazioni terrestri sono stati calcolati e riportati in Tab.3.4.28, Tab.3.4.29 e Tab.3.4.30.

| ESTR Polifenolo | | |
|--------------------------------------|------------|------------|
| <i>Impatto (kgSO₂/UF)</i> | Polifenolo | Coprodotto |
| DES | 0.0063 | 0.0063 |
| PEF | 0.0004 | 0.00045 |
| US | 0.0027 | 0.0028 |

Tabella 3.4.28: Impatto estrazione polifenolo (SO₂) con UF biochar

| ESTR Pectina | | |
|--------------------------------------|---------|------------|
| <i>Impatto (kgSO₂/UF)</i> | Pectina | Coprodotto |
| DES | 0.0069 | 0.0069 |
| PEF | 0.00096 | 0.00096 |
| US | 0.0033 | 0.0033 |

Tabella 3.4.29: Impatto estrazione pectina (SO₂) con UF biochar

| | |
|--------------------------------------|---------|
| Biochar | |
| <i>Impatto (kgSO₂/UF)</i> | Biochar |
| DES | 0.018 |
| PEF | 0.0021 |
| US | 0.0087 |

Tabella 3.4.30: Impatto biochar (SO₂) con UF biochar

-Eutrofizzazione acqua marina

Gli impatti calcolati per la categoria di impatto eutrofizzazione dell'acqua marina sono riportati in Tab.3.4.31, Tab.3.4.32 e Tab.3.4.33.

| | | |
|-------------------------|------------|------------|
| ESTR Polifenolo | | |
| <i>Impatto (kgN/UF)</i> | Polifenolo | Coprodotto |
| DES | 0.0005 | 0.0005 |
| PEF | 1.43E-06 | 1.46E-06 |
| US | 7.584E-06 | 7.81E-06 |

Tabella 3.4.31: Impatto estrazione polifenolo (N) con UF biochar

| | | |
|-------------------------|-------------|-------------|
| ESTR Pectina | | |
| <i>Impatto (kgN/UF)</i> | Pectina | Coprodotto |
| DES | 0.000594203 | 0.000594059 |
| PEF | 3.96E-06 | 3.95E-06 |
| US | 1.03E-05 | 1.03E-05 |

Tabella 3.4.32: Impatto estrazione pectina (N) con UF biochar

| | |
|-------------------------|-----------|
| Biochar | |
| <i>Impatto (kgN/UF)</i> | Biochar |
| DES | 0.001 |
| PEF | 9.248E-06 |
| US | 2.668E-05 |

Tabella 3.4.33: Impatto biochar (N) con UF biochar

-Eutrofizzazione acqua dolce

I risultati degli impatti calcolati sono riportati nelle Tab.3.4.34, Tab.3.4.35 e Tab.3.4.36.

| | | |
|-------------------------|------------|-------------|
| ESTR Polifenolo | | |
| <i>Impatto (kgP/UF)</i> | Polifenolo | Coprodotto |
| DES | 0.00060 | 0.000602 |
| PEF | 2.9899E-05 | 3.07042E-05 |
| US | 0.00046 | 0.00047 |

Tabella 3.4.34: Impatto estrazione polifenolo (P) con UF biochar

| ESTR Pectina | | |
|------------------|------------|------------|
| Impatto (kgP/UF) | Polifenolo | Coprodotto |
| DES | 0.000882 | 0.000881 |
| PEF | 0.000304 | 0.000304 |
| US | 0.000751 | 0.00075 |

Tabella 3.4.35: Impatto estrazione pectina (P) con UF biochar

| Biochar | |
|------------------|---------|
| Impatto (kgP/UF) | Biochar |
| DES | 0.0020 |
| PEF | 0.0008 |
| US | 0.0020 |

Tabella 3.4.36: Impatto biochar (P) con UF biochar

3.4.2.3 Confronto

I valori rispettano sempre lo stesso trend e questo lo si può vedere confrontando gli istogrammi seguenti.

-GWP

È possibile vedere i confronti degli impatti in termini di riscaldamento globale nelle Fig.3.4.1, Fig.3.4.2, Fig.3.4.3, Fig.3.4.4, Fig.3.4.5 e Fig.3.4.6.

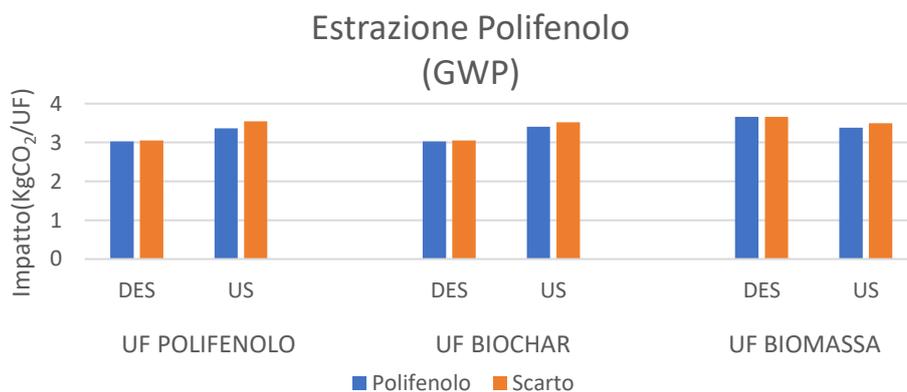


Figura 3.4.1: Confronto impatto GWP per estrazione polifenoli

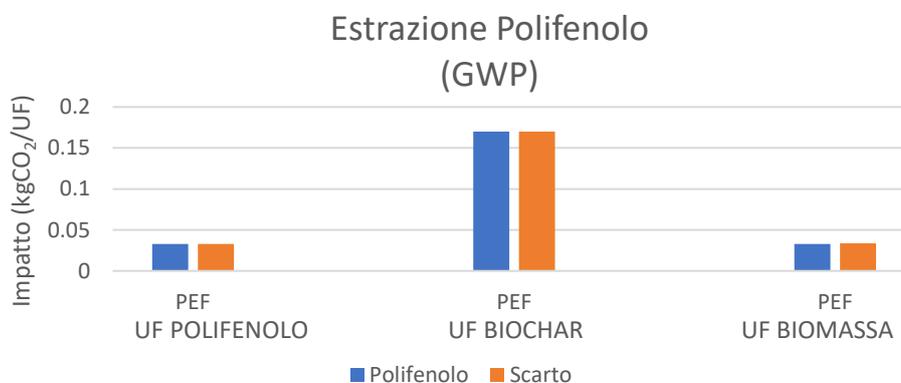


Figura 3.4.2: Confronto impatto GWP per estrazione polifenoli metodo PEF

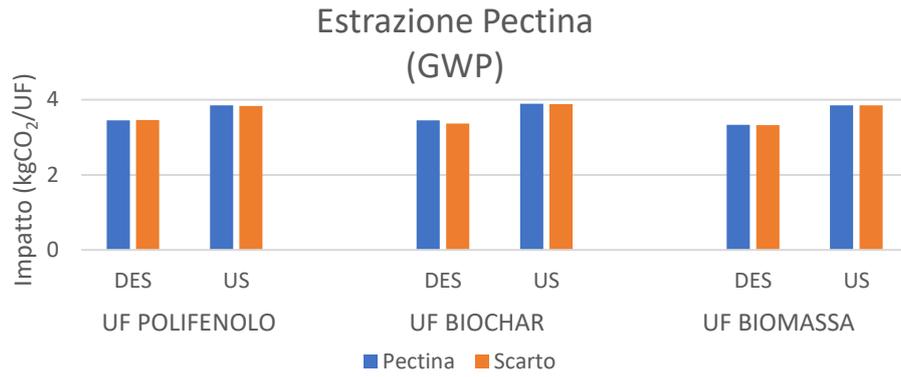


Figura 3.4.3: Confronto impatto GWP per estrazione pectina

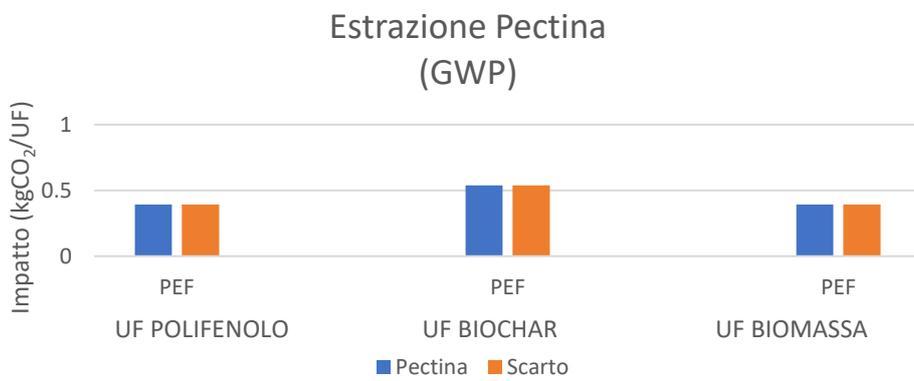


Figura 3.4.4: Confronto impatto GWP per estrazione pectina metodo PEF

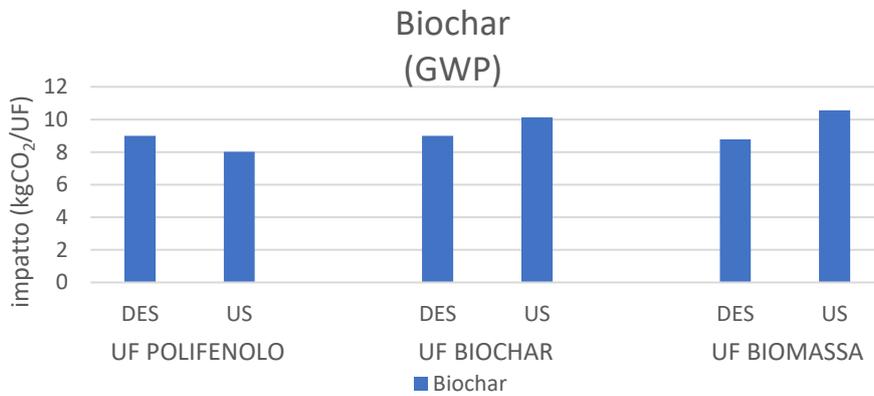


Figura 3.4.5: Confronto impatto GWP per biochar

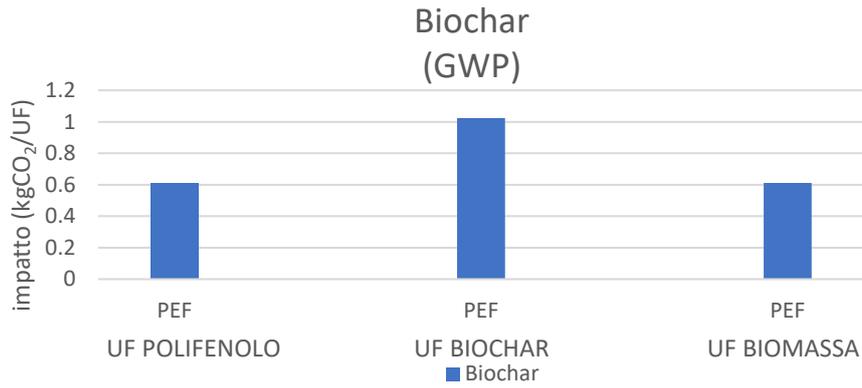


Figura 3.4.6: Confronto impatto GWP per biochar con metodo PEF

Risulta interessante notare come l'utilizzo dell'estrazione PEF riduca di tantissimo l'impatto, questo è certamente dovuto al fatto che non si effettua il pretrattamento della biomassa che consiste principalmente in un'evaporazione, quindi, necessita della combustione dei fossili, ma anche perché l'unico solvente utilizzato è l'acqua che poi viene pressata e anche recuperata.

-Acidificazione terrestre

Le Fig.3.4.7, Fig3.4.8, Fig.3.4.9, Fig.3.4.10, Fig.3.4.11 e Fig.3.12 mostrano i differenti impatti relativi all'acidificazione terrestre per le varie UF.

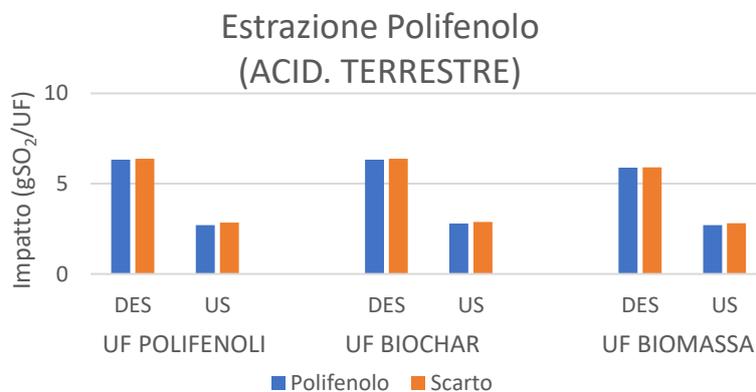


Figura 3.4.7: Confronto impatto SO₂ per estrazione polifenoli

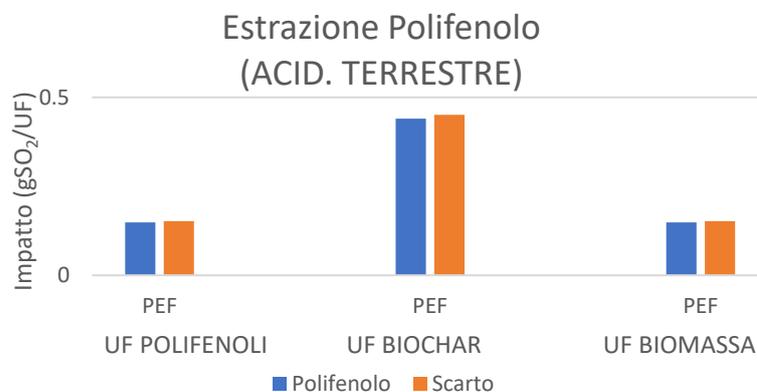


Figura 3.4.8: Confronto impatto SO₂ per estrazione polifenoli

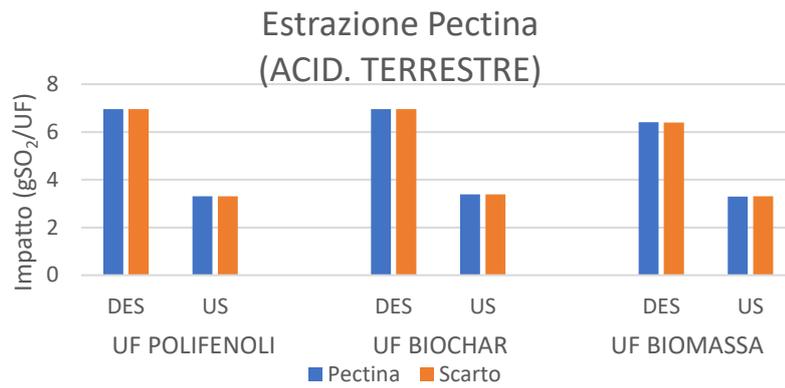


Figura 3.4.9: Confronto impatto SO₂ per estrazione pectina

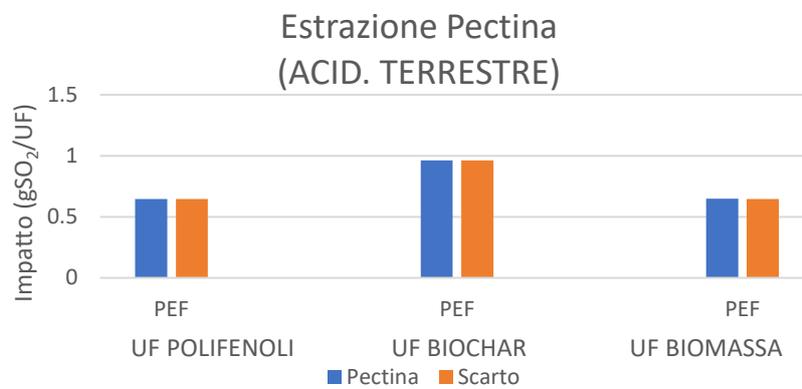


Figura 3.4.10: Confronto impatto SO₂ per estrazione pectina con metodo PEF

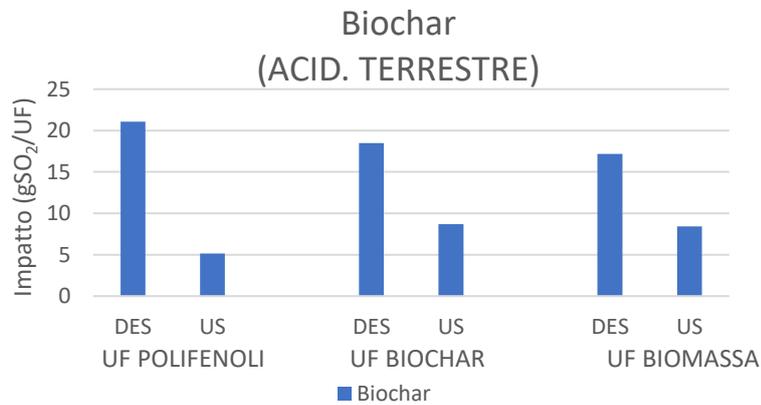


Figura 3.4.11: Confronto impatto SO₂ biochar

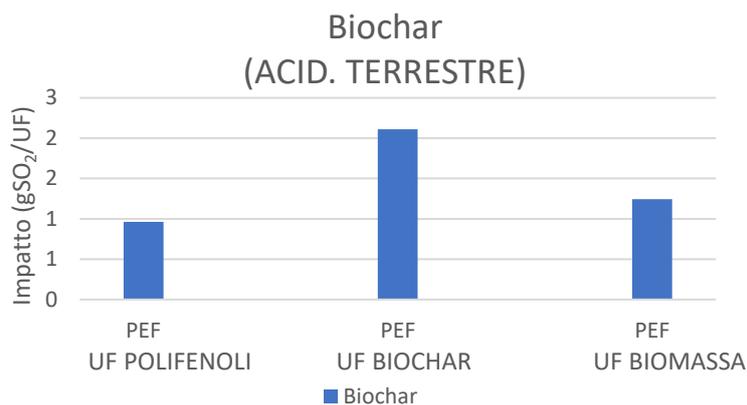


Figura 3.4.12: Confronto impatto SO₂ biochar con metodo PEF

Si può anche notare come l'impatto rimane costante con l'estrazione della pectina ma cresce con la pirolisi a causa degli eccessivi scarti prodotti.

-Eutrofizzazione acqua marina

Le Fig.3.4.13, Fig.3.4.14, Fig.3.4.15, Fig.3.4.16, Fig.3.4.17 e Fig.3.4.18 mostrano i differenti impatti relativi all'eutrofizzazione delle acque marine per le varie UF.

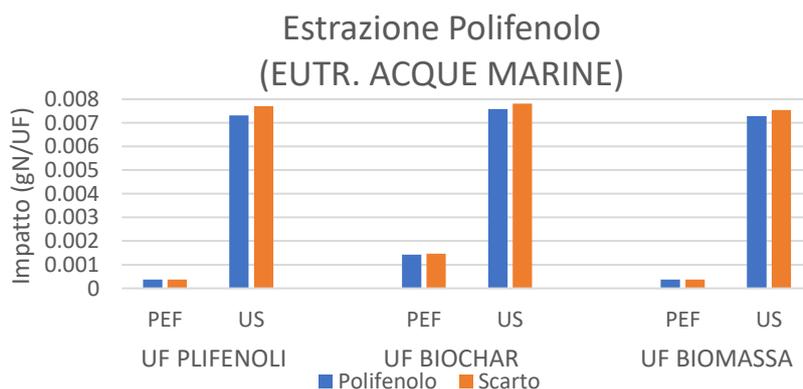


Figura 3.4.13: Confronto impatto N per estrazione polifenoli

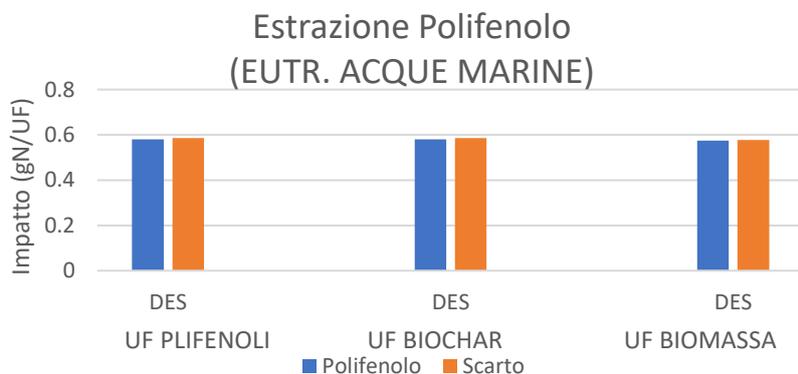


Figura 3.4.14: Confronto impatto N per estrazione polifenoli metodo DES

Estrazione Pectina (EUTR. ACQUE MARINE)

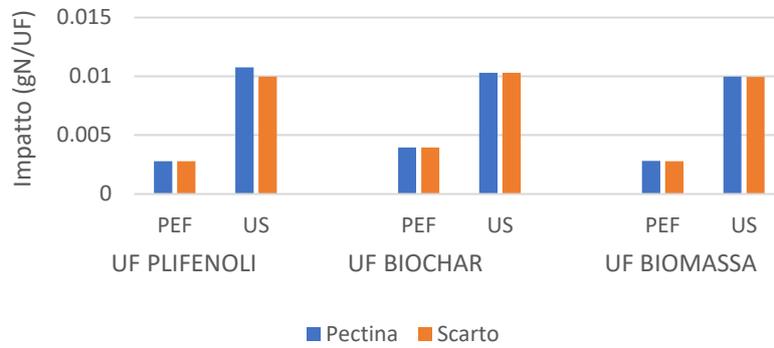


Figura 3.415: Confronto impatto N per estrazione pectina

Estrazione Pectina (EUTR. ACQUE MARINE)

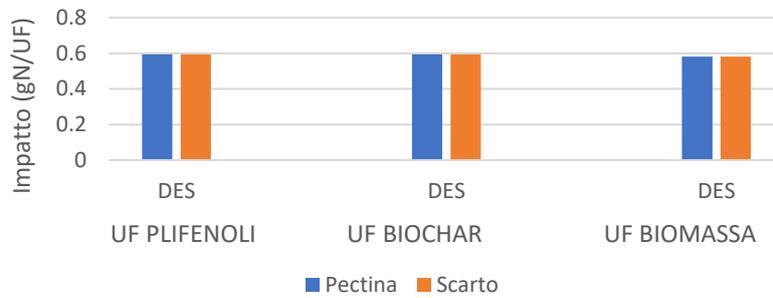


Figura 3.416: Confronto impatto N per estrazione pectina metodo DES

Biochar (EUTR. ACQUE MARINE)

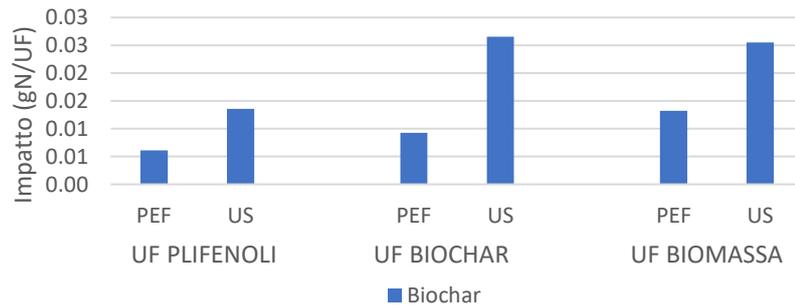


Figura 3.4.17: Confronto impatto N per biochar

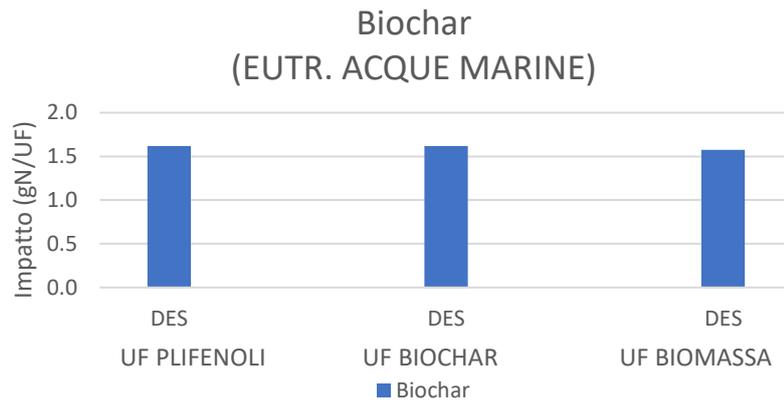


Figura 3.4.18: Confronto impatto N per biochar metodo DES

- Eutrofizzazione acqua dolce

Le Fig.3.4.19, Fig.3.4.20, Fig.3.4.21, Fig.3.4.22, Fig.3.4.23 e Fig.3.4.24 mostrano i differenti impatti relativi all'eutrofizzazione delle acque dolci per le varie UF.

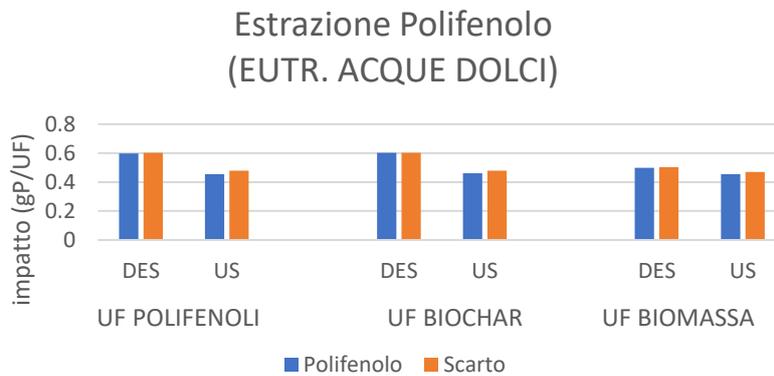


Figura 3.4.19: Confronto impatto P per estrazione polifenoli

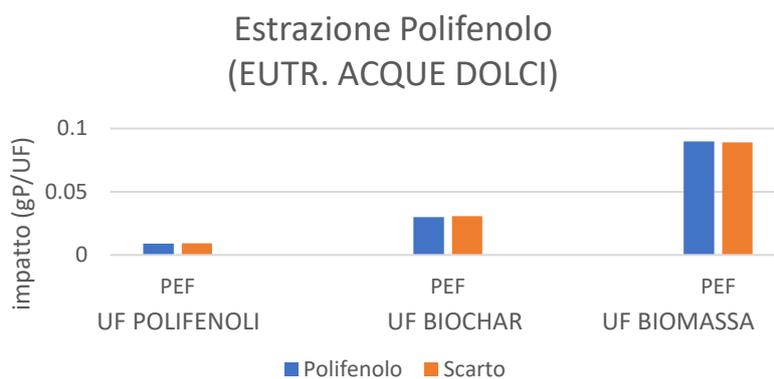


Figura 3.4.20: Confronto impatto P per estrazione polifenoli con metodo PEF

Estrazione Pectina (EUTR. ACQUE DOLCI)

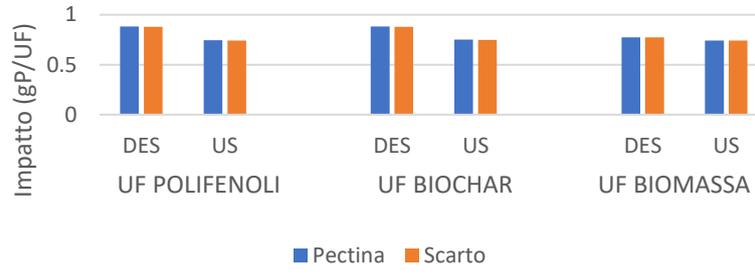


Figura 3.4.21: Confronto impatto P per estrazione pectina

Estrazione Pectina (EUTR. ACQUE DOLCI)

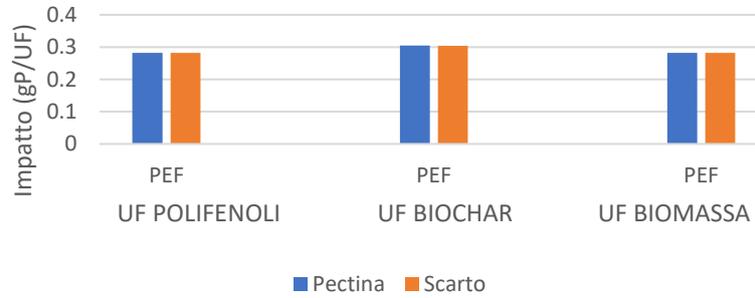


Figura 3.4.22: Confronto impatto P per estrazione pectina metodo PEF

Biochar (EUTR. ACQUE DOLCI)

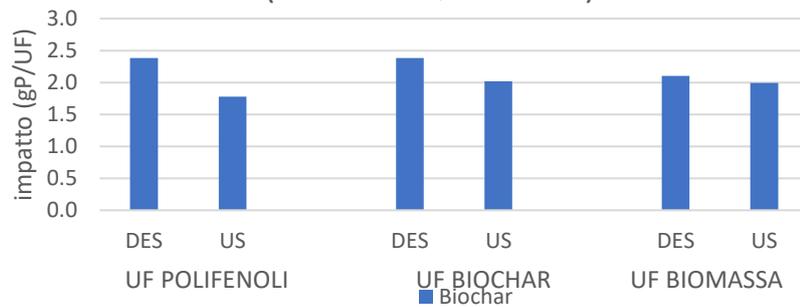


Figura 3.4.23: Confronto impatto P per biochar

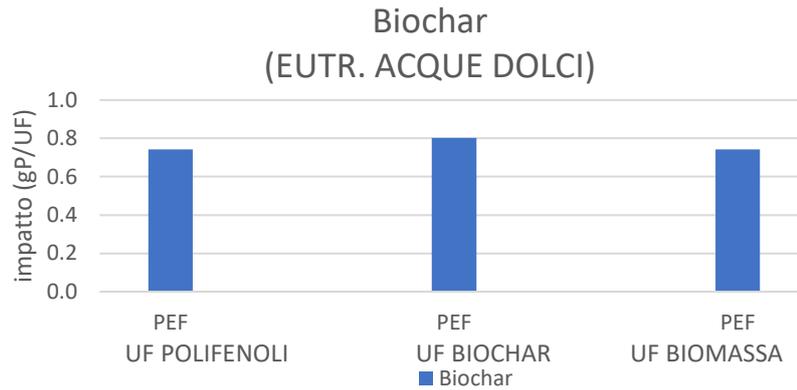


Figura 3.4.24: Confronto impatto P per biochar

3.4. Risultati ottenuti con metodologia CED

I confronti per gli impatti CED sono presenti nelle Fig.3.4.25, Fig.3.4.26, Fig.3.4.27, Fig.3.4.28, Fig.3.4.29 e Fig.3.4.30.

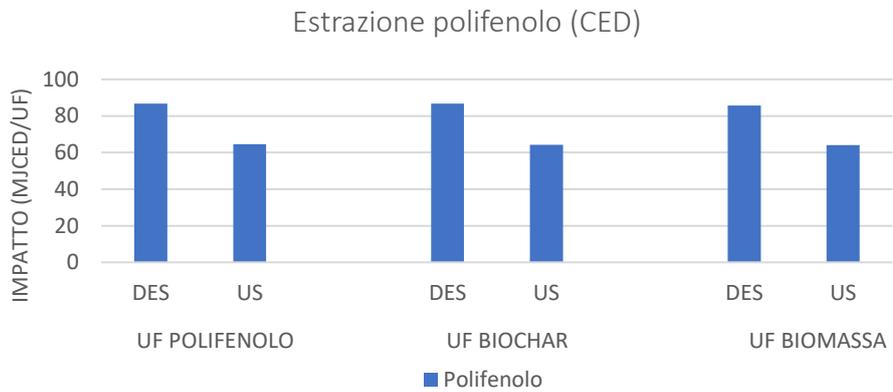


Figura 3.4.25: Confronto impatto CED per estrazione polifenoli

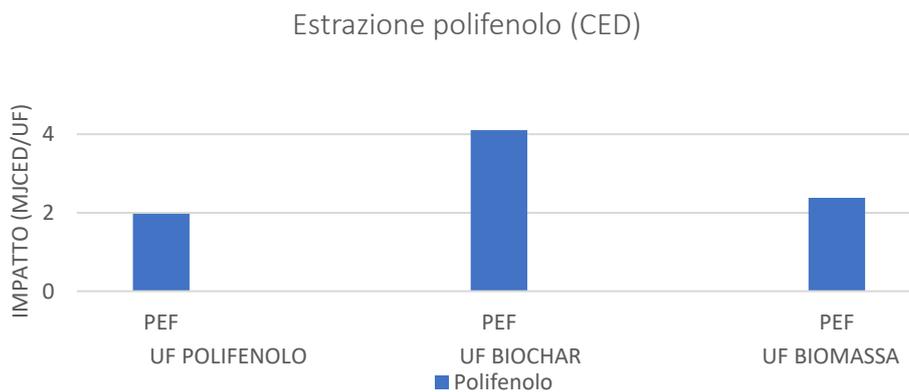


Figura 3.4.26: Confronto impatto CED per estrazione polifenoli metodo PEF

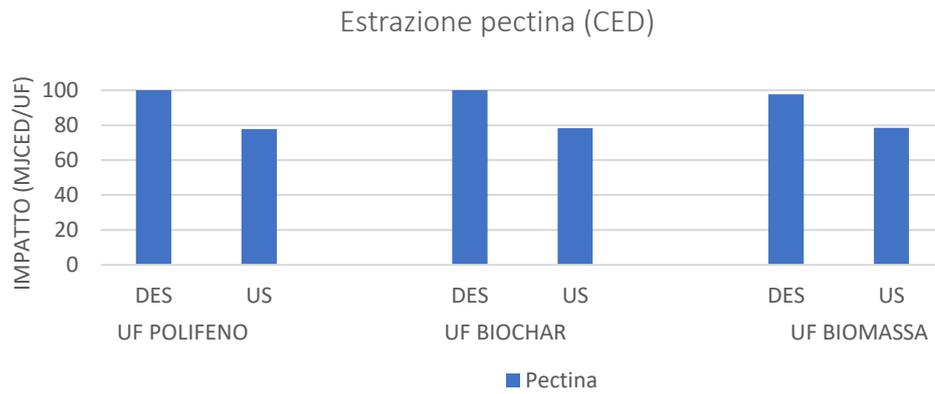


Figura 3.4.27: Confronto impatto CED per estrazione pectina

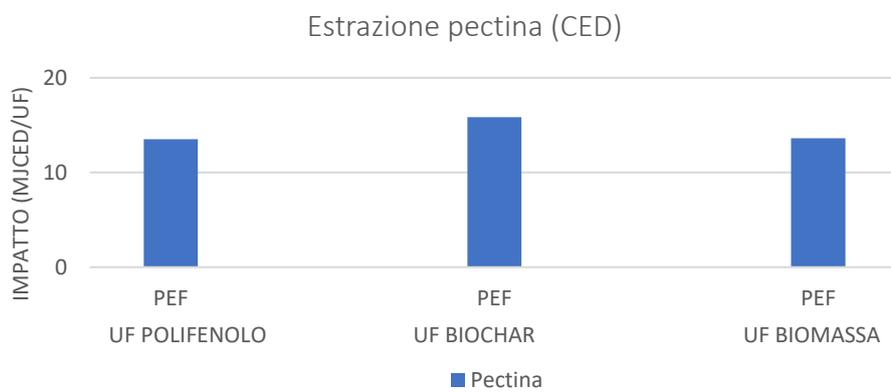


Figura 3.4.27: Confronto impatto CED per estrazione pectina metodo PEF

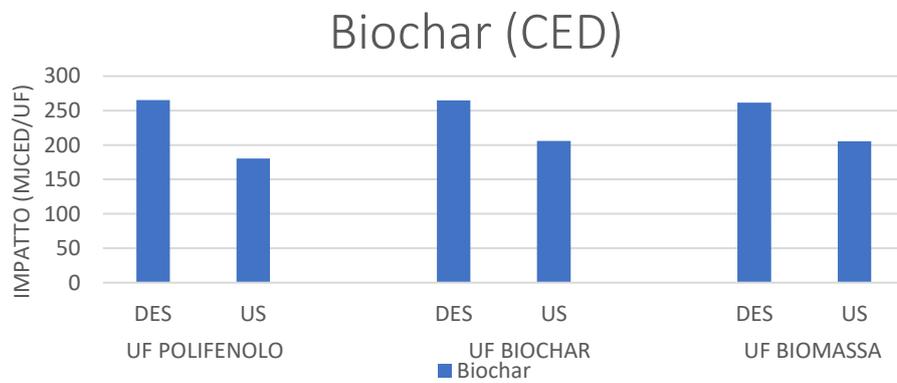


Figura 3.4.28: Confronto impatto CED biochar

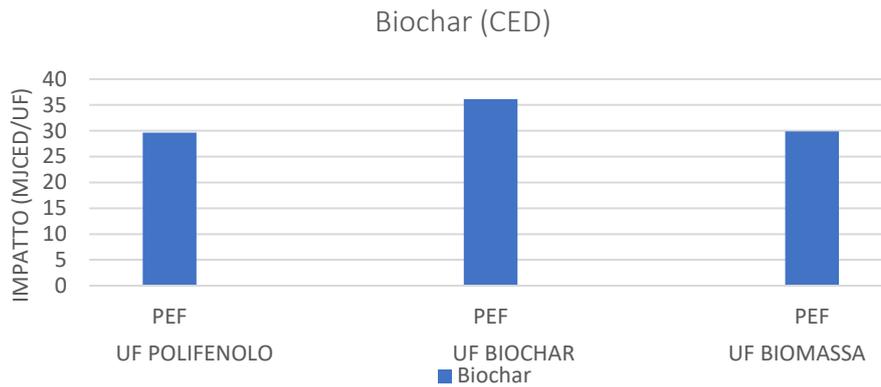


Figura 3.4.29: Confronto impatto CED biochar con metodo PEF

I valori più alti di CED sono correlati ai valori di portata maggiori perché rappresentano la percentuale in peso maggiore, di conseguenza a loro va attribuito il maggior consumo energetico. In tutti i casi si vede come l'analisi tramite l'unità funzionale biomassa risulti quella più energivora, perché in questo caso si tratta una quantità maggiore pari a 340 ton/anno e conseguenzialmente i solventi avranno maggiore energia diretta e indiretta. Oltretutto, l'energia considerata è quella dei combustibili fossili non rinnovabili, ecco perché con la fase di estrazione di pectina, che prevede l'evaporazione quindi un elevato apporto energetico, si ha un aumento notevole di CED. Interessante notare come il PEF risulti nettamente il migliore, confermando quello che l'analisi delle 4 categorie di impatto aveva già fatto notare.

Gli impatti ambientali nel complesso sono molto bassi ed in linea con ciò che ad oggi era stato dimostrato, ecco perché si può affermare che il processo risulta ambientalmente sostenibile.

3.5 Contributi degli impatti

Per concludere l'analisi ambientale si è voluto valutare quanto effettivamente impatta ogni aspetto di ogni fase: solvente, elettricità e natural gas (calore).

3.5.1 UF biomassa

-Global warming

Usando l'estrazione DES l'impatto è possibile quantificarlo come segue nelle Fig.3.5.1, Fig.3.5.2 e Fig.3.5.3.

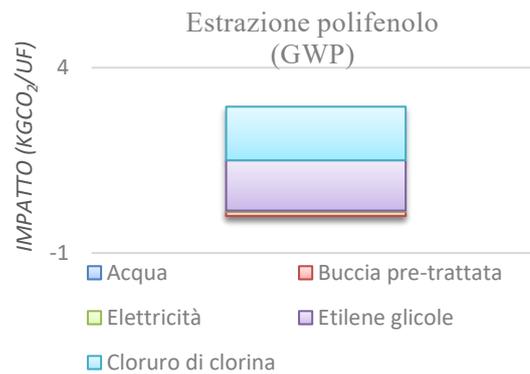


Figura 3.5.1: Contributi impatto GWP polifenoli con UF biomassa metodo DES

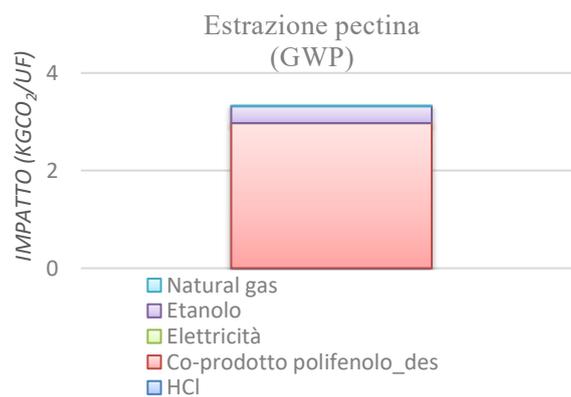


Figura 3.5.2: Contributi impatto GWP pectina con UF biomassa metodo DES

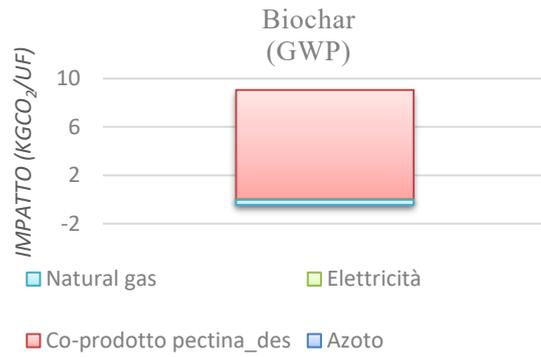


Figura 3.5.3: Contributi impatto GWP biochar con UF biomassa metodo DES

Adesso i risultati ottenuti dall'impianto con estrazione PEF seguono nelle Fig.3.5.4, Fig.3.5.5 e Fig.3.5.6:

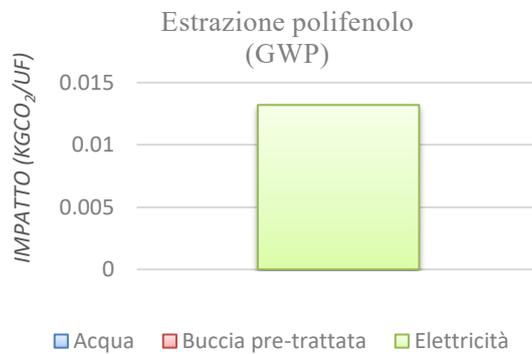


Figura 3.5.4: Contributi impatto GWP polifenoli con UF biomassa metodo PEF

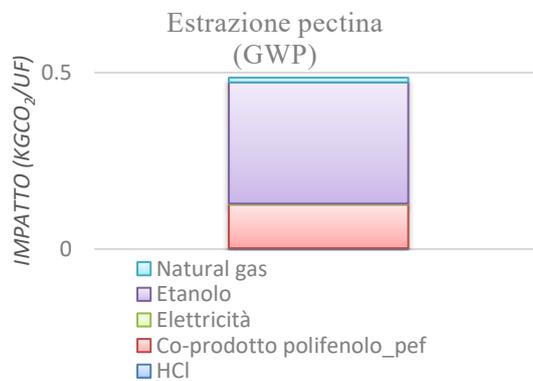


Figura 3.5.5: Contributi impatto GWP pectina con UF biomassa metodo PEF

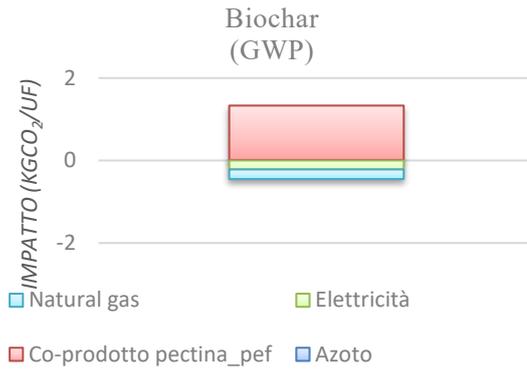


Figura 3.5.6: Contributi impatto GWP biochar con UF biomassa metodo PEF

Per concludere, segue l'analisi del processo con l'estrazione con metodo US nelle Fig.3.5.7, Fig.3.5.8 e Fig.3.5.9.

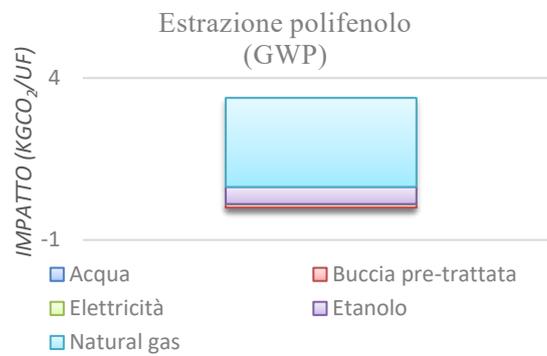


Figura 3.5.7: Contributi impatto GWP polifenoli con UF biomassa metodo US



Figura 3.5.8: Contributi impatto GWP polifenoli con UF biomassa metodo US

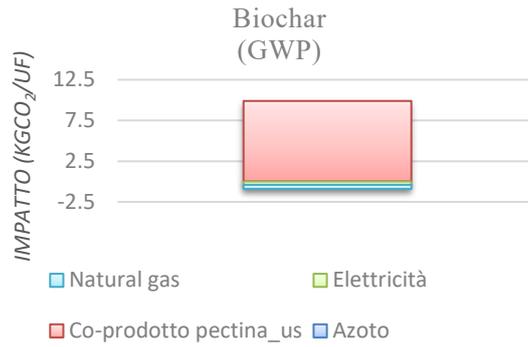


Figura 3.5.9: Contributi impatto GWP biochar con UF biomassa metodo US

-Acidificazione terrestre

Analisi DES con gli impatti segue nelle Fig.3.5.10, Fig.3.5.11 e Fig.3.5.12:

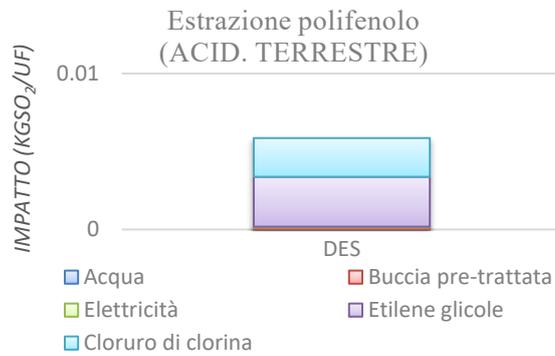


Figura 3.5.10: Contributi impatto SO₂ polifenoli con UF biomassa metodo DES

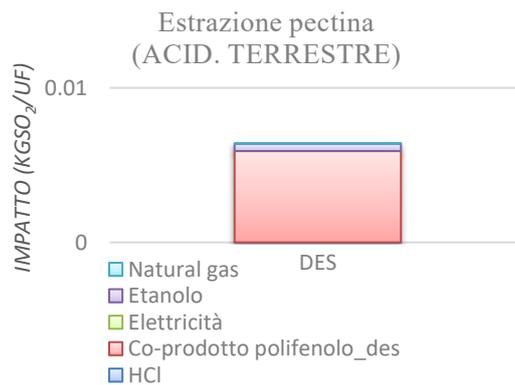


Figura 3.5.11: Contributi impatto SO₂ pectina con UF biomassa metodo DES

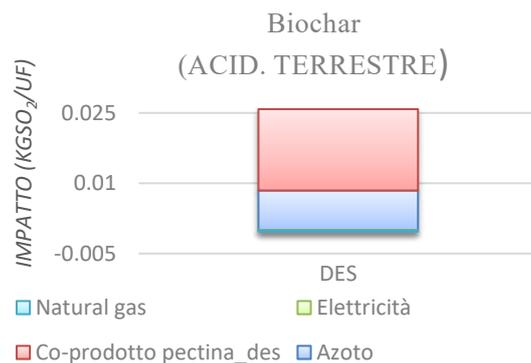


Figura 3.5.12: Contributi impatto SO₂ biochar con UF biomassa metodo DES

Analisi PEF segue nelle Fig.3.5.13, Fig.3.5.14 e Fig.3.5.15:

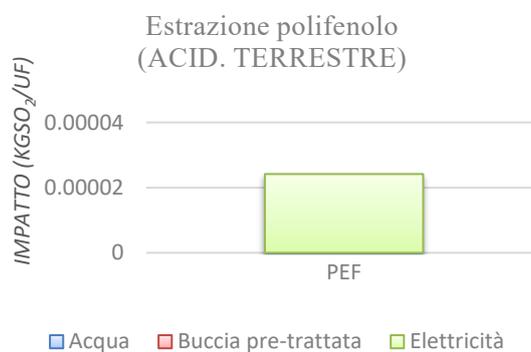


Figura 3.5.13: Contributi impatto SO₂ polifenoli con UF biomassa metodo PEF

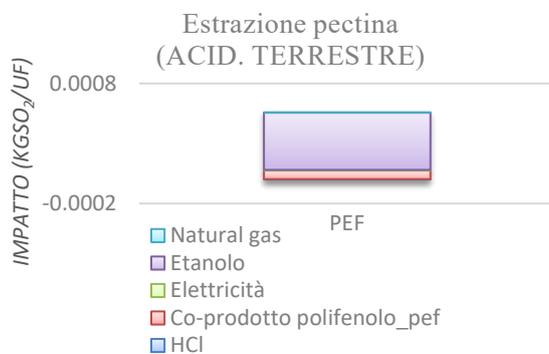


Figura 3.5.14: Contributi impatto SO₂ pectina con UF biomassa metodo PEF

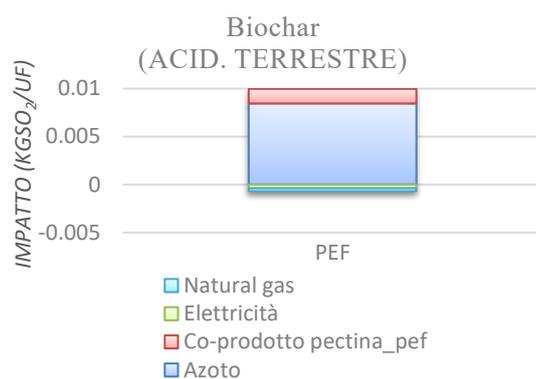


Figura 3.5.15: Contributi impatto SO₂ biochar con UF biomassa metodo PEF

Analisi US segue nelle Fig.3.5.16, Fig.3.5.17 e Fig.3.5.18:

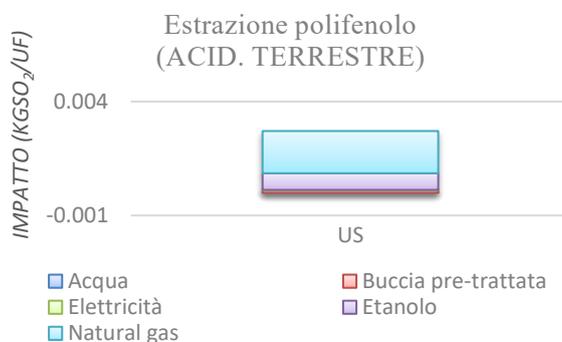


Figura 3.5.16: Contributi impatto SO₂ polifenoli con UF biomassa metodo US

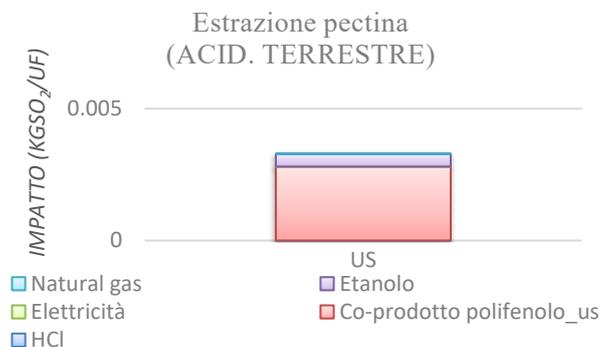


Figura 3.5.17: Contributi impatto SO₂ pectina con UF biomassa metodo US

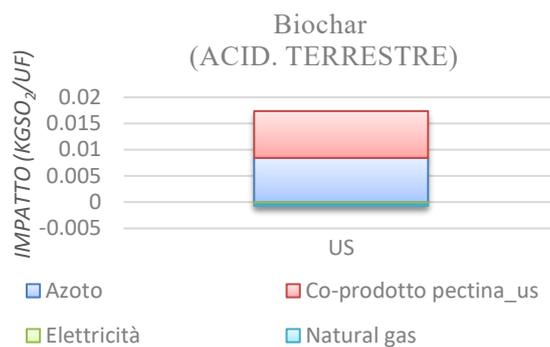


Figura 3.5.18: Contributi impatto SO₂ biochat con UF biomassa metodo US

-Eutrofizzazione acque dolci

Analisi per il metodo DES segue nelle Fig.3.5.19, Fig.3.5.20 e Fig.3.5.21:

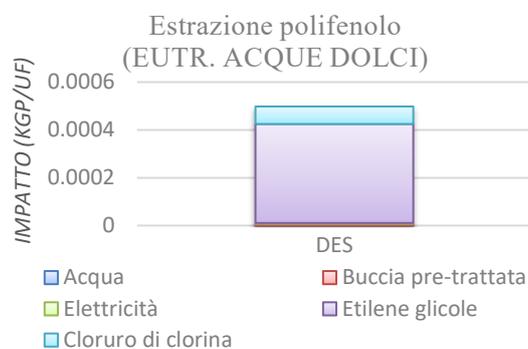


Figura 3.5.19: Contributi impatto P polifenolo con UF biomassa metodo DES

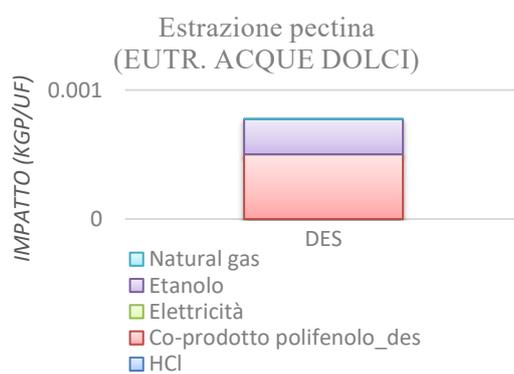


Figura 3.5.20: Contributi impatto P pectina con UF biomassa metodo DES

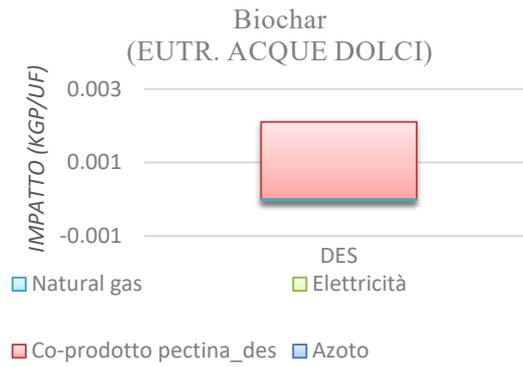


Figura 3.5.21: Contributi impatto P biochar con UF biomassa metodo DES

Analisi per il metodo PEF segue nelle Fig.3.5.22, Fig.3.5.23 e Fig.3.5.24.

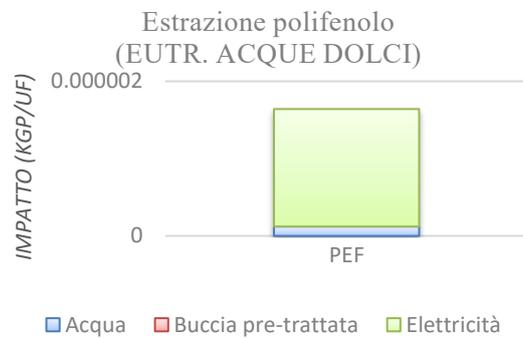


Figura 3.5.22: Contributi impatto P polifenolo con UF biomassa metodo PEF

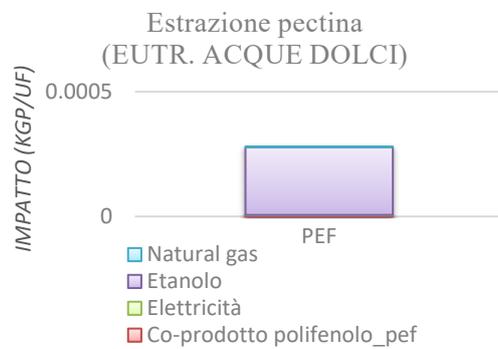


Figura 3.5.23: Contributi impatto P pectina con UF biomassa metodo PEF

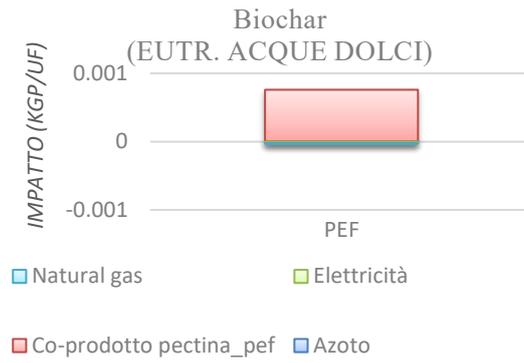


Figura 3.5.24: Contributi impatto P biochar con UF biomassa metodo DES

Analisi per il metodo US segue nelle Fig.3.5.25, Fig.3.5.26 e Fig.3.5.27:

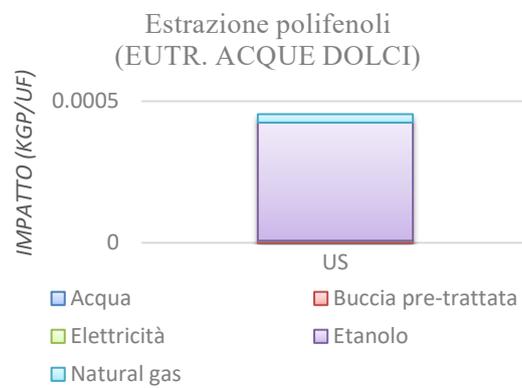


Figura 3.5.25: Contributi impatto P polifenolo con UF biomassa metodo US

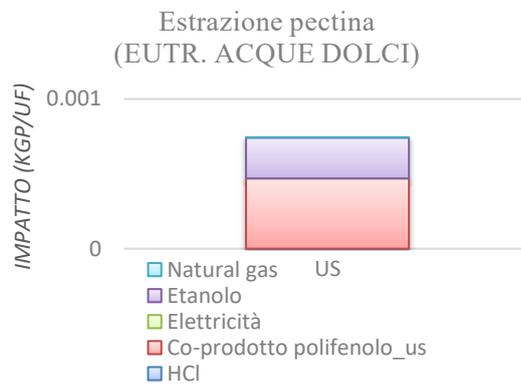


Figura 3.5.26: Contributi impatto P pectina con UF biomassa metodo US

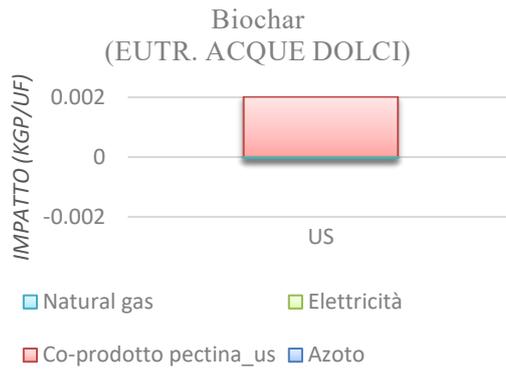


Figura 3.5.27: Contributi impatto P biochar con UF biomassa metodo US

-Eutrofizzazione acque marine

Analisi metodo DES segue nelle Fig.3.5.28, Fig.3.5.29 e Fig.3.5.30.

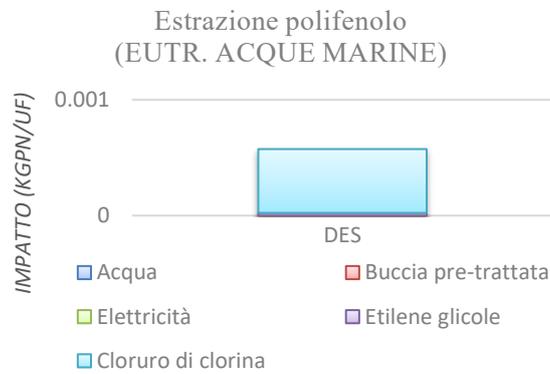


Figura 3.5.28: Contributi impatto N polifenolo con UF biomassa metodo DES

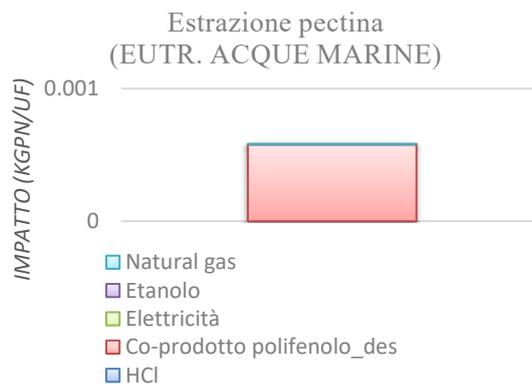


Figura 3.5.29: Contributi impatto N pectina con UF biomassa metodo DES

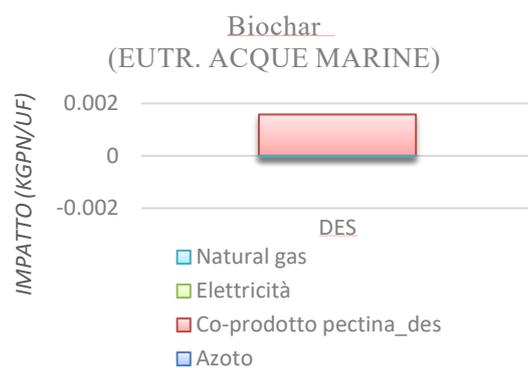


Figura 3.5.30: Contributi impatto N biochar con UF biomassa metodo DES

Analisi metodo PEF segue nelle Fig.3.5.31, Fig.3.5.32 e Fig.3.5.33:

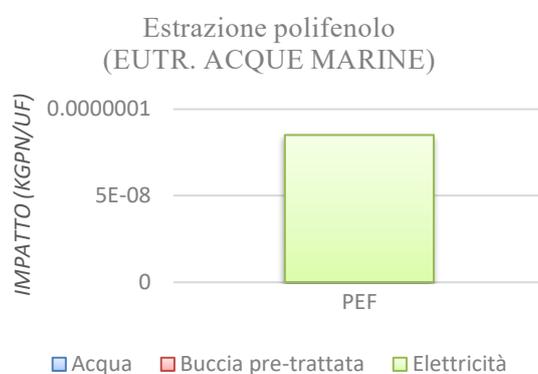


Figura 3.5.31: Contributi impatto N polifenolo con UF biomassa metodo PEF

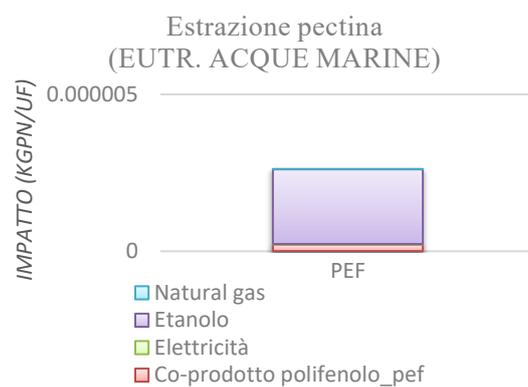


Figura 3.5.32: Contributi impatto N pectina con UF biomassa metodo PEF

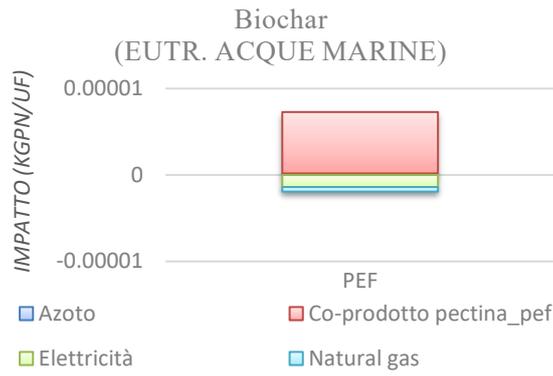


Figura 3.5.33: Contributi impatto N biochar con UF biomassa metodo PEF

Analisi metodo US segue nelle Fig.3.5.34, Fig.3.5.35 e Fig.3.5.36.

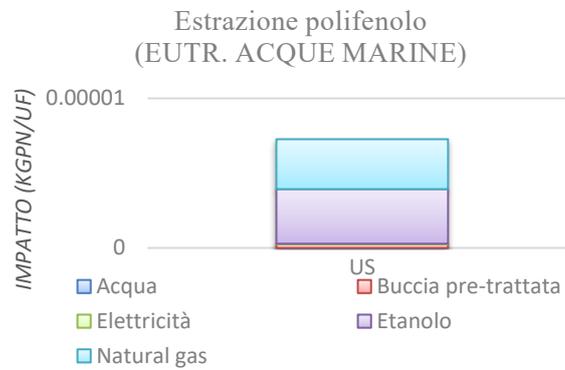


Figura 3.5.34: Contributi impatto N polifenolo con UF biomassa metodo US

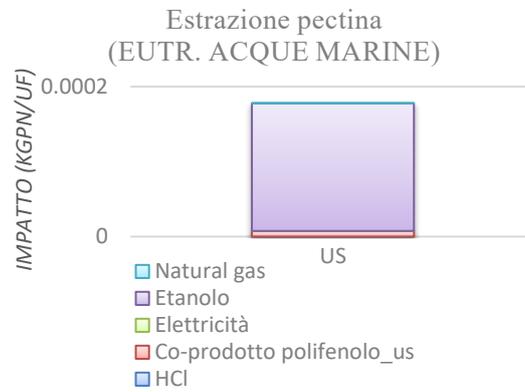


Figura 3.5.35: Contributi impatto N pectina con UF biomassa metodo US

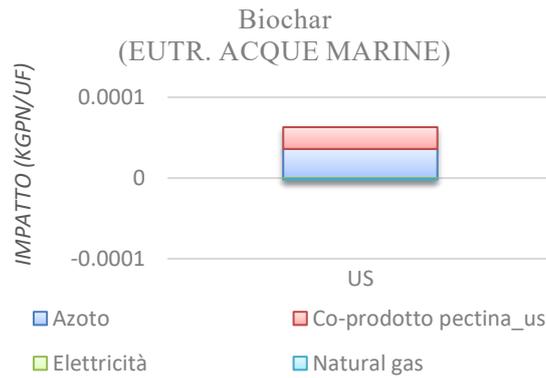


Figura 3.5.36: Contributi impatto N biochar con UF biomassa metodo US

-CED

La stessa analisi si è eseguita anche per capire i contributi energetici nei vari prodotti. Come nel caso precedente si è inizialmente analizzato l'impianto con l'estrazione con metodo DES segue nelle Fig.3.5.37, Fig.3.5.38 e Fig.3.5.39.

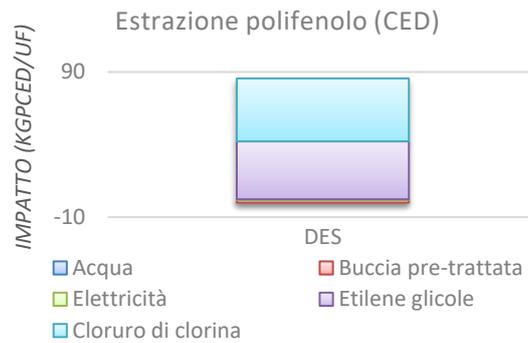


Figura 3.5.37: Contributi impatto CED polifenolo con UF biomassa metodo DES

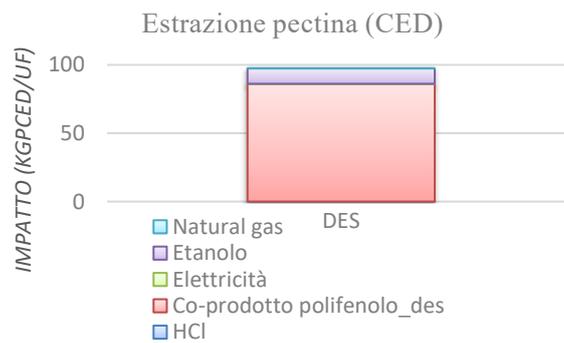


Figura 3.5.38: Contributi impatto CED pectina con UF biomassa metodo DES

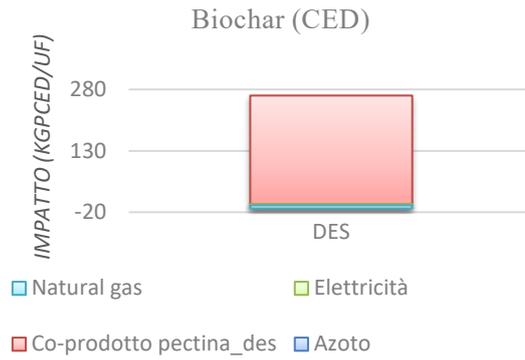


Figura 3.5.39: Contributi impatto CED biochar con UF biomassa metodo DES

Segue analisi con metodo PEF segue nelle Fig.3.5.40, Fig.3.5.41 e Fig.3.5.42.

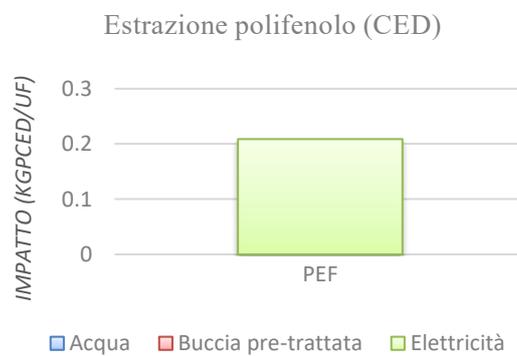


Figura 3.5.40: Contributi impatto CED polifenolo con UF biomassa metodo PEF

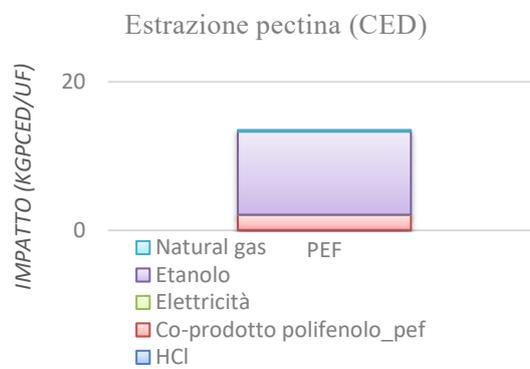


Figura 3.5.41: Contributi impatto CED pectina con UF biomassa metodo PEF

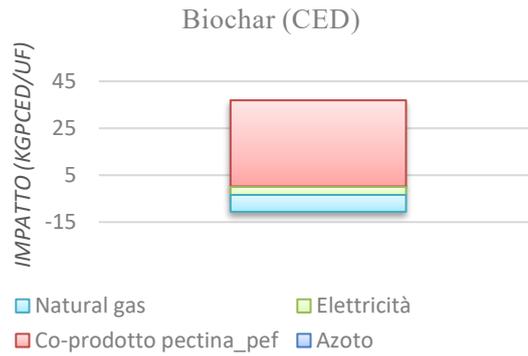


Figura 3.5.42: Contributi impatto CED biochar con UF biomassa metodo PEF

Analisi metodo US segue nelle Fig.3.5.43, Fig.3.5.44 e Fig.3.5.45.

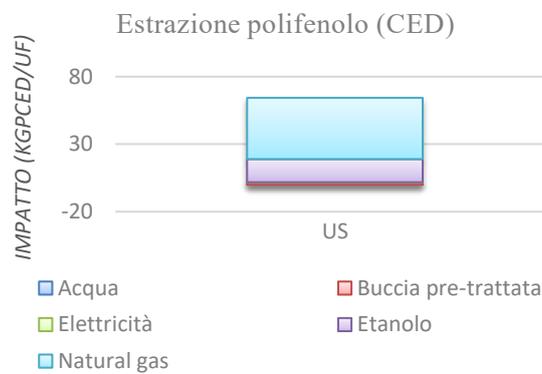


Figura 3.5.43: Contributi impatto CED polifenolo con UF biomassa metodo US

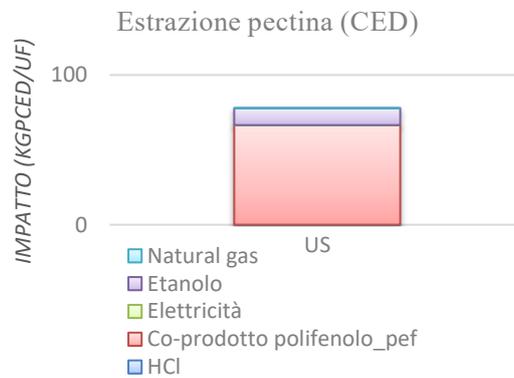


Figura 3.5.44: Contributi impatto CED pectina con UF biomassa metodo US

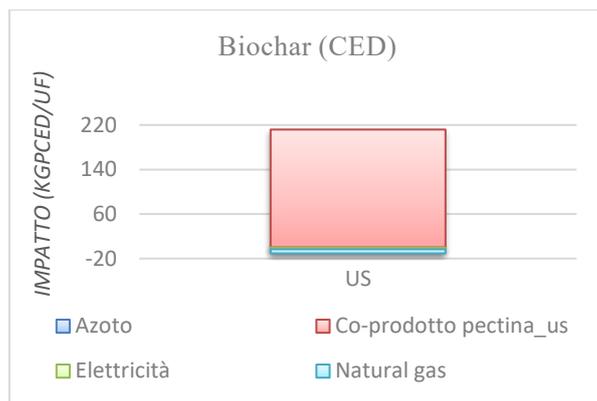


Figura 3.5.45: Contributi impatto CED biochar con UF biomassa metodo US

3.5.2 UF polifenoli

Cambiando l'unità funzionale si è effettuata nuovamente la caratterizzazione per i prodotti ricavati ma solamente per il GWP e per il CED perché rispecchiano i trend dell'unità funzionale biomassa.

-Global warming

Prima analisi con estrazione DES segue nelle Fig.3.5.46, Fig.3.5.47 e Fig.3.5.48.

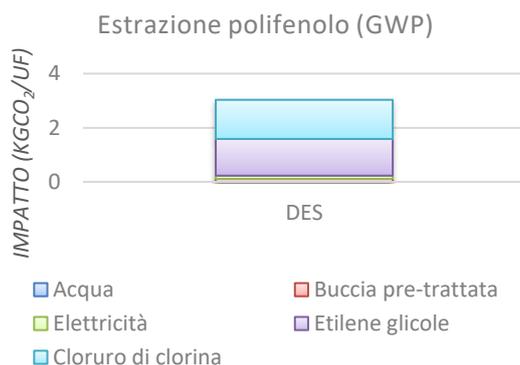


Figura 3.5.46: Contributi impatto polifenoli GWP con UF polifenoli metodo DES

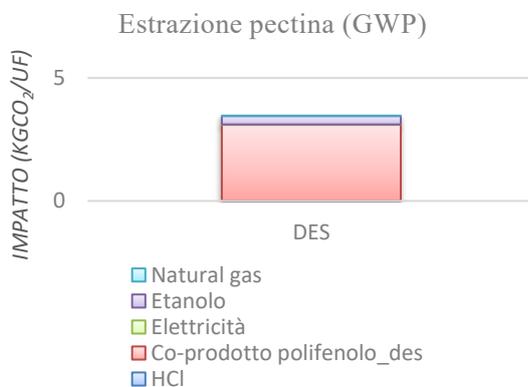


Figura 3.5.47: Contributi impatto pectina GWP con UF polifenoli metodo DES

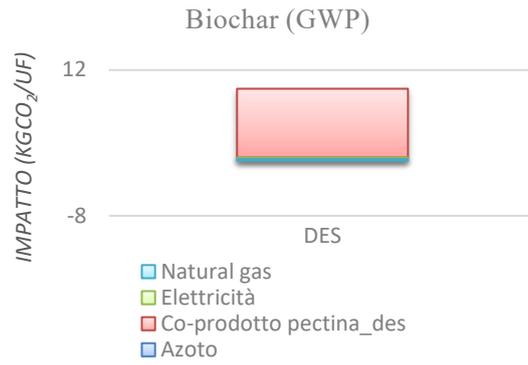


Figura 3.5.48: Contributi impatto biochar GWP con UF polifenoli metodo DES

Seconda analisi con estrazione PEF segue nelle Fig.3.5.49, Fig.3.5.50 e Fig.3.5.51.

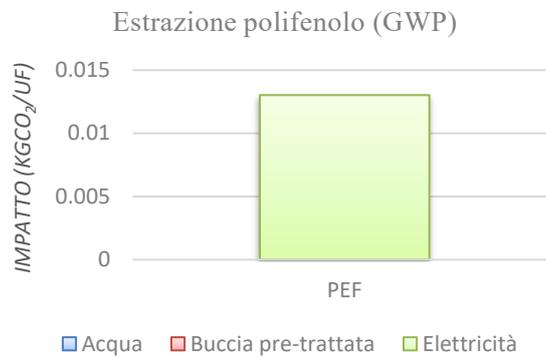


Figura 3.5.49: Contributi impatto polifenoli GWP con UF polifenoli metodo PEF

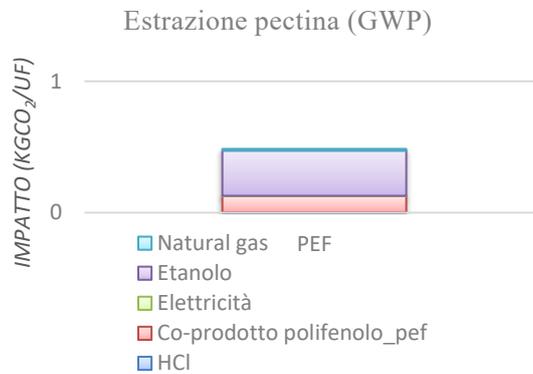


Figura 3.5.50: Contributi impatto pectina GWP con UF polifenoli metodo PEF

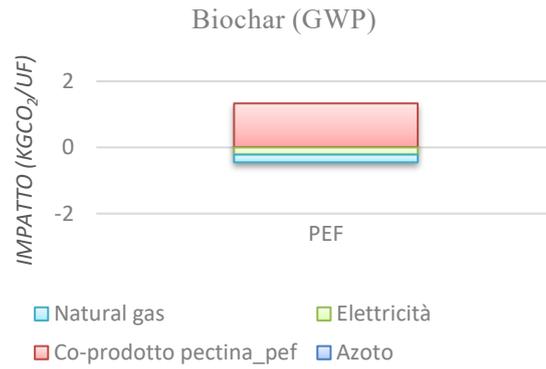


Figura 3.5.51: Contributi impatto biochar GWP con UF polifenoli metodo PEF

Terza analisi con estrazione US segue nelle Fig.3.5.52, Fig.3.5.53 e Fig.3.5.54.

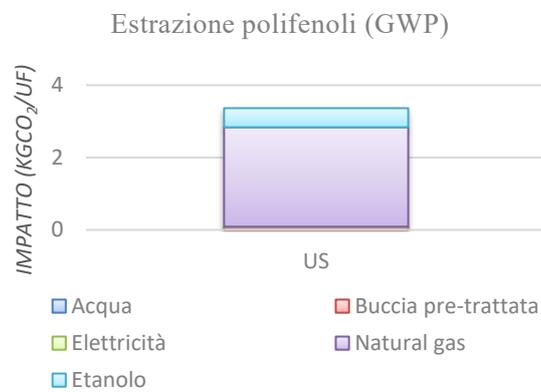


Figura 3.5.52: Contributi impatto polifenoli GWP con UF polifenoli metodo US

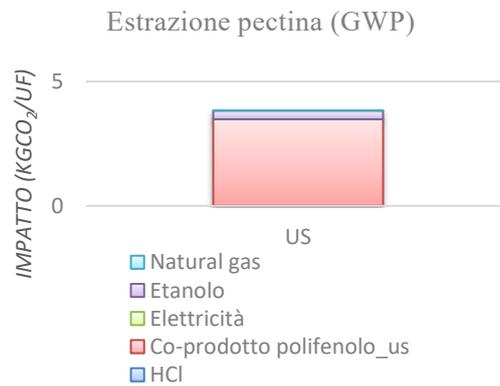


Figura 3.5.53: Contributi impatto pectina GWP con UF polifenoli metodo US

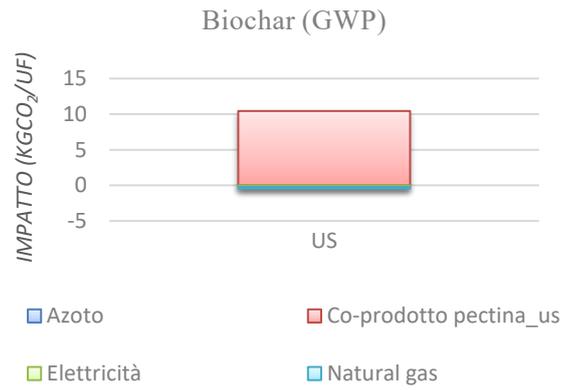


Figura 3.5.54: Contributi impatto biochar GWP con UF polifenoli metodo US

-CED

Prima analisi con estrazione DES segue nelle Fig.3.5.55, Fig.3.5.56 e Fig.3.5.57.

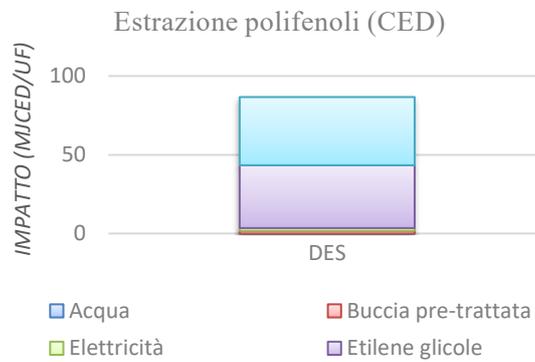


Figura 3.5.55: Contributi impatto polifenoli CED con UF polifenoli metodo DES

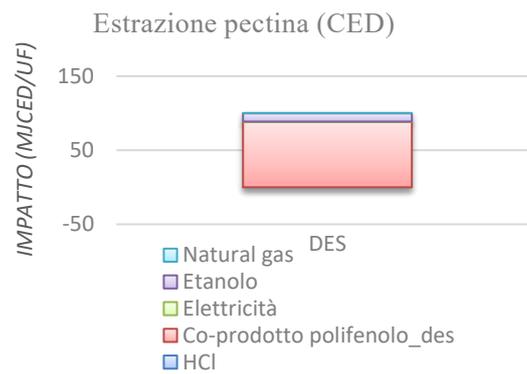


Figura 3.5.56: Contributi impatto pectina CED con UF polifenoli metodo DES

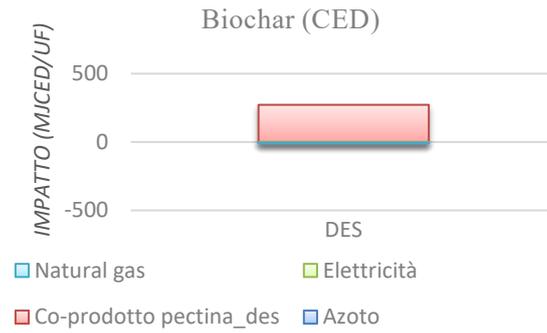


Figura 3.5.57: Contributi impatto biochar CED con UF polifenoli metodo DES

Seconda analisi con estrazione PEF segue nelle Fig.3.5.58, Fig.3.5.59 e Fig.3.5.60.

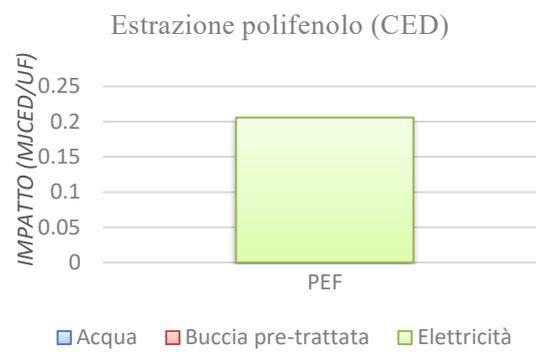


Figura 3.5.58: Contributi impatto polifenolo CED con UF polifenoli metodo PEF

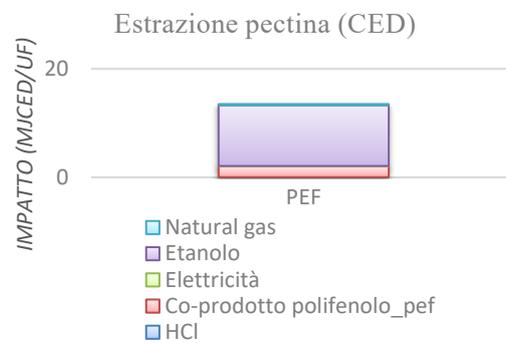


Figura 3.5.59: Contributi impatto pectina CED con UF polifenoli metodo PEF

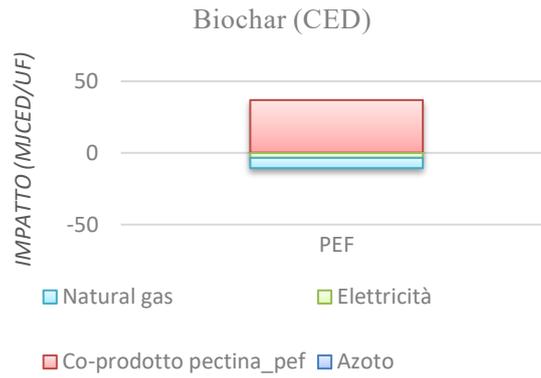


Figura 3.5.60: Contributi impatto biochar CED con UF polifenoli metodo PEF

Terza analisi con estrazione US segue nelle Fig.3.5.61, Fig.3.5.62 e Fig.3.5.63.

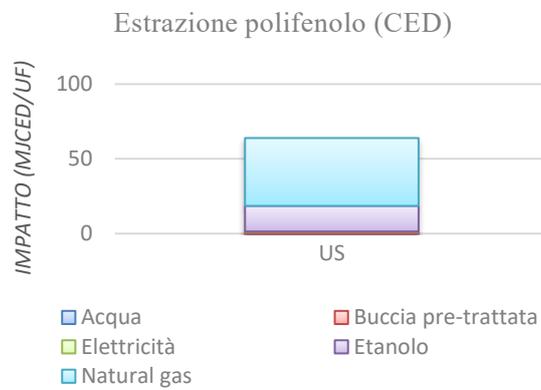


Figura 3.5.61: Contributi impatto polifenolo CED con UF polifenoli metodo US

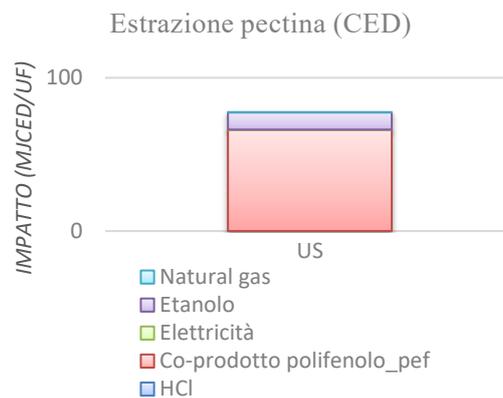


Figura 3.5.62: Contributi impatto pectina CED con UF polifenoli metodo US

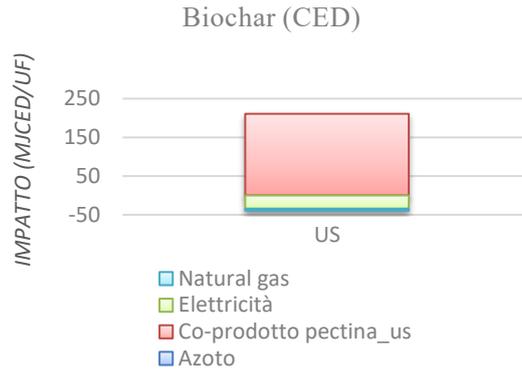


Figura 3.5.63: Contributi impatto biochar CED con UF polifenoli metodo US

3.5.3 UF biochar

Cambiando l'unità funzionale si è effettuata nuovamente la caratterizzazione per i prodotti ricavati.

-Global warming

Analisi con metodo estrattivo DES segue nelle Fig.3.5.64, Fig.3.5.65 e Fig.3.5.66.

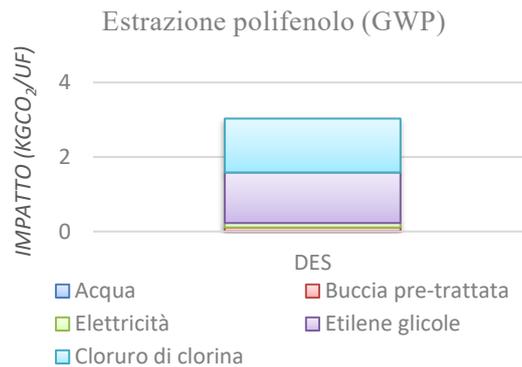


Figura 3.5.64: Contributi impatto polifenolo GWP con UF biochar metodo DES

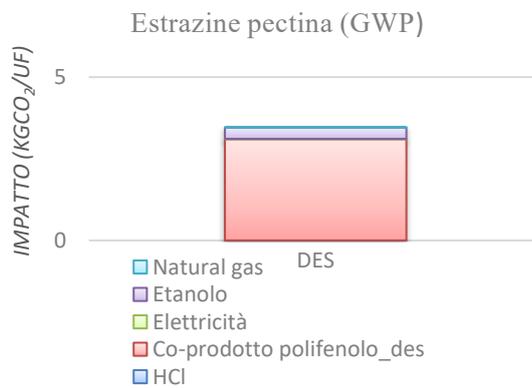


Figura 3.5.65: Contributi impatto pectina GWP con UF biochar metodo DES

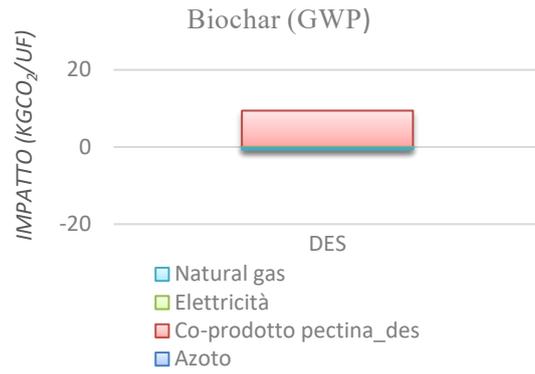


Figura 3.5.66: Contributi impatto biochar GWP con UF biochar metodo DES

Analisi con metodo estrattivo PEF segue nelle Fig.3.5.67, Fig.3.5.68 e Fig.3.5.69.

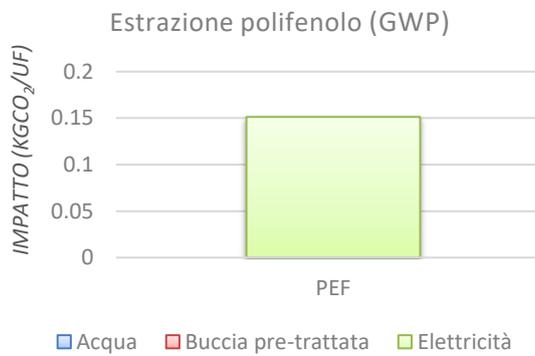


Figura 3.5.67: Contributi impatto polifenolo GWP con UF biochar metodo PEF

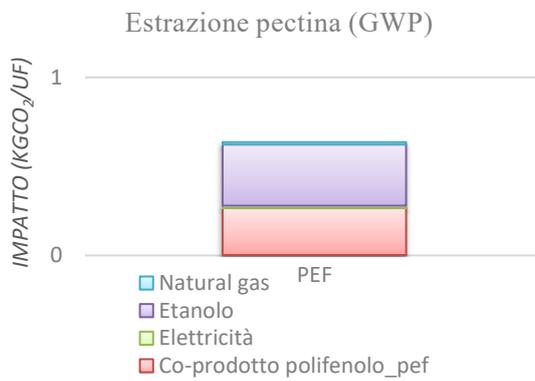


Figura 3.5.68: Contributi impatto pectina GWP con UF biochar metodo PEF

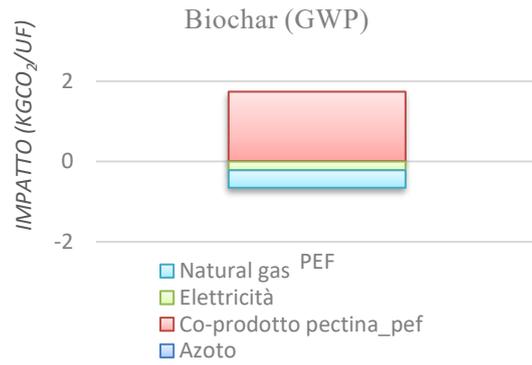


Figura 3.5.69: Contributi impatto biochar GWP con UF biochar metodo PEF

Analisi con metodo estrattivo US segue nelle Fig.3.5.70, Fig.3.5.71 e Fig.3.5.72.

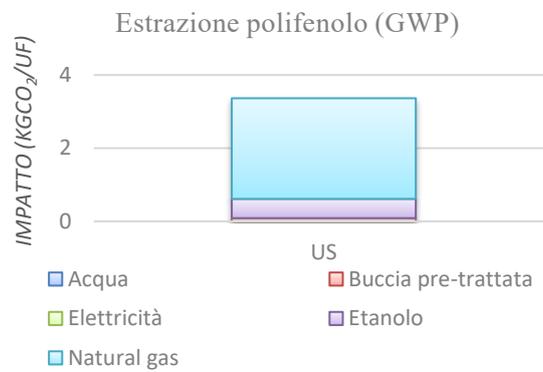


Figura 3.5.70: Contributi impatto polifenolo GWP con UF biochar metodo US

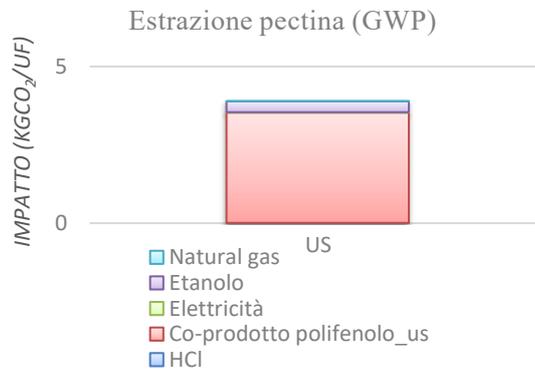


Figura 3.5.71: Contributi impatto pectina GWP con UF biochar metodo US

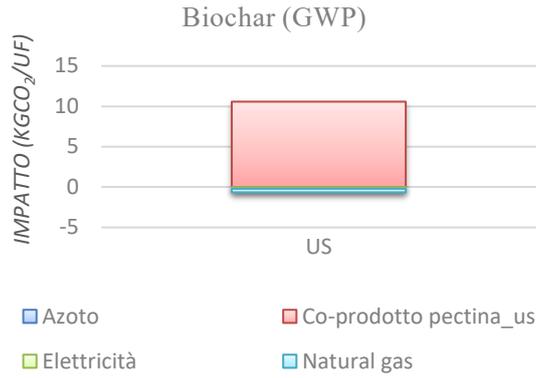


Figura 3.5.72: Contributi impatto biochar GWP con UF biochar metodo US

-CED

Metodo DES segue nelle Fig.3.5.73, Fig.3.5.74 e Fig.3.5.75.

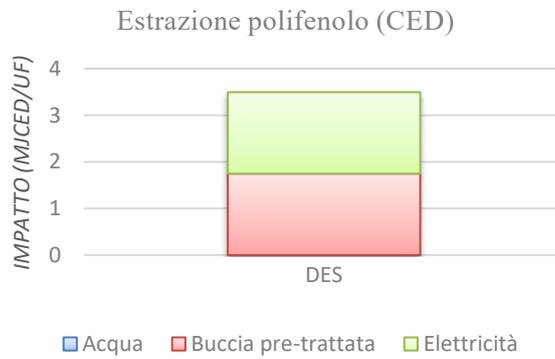


Figura 3.5.73: Contributi impatto polifenolo CED con UF biochar metodo DES

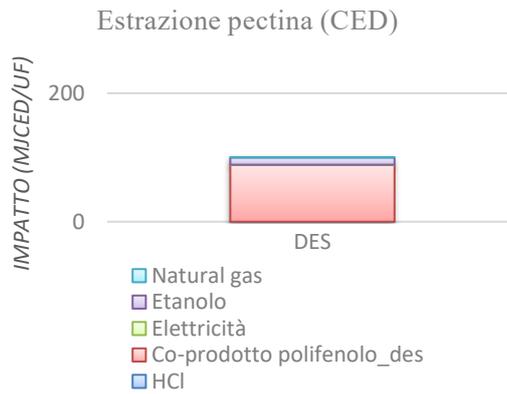


Figura 3.5.74: Contributi impatto pectina GWP con UF biochar metodo DES

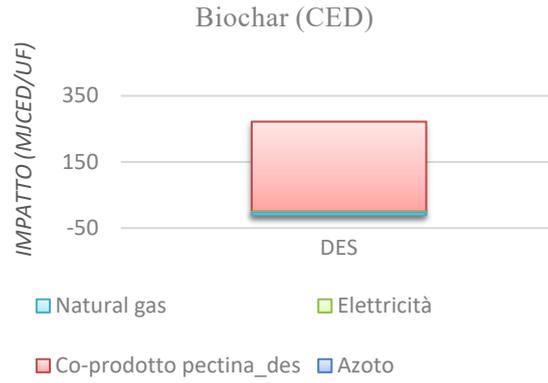


Figura 3.5.75: Contributi impatto biochar GWP con UF biochar metodo DES

Metodo PEF segue nelle Fig.3.5.76, Fig.3.5.77 e Fig.3.5.78.

:

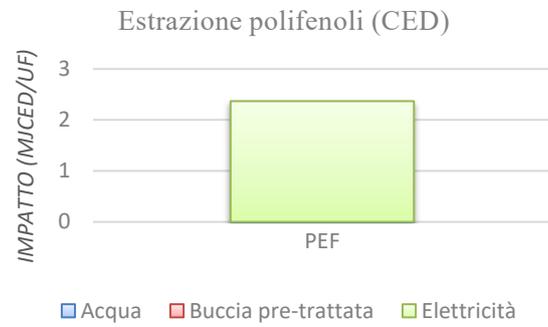


Figura 3.5.76: Contributi impatto polifenolo CED con UF biochar metodo PEF

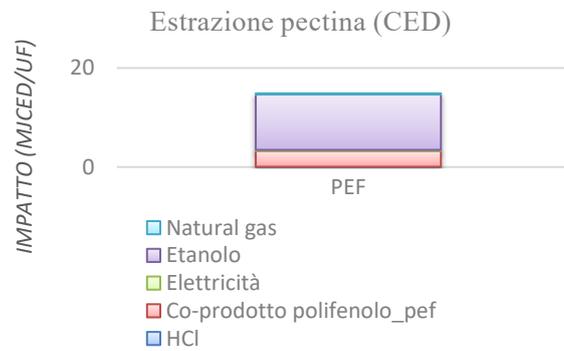


Figura 3.5.77: Contributi impatto pectina CED con UF biochar metodo PEF

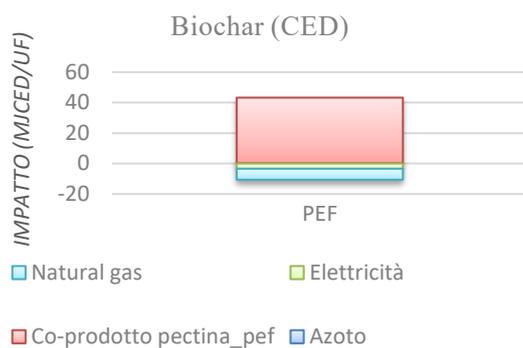


Figura 3.5.78: Contributi impatto biochar CED con UF biochar metodo PEF

Metodo US segue nelle Fig.3.5.79, Fig.3.5.80 e Fig.3.5.81.

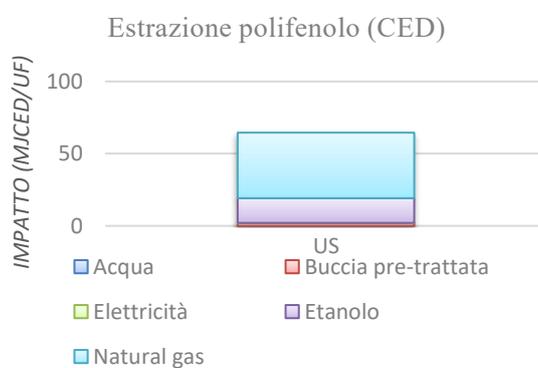


Figura 3.5.79: Contributi impatto polifenolo CED con UF biochar metodo US

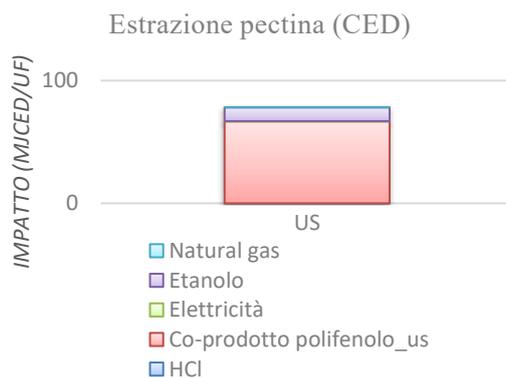


Figura 3.5.80: Contributi impatto pectina CED con UF biochar metodo US

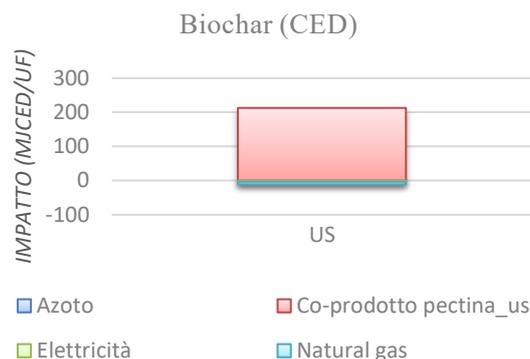


Figura 3.5.81: Contributi impatto biochar CED con UF biochar metodo US

Di notevole interesse questo tipo di visualizzazione degli impatti perché si mostra quanto la scelta di un solvente piuttosto che l'altro sia discriminante; infatti, quando si osserva l'impatto sui polifenoli a parità di polifenoli estratti per tutti i metodi (UF polifenolo) risulta che con la scelta del metodo DES i due solventi hanno un peso del 45% e del 48% mentre nel caso si usa il metodo PEF solamente del 10%, anche l'etanolo nel metodo US ha un peso dell'80% sull'emissioni totali di CO₂. Inoltre, si vede come l'estrazione US sia quella ad avere una richiesta maggiore di calore, confrontando non solo l'analisi GW ma anche quella con metodo CED. Nell'estrazione della pectina è interessante notare come la percentuale maggiore, nel caso del PEF, si ha per la componente elettrica mentre nelle altre due ha un peso maggiore lo scarto prodotto dall'estrazione dei polifenoli perché più inquinante. L'analisi del biochar ha permesso di capire come la spesa energetica venisse perfettamente compensata, attribuendo tutto l'impatto allo scarto, ovviamente l'azoto ricopre una piccolissima percentuale perché ricircolato. Non si è considerato il consumo energetico ed elettrico nella pirolisi perché grazie alla produzione di elettricità ed energia questa fase risulta auto bilanciata.

4. Analisi economica del processo

La sostenibilità economica è un approccio che mira a conciliare la crescita economica con la protezione dell'ambiente e il benessere sociale, garantendo così una migliore qualità della vita per le generazioni presenti e future, motivo per cui non può esserci solo la sostenibilità ambientale ma quest'ultima deve essere affiancata da quella economica.

Per studiare la fattibilità di questo processo si è quindi effettuata un'analisi economica, raccogliendo e interpretando dati al fine di comprendere le dinamiche, le tendenze e gli impatti economici.

Per effettuare l'analisi serve quantificare il CAPEX (capital expenditures), OPEX (operating expenses) e i ricavi dell'impianto.

4.1 Teoria analisi economica

4.1.1 CAPEX

Il *Capex* si riferisce agli investimenti in beni capitali da parte di un'azienda, rappresentano l'acquisto, l'ampliamento di edifici, macchinari e altre risorse utilizzate per condurre l'attività aziendale.

Questo parametro rappresenta un investimento a lungo termine e vengono capitalizzati nell'attiva dell'azienda, diversamente dai costi operativi registrati come spese nell'anno in cui si verificano.

Tra tutti gli aspetti che interessano il *Capex*, in questo studio ci si è focalizzati su quello dell'acquisizione di nuovi beni perché si è analizzato un impianto che deve ancora nascere. Questi investimenti sono necessari per supportare la crescita, aumentare la capacità produttiva o migliorare l'efficienza operativa.

Per stimare il costo capitale si è seguito quanto spiegato nel libro '*Analysis, synthesis and design of chemical processes*' di R. Turton et al., anche se può presentare un errore del 30% in quanto si basa su analisi statistiche di diversi impianti chimici.

Partendo dalla semplificazione che il costo capitale è solamente quello per costruire il nuovo impianto chimico, è necessario dimensionare le apparecchiature per poi ottenere il C_p^0 da tabelle note e incrementare il prezzo al 2016 a causa dell'inflazione, poiché i prezzi di acquisto delle apparecchiature sono del 2003, ma normalizzati al 2001.

I costi di acquisto per le apparecchiature operanti a pressione ambiente e con una struttura in carbone sono fittati con l'Eq.4.1 che segue:

$$\log C_p^0 = K_1 + K_2 \cdot \log(A) + K_3 \cdot [\log(A)]^2 \quad (4.1)$$

Con A pari all'area e i valori di K_1 , K_2 e K_3 sono tabellati in R.Turton et al,2018 e dipendono dal tipo di macchinario utilizzato.

Per ottenere il prezzo del 2019, tenendo in conto l'inflazione, si sono usati i valori di CEPCI (Chemical Engineering Plant Cost Index) del 2019 e del 2001 che rispettivamente sono 607 e 397 come in Eq.4.2. Si è considerato il CEPCI del 2019 perché non influenzato dalla pandemia e dalla guerra in Ucraina.

$$C_{BM,2019} = C_{BM,2001} \left(\frac{CEPCI_{2019}}{CEPCI_{2001}} \right) \quad (4.2)$$

Infine, è necessario calcolare il modulo totale dei costi C_{TM} con l'Eq.4.3, dove 1.18 corrisponde al fattore di Lang:

$$C_{TM} = 1.18 \cdot \int_{i=1}^n C_{BM,i} \quad (4.3)$$

4.1.2 Opex

L'*Opex* si riferisce ai costi operativi di un'azienda attribuiti alle sue attività quotidiane, sono dei costi necessari per mantenere e far funzionare un'azienda e possono variare molto in base al tipo di impianto. Comprendono i costi del personale (salari e stipendi), i costi per le utenze (elettricità e gas), i costi per le materie prime, nel nostro caso i solventi, inoltre anche i costi per le spese generali e amministrative come le spese legali, le spese di marketing e pubblicità.

Una gestione efficace degli *Opex* è cruciale per garantire che le spese siano ottimizzate, che i budget siano rispettati e che l'azienda sia in grado di generare profitti sostenibili, contribuendo a migliorare la redditività aziendale e a preservare la salute finanziaria dell'organizzazione.

Utilizzando il metodo di Turton si sono individuati i costi diretti, costi fissi e generali:

- Costi diretti di produzione rappresentano le spese operative che variano con il ritmo di produzione. Quando la domanda del prodotto diminuisce, riducendo la produzione, porta ad una riduzione dei fattori che compongono i costi diretti.
- Costi fissi di produzione sono indipendenti dalle variazioni della produzione, vengono addebitati a tassi costanti anche quando l'impianto non è in funzione.
- Spese generali sono necessari per lo svolgimento delle funzioni aziendali, comprendono le funzioni di gestione, vendite e ricerca. Le spese generali variano raramente con il livello di produzione.

Nell'analisi che segue si sono usati i costi capitali fissi (FCI), i costi di manodopera lavorativa (C_{OL}), i costi delle utilities (C_{UT}), i costi dei trattamenti dei rifiuti (C_{WT}) e i costi delle materie prime (C_{RM}) per calcolare il costo di manifattura (COM) con l'Eq.4.4. ed infine i costi totali operativi (OPEX) con Eq.4.5. La suddivisione fatta è presentata nella Tab.4.1.

$$COM = 0.280 \cdot FCI + 2.73 \cdot C_{OL} + 1.23 \cdot (C_{UT} + C_{WT} + C_{RM}) \quad (4.4)$$

| | |
|---|----------------------------|
| COSTI PROD. DIRETTA (Turton R. et al.,2018) | |
| 1. Materie prime | C_{RM} |
| 2. Trattamento rifiuti | C_{WT} |
| 3. Utilities | C_{UT} |
| 4. Manodopera lavorativa | C_{OL} |
| 5. Supervisione diretta | $0.18 C_{OL}$ |
| 6. Manutenzione | $0.06 FCI$ |
| 7. Forniture operative | $0.009 FCI$ |
| 8. Laboratorio | $0.15 C_{OL}$ |
| 9. Brevetti e royalties | $0.03 COM$ |
| COSTI PROD. FISSI | |
| 1. Deprezzamento | $0.1 FCI$ |
| 2. Tasse locali | $0.032 FCI$ |
| 3. Spese generali impianto | $0.708 C_{OL} + 0.036 FCI$ |
| COSTI GENERALI | |
| 1. Amministrazione | $0.177 C_{OL} + 0.009 FCI$ |
| 2. Distribuzione e vendita | $0.11 COM$ |
| 3. Ricerca e sviluppo | $0.05 COM$ |

Tabella 4.1: Divisione costi operativi (Turton R. et al.,2018)

Ricavando il costo operativo con la formula:

$$Opex = C_{RM} + C_{WT} + C_{UT} + 2.215 \cdot C_{OL} + 0.19 \cdot COM + 0.146 \cdot FCI$$

(4.5)

4.1.3 Net Present Value

Il Net Present Value (NPV), o Valore Attuale Netto, valuta la redditività di un investimento o di un progetto. Rappresenta la differenza tra il valore attuale dei flussi di cassa attesi generati dall'investimento e il costo iniziale dell'investimento stesso. Ecco perché è necessario stimare i flussi di cassa futuri includendo anche eventuali investimenti futuri.

L'interpretazione del NPV dipende dal suo valore:

- Positivo, significa che il valore attuale dei flussi di cassa attesi superano il costo iniziale dell'investimento, indicando che l'investimento potrebbe essere redditizio.
- Negativo, significa che il valore attuale dei flussi di cassa attesi è inferiore al costo iniziale dell'investimento, indicando un possibile risultato non redditizio.

Il NPV viene spesso utilizzato come criterio di valutazione per prendere decisioni sulla fattibilità dell'impianto. Se più progetti vengono confrontati, il progetto con il valore più alto è preferito in quanto teoricamente crea un valore aggiuntivo per l'azienda.

La formula utilizzata per il calcolo del valore di NPV è la Eq.4.6:

$$NPV = \frac{Cash\ flow}{(i + 1)^t} - FCI \quad (4.6)$$

Dove i =interesse e t =numero di anni.

4.1.4 Payback time

Payback Time, ovvero tempo di recupero, è un metodo per valutare la rapidità con cui un impianto può recuperare il costo iniziale dell'investimento, indicando così il periodo di tempo necessario per ripagare gli investimenti.

Un payback time più breve indica un periodo di recupero più rapido dell'investimento, il che può essere considerato positivo. Tuttavia, il payback time da solo non considera il valore temporale del denaro o il rendimento a lungo termine dell'investimento. Pertanto, è importante considerare anche altre metriche, come il NPV, per ottenere una valutazione completa dell'investimento.

L'equazione che descrive il payback time è la Eq.4.7:

$$Payback\ time = \frac{FCI}{Flusso\ di\ cassa\ continuo} \quad (4.7)$$

4.1.5 Cumulative Cash Flow

Il cumulative cash flow (CCF), o flusso di cassa cumulativo, è una misura finanziaria utilizzata per valutare il flusso di cassa generato da un'attività nel corso del tempo, tenendo conto dell'entrata e dell'uscita di denaro.

Il CCF viene calcolato sommando i flussi di cassa netti dell'anno precedente. I flussi di cassa netti rappresentano la differenza tra l'entrata e l'uscita di denaro in un determinato periodo. Se

il flusso di cassa netto è positivo, significa che c'è stato un ingresso di denaro maggiore rispetto alle uscite, mentre se è negativo, indica che le uscite hanno superato gli ingressi.

Il CCF fornisce una visione complessiva del flusso di cassa accumulato nel corso del tempo e può essere utilizzato per valutare la liquidità, la sostenibilità finanziaria e la redditività di un'attività o un progetto.

4.2 Risultati ottenuti

4.2.1 CAPEX

Per capire il costo delle apparecchiature è necessario calcolare le aree o i volumi delle apparecchiature, le dimensioni sono state calcolate come il prodotto della portata volumetrica per il tempo di esercizio di quell'apparecchiatura, ottenendo i valori riportati nella tabella seguente Tab.4.2.

| Fase | Macchinario | Volume (m ³) | Area (m ²) |
|----------------------|-------------|--------------------------|------------------------|
| Pretrattamento | Evaporatore | 14.5 | |
| | Filtro | 0.297 | |
| Estr. polifenoli DES | Mixer | 2.23 | |
| | Centrifuga | 1.74 | |
| | Filtro | 0.223 | |
| Estr. polifenoli PEF | Recipiente | 0.223 | |
| | Pressa | 1.72 | |
| Estr. polifenoli US | Recipiente | 2.68 | |
| | Centrifuga | 0.67 | |
| | Evaporatore | 17.86 | |
| Estr. pectina MAE | Recipiente | 0.892 | |
| | Centrifuga | 0.446 | 0.284 |
| | Scambiatore | | 72.98 |
| Pirolisi | Recipiente | 36.822 | |
| | Forno | | 295.83 |
| | Scambiatore | | 141.44 |

Tabella 4.2: Dimensioni delle apparecchiature dell'impianto

Una volta nota l'area, grazie all'equazione citata sopra si è calcolato il costo d'acquisto C_P^0 e per molti si è usata la correzione con il fattore di pressione F_P , con il fattore di materiale F_M che costituiscono il fattore F_{BM} in funzione di B_1 e B_2 con l'equazione caratteristica di ogni macchinario come spiegato nell'appendice A del libro di Turton.R. et al.,2018. Tramite queste correzioni si ottiene il C_{BM} , convertito poi secondo i valori di inflazione, ottenendo i valori di Tab.4.3.

| Macchinario | C_P^0 | F_{BM} | F_M | F_P | B_1 | B_2 | C_B 2016 (€) |
|----------------|---------|----------|-------|-------|-------|-------|----------------|
| Filtro PT | 3720.33 | 1.65 | | | | | 8380.585 |
| Mixer DES | 8920 | 1.12 | | | | | 13639.28 |
| Filtro DES | 4014 | 1.65 | | | | | 9041.11 |
| Recipiente PEF | 6414.73 | | 1 | 1 | 1.49 | 1.52 | 6414.727 |

| | | | | | | | |
|---------------------|----------|--|------|---|------|------|----------|
| Recipiente US | 2144 | | 1 | 1 | 1.49 | 1.52 | 8810.49 |
| Centrifuga US | 490.76 | | 1.57 | | | | 2103.834 |
| Recipiente MAE | 2678.08 | | 1 | 1 | 1.49 | 1.52 | 11005.25 |
| Recipiente Pirolisi | 25775.72 | | 1 | 1 | 2.25 | 1.92 | 146742.4 |

Tabella 4.3: Fattori correttivi per il calcolo del costo capitale (Turton R. et al.,2018)

Nel caso dell'estrazione PEF, US e MAE un altro equipment essenziale è il magnetrone in grado di generare campi elettrici, ultrasuoni e microonde, ma in questo caso il discriminante per il prezzo non è la dimensione ma la potenza in grado di essere generata. Per altri macchinari invece si è preso il costo da scheda tecniche, nello specifico per la pirolisi si è considerato l'acquisto di un pirolizzatore che include tutti gli equipment per ottenere i quattro possibili prodotti senza usare successivi condensatori ricavando i costi di Tab.4.4:

| Macchinario | CB 2019 (€) |
|---|-------------|
| Evaporatore (Stalam,2023) | 5033 |
| Magnetrone (Guoguang Electric Co,2023) | 3520 |
| Centrifuga MAE (Dalian Reyes import & Export CO., LTD. 2023) | 15103 |
| Scambiatore MAE (H. Stars Group,2023) | 18307 |
| Pressa (Zhongjifurun, 2023) | 1370 |
| Pirolizzatore (Beston,2023) | 49000 |

Tabella 4.4: Costi capitali ricavati da schede tecniche

La pirolisi produce il syngas che con un impianto di cogenerazione si trasforma in elettricità e calore, per questo motivo bisogna considerare questo prezzo aggiuntivo () e il prezzo finale dell'impianto cresce. Considerando i tre diversi impianti si ottengono i costi capitoli finali che seguono rispettivamente Tab.4.5 per l'impianto con estrazione DES, Tab.4.6 per l'impianto con metodo PEF e Tab.4.7 per l'impianto con estrazione US:

| Metodo 1 | C _{TM} |
|--|-----------------|
| PRETRATTAMENTO | 15828.73788 |
| ESTRAZIONE DES | 44586.20563 |
| MAE | 56564.19939 |
| PIROLISI (CHP , Epa.gov,2017) | 230976.0719 |
| COGENERAZIONE | 3985447.5766 |
| CAPEX | € 4,347,955.21 |

Tabella 4.5: Capex impianto con metodo DES

| Metodo 2 | C _{TM} |
|----------------|-----------------|
| PRETRATTAMENTO | 0 |
| ESTRAZIONE PEF | 13339.57786 |
| MAE | 56564.19939 |

| | |
|---|-----------------------|
| PIROLISI (CHP , Epa.gov,2017) | 230976.0719 |
| COGENERAZIONE | 3985447.5766 |
| CAPEX | € 4,300,879.85 |

Tabella 4.6: Capex impianto con metodo PEF

| Metodo 3 | C _{TM} |
|---|-----------------------|
| PRETRATTAMENTO | 15828.73788 |
| ESTRAZIONEUS | 24914.70571 |
| MAE | 56564.19939 |
| PIROLISI (CHP , Epa.gov,2017) | 230976.0719 |
| COGENERAZIONE | 3985447.5766 |
| CAPEX | € 4,328,283.71 |

Tabella 4.7: Capex impianto con metodo US

Come si può notare Fig.4.1, nel caso dell'impianto con estrazione PEF il costo capitale è il minore dato che non serve acquistare tutte le apparecchiature del pretrattamento. Il metodo DES invece è quello che richiede un costo di investimento maggiore perché ha più apparecchiature e le portate dei solventi da trattare sono elevate, conseguenzialmente le aree dei macchinari.

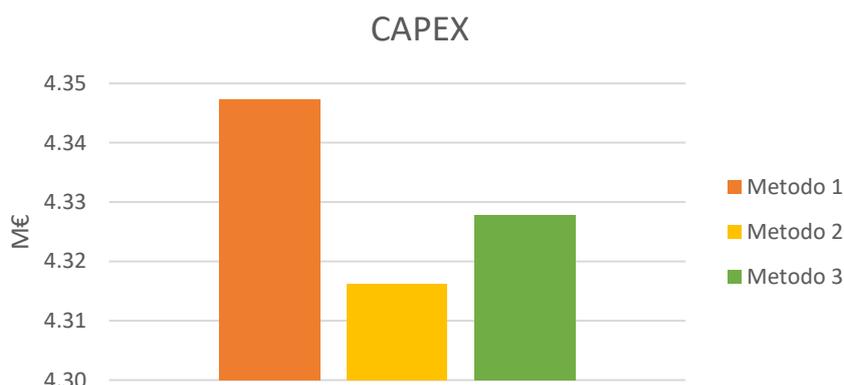


Figura 4.1: Differenza costi capitali

La distribuzione del costo capitale dell'azienda viene effettuata sui primi 5 anni di vita di quest'ultima, scegliendo un tasso di interesse, nel caso in esame del 2%. Questo concetto finanziario è noto come ammortamento, rappresenta il modo in cui le aziende assegnano il costo di un bene a più periodi contabili, anziché addebitarlo interamente nell'anno in cui è stato acquistato. Così facendo è possibile recuperare gradualmente il costo di un bene nel corso della sua vita utile stimata, l'ammortamento ha un impatto diretto sul bilancio e sullo stato patrimoniale di un'azienda. Inoltre, rappresenta solo l'allocazione del costo del bene nel tempo e non tiene conto del suo effettivo deprezzamento o obsolescenza.

L'ammortamento è stato calcolato con l'equazione seguente Eq.4.7:

$$\begin{aligned}
 \text{Numeratore} &= (i + 1)^t \cdot i; \\
 \text{Denominatore} &= (1 + i)^t - 1; \\
 \text{Ammortamento} &= \frac{\text{Numeratore}}{\text{Denominatore}}
 \end{aligned}$$

(4.7)

Dove i =interesse e t =numero di anni.

In questo modo si è trovato un valore pari a 0.21 e lo si è moltiplicato per il costo capitale nei primi 5 anni di vita dell'impianto.

4.2.2 OPEX

Nel caso dell'impianto in studio per calcolare il costo di manodopera lavorativa si è stimato che ci siano 3 operai per occuparsi dei 2 evaporatori, che sono i macchinari che lavorano con la percentuale di solido maggiore, altri 2 operai che mensilmente vanno a prendere le bucce d'arance uno nel consorzio di Ribera e uno in quello di Catania e si occupano di depositarlo in azienda e altri due ingegneri di controllo per controllare con un apposito sistema di sicurezza i possibili pericoli. Le stime fatte per gli stipendi su base lorda mensile sono rispettivamente di 1500€, 1800€ e 2500€. Nel calcolo non si sono considerati i manager perché l'impianto fa parte di una società più grande. Gli stipendi sono basati su turni di lavoro di 8 ore con un mese di ferie.

Seguono i valori dei costi operativi di ogni fase, utilizzando i dati per le utilities e per le materie prime e solventi prese dal libro di R. Turton invece per i costi di smaltimento quelli trovati sul sito INAIL.it. Per il costo operativo, dato che si ha un recupero dei solventi, serve tenerlo in considerazione; infatti, l'OPEX dal primo al secondo anno si riduce notevolmente perché si deve comprare una quantità al massimo il 30% di quella del primo anno per la colina cloridrica. L'impianto di recupero del solvente non è interno al processo studiato però poiché noi forniamo la materia prima il prezzo a cui lo rivende all'azienda è molto basso, trascurabile in confronto al prezzo di mercato. I costi operativi sono riassunti in Tab.4.8., Tab.4.9, Tab.4.10, Tab.4.11, Tab.4.12, Tab.4.13.

PRETRATTAMENTO

| PRETRATT. | | (€/GJ) | (€/kg) | (GJ) | kg | (€/anno) |
|------------------|---|--------|--------|----------|--------|----------|
| Materia prima | Buccia | | 0.03 | | 340000 | 10200 |
| C_{RM} | | | | | | 10200 |
| C_{WT} | | | | | | 0 |
| Utilities | Natural gas (NG) (Trading Economics, 2023) | 0.13 | | 227.1091 | | 29.63 |
| | Elettricità (EL) (Arera,2021) | 0.23 | | 1848 | | 240.24 |
| C_{UT} | | | | | | 269.87 |
| C_{OL} | | | | | | 0 |
| FCI | | | | | | 15288.77 |
| COM | | | | | | 17158.81 |
| OPEX | | | | | | 15962.21 |

Tabella 4.8: Costo operativo pretrattamento

Il costo di smaltimento della buccia di arancia è di 0.07 €/kg (Inail.it,2021) ma per l'impianto in analisi è la materia prima da valorizzare quindi per incentivare il consorzio a dare a noi il suo rifiuto lo si paga con un valore 0.027 €/kg che è comunque un'entrata per il consorzio che non dovrà pagare la tassa di smaltimento.

ESTRAZIONE POLIFENOLI

| DES | | (€/GJ) | (€/kg) | (kg) | (GJ) | (€/anno) | (€ ² anno) |
|-----------------|---|--------|--------|-------------|-------|----------|-----------------------|
| Materia prima | Colina di cloruro (ChemAnalyst,2023) | | 0.284 | 578496.4 | | 164293 | 32858.6 |
| | Etilene glicole (Turton R. et al.,2018) | | 1.488 | 1065765.12 | | 1585858 | 174444 |
| | Acqua (Turton R. et al.,2018) | | 0.030 | 100.82 | | 3.105 | 0.031 |
| C _{mm} | | | | | | 1750155 | 207303.1 |
| Rifiuti | Colina di cloruro (Inail,2021) | | 1.463 | 115699.28 | | 169268 | |
| | Etilene glicole (Inail,2021) | | 1.360 | 117234.1632 | | 159520 | |
| | Acqua (Inail,2021) | | 0.86 | 1.008 | | 0.867 | |
| C _{WT} | | | | | | 328789 | 328789.4 |
| Utilities | NG (Trading Economics, 2023) | 0.13 | | | | - | |
| | EL (Arera,2021) | 0.23 | | | 45460 | 6819.12 | |
| C _{UT} | | | | | | 6819.12 | 6819.12 |
| C _{OL} | | | | | | 160800 | 160800 |
| FCI | | | | | | 44586.2 | 44586.21 |
| COM | | | | | | 3016957 | 3016957 |
| OPEX | | | | | | 3021667 | 1478815 |

Tabella 4.9: Costo operativo estrazione DES

| PEF | | (€/GJ) | (€/kg) | (kg) | (GJ) | (€) | (€ ² anno) |
|-----------------|--------------------------------------|--------|--------|---------|----------|----------|-----------------------|
| Materia prima | Acqua (Turton R. et al.,2018) | | 0.030 | 144024 | | 4435.9 | 44.35 |
| C _{mm} | | | | | | 4435.9 | 44.35 |
| Rifiuti | Acqua (Inail,2021) | | 0.86 | 1440.24 | | 1238.6 | |
| C _{WT} | | | | | | 1238.6 | 1238.6 |
| Utilities | NG | | | | | - | |
| | El (Arera,2021) | 0.13 | | | 18243.55 | 2371.6 | |
| C _{ut} | | | | | | 2371.6 | 2371.6 |
| C _{OL} | | | | | | 160800 | 160800 |
| FCI | | | | | | 13339.5 | 13339.5 |
| COM | | | | | | 452615.9 | 452615.9 |
| OPEX | | | | | | 452162.8 | 447771.2 |

Tabella 4.10: Costo operativo estrazione PEF

| US | | (€/GJ) | (€/kg) | (kg) | (GJ) | (€) | (€ ² anno) |
|---------------|------------------------------------|--------|--------|---------|------|-----------|-----------------------|
| Materia prima | Etanolo (Turton R. et al.,2018) | | 1.138 | 3793512 | | 4317016.6 | 86340.33 |

| | | | | | | | |
|-----------------|--|------|--------|----------|---------|-----------|----------|
| | Acqua (Turton R. et al.,2018) | | 0.0308 | 4793576 | | 147642.14 | 1476.421 |
| C _{RW} | | | | | | 4464658.8 | 87816.75 |
| Rifiuti | Etanolo (Inail,2021) | | 1.2441 | 75870.24 | | 94390.1 | |
| | Acqua (Inail,2021) | | 0.86 | 47935.76 | | 41224.7 | |
| C _{WT} | | | | | | 135614.9 | 135614.9 |
| Utilities | NG (Trading Economics, 2023) | 0.13 | | | 8480.67 | 1106.7 | |
| | El (Arera,2021) | 0.23 | | | 18.8446 | 352.7 | |
| C _{UT} | | | | | | 1459.55 | 1459.5 |
| C _{OL} | | | | | | 160800 | 160800 |
| FCI | | | | | | 24914.705 | 24914.70 |
| COM | | | | | | 6106092.0 | 6106092 |
| OPEX | | | | | | 6121700.3 | 1744858 |

Tabella 4.11: Costo operativo estrazione US

ESTRAZIONE PECTINA

| MAE | | (€/GJ) | (€/kg) | (kg) | (GJ) | (€) | (€2°anno) |
|-----------------|-----------------------------------|--------|--------|----------|----------|----------|-----------|
| Materia prima | HCl (Turton R. et al.,2018) | | 0.094 | 5866.936 | | 551.4919 | 110.2984 |
| | Etanolo (Turton R. et al.,2018) | | 1.138 | 2901074 | | 3301422 | 56124.17 |
| C _{rm} | | | | | | 3301973 | 56234.47 |
| Rifiuti | HCl (Inail,2021) | | 1.33 | 1173.387 | | 1560.605 | |
| | Etanolo (Inail,2021) | | 1.2441 | 49318.25 | | 61356.84 | |
| C _{WT} | | | | | | 62917.44 | 62917.44 |
| Utilities | NG | | | | 78.51974 | - | |
| | El (Arera,2021) | 0.23 | | | 3790.08 | 492.7104 | |
| | Acqua raffreddamento | 0.378 | | 630036 | 78.51974 | 29.68046 | |
| C _{UT} | | | | | | 522.3909 | 522.3909 |
| C _{OL} | | | | | | 0 | 0 |
| FCI | | | | | | 49000 | 49000 |
| COM | | | | | | 4153178 | 4153178 |
| OPEX | | | | | | 4161671 | 915932.2 |

Tabella 4.12: Costo operativo estrazione pectina MAE

PIROLISI

| PIROLISI | | (€/GJ) | (€/kg) | (kg) | (GJ) | (€) | (€ 2 anno) |
|-----------------|--|--------|--------|------------|------|----------|------------|
| Materia prima | N ₂ (Puritygas,2021) | | 0.17 | 2180757379 | | 25766245 | |
| C _{RM} | | | | | | 25766245 | 0 |
| Rifiuti | N ₂ (Inail,2021) | | 1.463 | 0 | | 0 | |

| | | | | | | | |
|-----------------|---|-------|------|-----------|---------|-----------|-----------|
| | CHAR(Inail,2021) | | | 62658.547 | | | |
| | TAR Inail,2021) | | 0.86 | 8897.7519 | | 7652.0666 | |
| | Acqua (Inail,2021) | | 0.86 | 53199.369 | | 45751.457 | |
| C _{WT} | | | | | | 53403.518 | 53403.518 |
| Utilities | NG (Trading Economics, 2023) | 0.13 | | | 57.4185 | 7.4935 | |
| | Acqua di raffreddamento (Turton R. et al.,2018) | 0.378 | | | 42.8411 | 16.1939 | |
| C _{UT} | | | | | | 23.687468 | 23.6874 |
| C _{OL} | | | | | | 0 | 0 |
| FCI | | | | | | 49000 | 49000 |
| COM | | | | | | 35696168 | 35696168 |
| OPEX | | | | | | 35799547 | 10033301 |

Tabella 4.13: Costo operativo pirolisi

Come si può notare dalle tabelle sopra i costi maggiori sono attribuiti alle materie prime nel primo anno, mentre nel secondo anno varia in base alla fase considerata.

4.2.3 NPV

Si è analizzato NPV con i prezzi di mercato ovvero i polifenoli venduti a 100€/kg (Qing J. et al.,2021), la pectina venduta a 150 €/kg (Berger A. et al.,2011) e il biochar a 8 €/kg (Qing J. et al.,2021). Con le produttività del processo, presenti al Capitolo 2, si sono ottenuti i ricavi riportati in Tab.4.14, troppo bassi per avere un NPV positivo, quindi un impianto redditizio.

| | Ricavi (€/anno) |
|----------|-----------------|
| Metodo 1 | 11,027,899.28 € |
| Metodo 2 | 10,896,069.32 € |
| Metodo 3 | 10,932,430.32 € |

Tabella 4.14: Ricavi impianto

Per questo motivo si è deciso di trovare il prezzo minimo di vendita riportato in Tab.4.15 affinché il valore di NPV risultasse positivo, ottenendo il flusso di denaro in Fig.4.2 nel caso si usi l'estrazione DES, altrimenti Tab.4.16 e Fig.4.3 per il metodo PEF oppure Tab.4.17 e Fig.4.4 caso US.

| METODO 1 | Prezzo vendita (€/kg) |
|-----------------|-----------------------|
| DES | |
| Polifenoli | 165 |
| Pectina | 247.5 |
| Biochar | 9.9 |
| Ricavi | 18,177,817.49 € |
| NPV | 41,732,877.42 € |

Tabella 4.15: Prezzi vendita DES

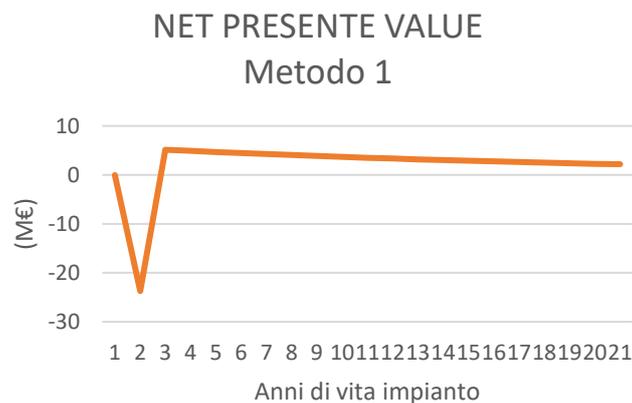


Figura 4.2: NPV caso DES

| METODO 2 | Prezzo vendita (€/kg) |
|-----------------|-----------------------|
| PEF | |
| Polifenoli | 145 |
| Pectina | 217.5 |

| | |
|---------|-----------------|
| Biochar | 8.7 |
| Ricavi | 15,782,351.31 € |
| NPV | 12,919,096.65 € |

Tabella 4.16: Prezzi vendita PEF

NET PRESENT VALUE Metodo 2

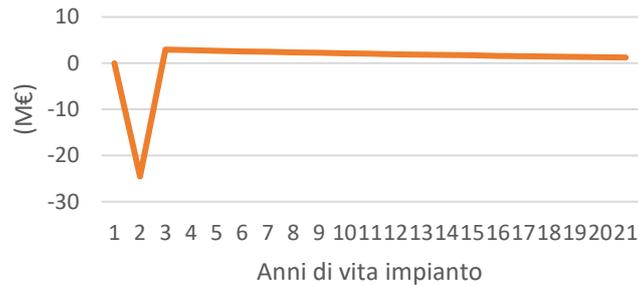


Figura 4.3: NPV caso PEF

| METODO 3 | Prezzo vendita (€/kg) |
|-----------------|-----------------------|
| US | |
| Polifenoli | 185 |
| Pectina | 277.5 |
| Biochar | 11.1 |
| Ricavi | 20,192,980.94 € |
| NPV | 52,980,038.68 € |

Tabella 4.17: Prezzi vendita US

NET PRESENT VALUE Metodo 3

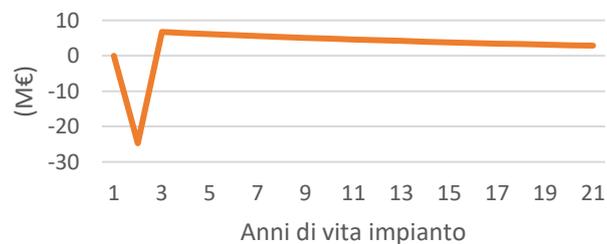


Figura 4.4: Flussi US NPV

Il prezzo di vendita più basso è nel caso in cui si sceglie di usare come estrazione dei polifenoli il PEF, questo è dovuto ad un valore di investimento più basso e ad un cash flow maggiore rispetto agli altri due metodi, questo perché il costo operativo è minore poiché si usa solamente acqua e il campo elettrico consuma una quantità di energia inferiore. Anche se il valore di NPV risulta più basso fra tutti e questo è indice che in linea generale si potrebbe guadagnare di più dai trattamenti US e DES poiché hanno produttività maggiore e il cash flow totale è maggiore

Nello specifico i flussi di denaro sono riportati nelle tabelle seguenti:

- Metodo 1: DES in Tab.4.18

| Anni di vita impianto | Entrate (€) | Flussi calcolo NPV(M€) |
|-----------------------|----------------|------------------------|
| 1 | -24,891,258.39 | -23.71 |
| 2 | 5,663,577.71 | 5.14 |
| 3 | 5,663,577.71 | 4.89 |
| 4 | 5,663,577.71 | 4.66 |
| 5 | 5,663,577.71 | 4.44 |
| 6 | 5,737,284.77 | 4.28 |
| 7 | 5,737,284.77 | 4.08 |
| 8 | 5,737,284.77 | 3.88 |
| 9 | 5,737,284.77 | 3.70 |
| 10 | 5,737,284.77 | 3.52 |
| 11 | 5,737,284.77 | 3.35 |
| 12 | 5,737,284.77 | 3.19 |
| 13 | 5,737,284.77 | 3.04 |
| 14 | 5,737,284.77 | 2.90 |
| 15 | 5,737,284.77 | 2.76 |
| 16 | 5,737,284.77 | 2.63 |
| 17 | 5,737,284.77 | 2.50 |
| 18 | 5,737,284.77 | 2.38 |
| 19 | 5,737,284.77 | 2.27 |
| 20 | 5,737,284.77 | 2.16 |
| NPV | | 41.73 |

Tabella 4.18: Flussi denaro DES

- Metodo 2: PEF in Tab.4.19

| Anni di vita impianto | Entrate (€) | Flussi calcolo NPV (M€) |
|-----------------------|----------------|-------------------------|
| 1 | -25,780,469.87 | -24.55 |
| 2 | 3,235,906.30 | 2.91 |
| 3 | 3,235,906.30 | 2.80 |
| 4 | 3,235,906.30 | 2.66 |
| 5 | 3,235,906.30 | 2.54 |
| 6 | 3,302,984.12 | 2.46 |
| 7 | 3,302,984.12 | 2.35 |
| 8 | 3,302,984.12 | 2.24 |
| 9 | 3,302,984.12 | 2.13 |
| 10 | 3,302,984.12 | 2.03 |
| 11 | 3,302,984.12 | 1.93 |
| 12 | 3,302,984.12 | 1.84 |
| 13 | 3,302,984.12 | 1.75 |
| 14 | 3,302,984.12 | 1.67 |
| 15 | 3,302,984.12 | 1.59 |
| 16 | 3,302,984.12 | 1.51 |
| 17 | 3,302,984.12 | 1.44 |
| 18 | 3,302,984.12 | 1.37 |
| 19 | 3,302,984.12 | 1.31 |
| 20 | 3,302,984.12 | 1.24 |
| NPV | | 12.92 |

Tabella 4.19: Flussi denaro PEF

- Metodo 3: US in Tab.4.20

| Anni di vita impianto | Entrate (€) | Flussi calcolo NPV (M€) |
|-----------------------|----------------|-------------------------|
| 1 | -25,971,955.26 | -24.74 |
| 2 | 7,416,871.36 | 6.73 |
| 3 | 7,416,871.36 | 6.41 |
| 4 | 7,416,871.36 | 6.10 |
| 5 | 7,416,871.36 | 5.81 |
| 6 | 7,486,404.95 | 5.59 |
| 7 | 7,486,404.95 | 5.32 |
| 8 | 7,486,404.95 | 5.07 |
| 9 | 7,486,404.95 | 4.83 |
| 10 | 7,486,404.95 | 4.6 |
| 11 | 7,486,404.95 | 4.38 |
| 12 | 7,486,404.95 | 4.17 |
| 13 | 7,486,404.95 | 3.97 |
| 14 | 7,486,404.95 | 3.78 |
| 15 | 7,486,404.95 | 3.60 |
| 16 | 7,486,404.95 | 3.43 |
| 17 | 7,486,404.95 | 3.27 |
| 18 | 7,486,404.95 | 3.11 |
| 19 | 7,486,404.95 | 2.96 |
| 20 | 7,486,404.95 | 2.82 |
| NPV | | 52.98 |

Tabella 4.20: Flussi denaro US

4.2.4 PAYBACK TIME

Nel contesto degli impianti un payback time inferiore a 3-5 anni è spesso considerato buono. Questo significa che l'investimento iniziale verrà recuperato entro 3-5 anni attraverso i flussi di cassa generati dall'impianto. Motivo per cui, nel caso in esame, come nel calcolo di NPV, il payback time ai prezzi di mercato non è buono, perché sarebbe superiore alla vita ipotizzata dell'impianto. Utilizzando i prezzi riportati nelle tabelle seguenti si possono osservare i flussi e il corrispettivo payback time.

- Metodo 1: DES in Tab.4.21 e in Fig.4.5.

| Anni di vita impianto | (M€) |
|-----------------------|--------|
| 1 | -24.05 |
| 2 | -18.92 |
| 3 | -14.02 |
| 4 | -9.36 |
| 5 | -4.93 |
| 6 | -0.65 |
| 7 | 3.43 |
| 8 | 7.31 |
| 9 | 11.01 |
| 10 | 14.54 |
| 11 | 17.89 |
| 12 | 21.08 |
| 13 | 24.13 |
| 14 | 27.02 |
| 15 | 29.78 |
| 16 | 32.41 |
| 17 | 34.92 |
| 18 | 37.30 |
| 19 | 39.57 |
| 20 | 41.73 |

Tabella 4.21: Flussi per calcolare PBT caso DES

PAYBACK TIME

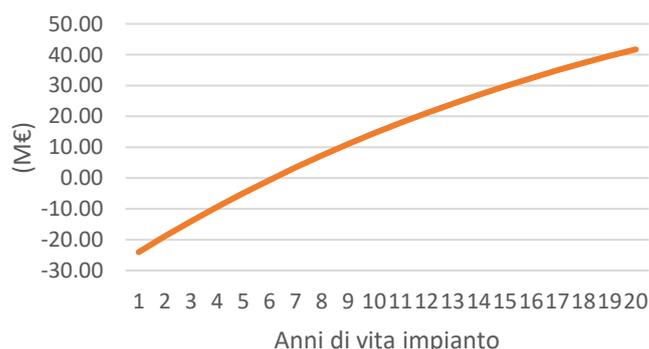


Figura 4.5: Payback time metodo DES

- Metodo 2: PEF in Tab.4.22 e in Fig.4.6.

| Anni di vita impianto | (M€) |
|-----------------------|--------|
| 1 | -24.87 |
| 2 | -21.93 |
| 3 | -19.14 |
| 4 | -16.48 |
| 5 | -13.94 |
| 6 | -11.48 |
| 7 | -9.13 |
| 8 | -6.89 |
| 9 | -4.76 |
| 10 | -2.74 |
| 11 | -0.81 |
| 12 | 1.03 |
| 13 | 2.79 |
| 14 | 4.45 |
| 15 | 6.04 |
| 16 | 7.56 |
| 17 | 9.00 |
| 18 | 10.37 |
| 19 | 11.68 |
| 20 | 12.92 |

Tabella 4.25: Flussi per calcolare PBT caso PEF

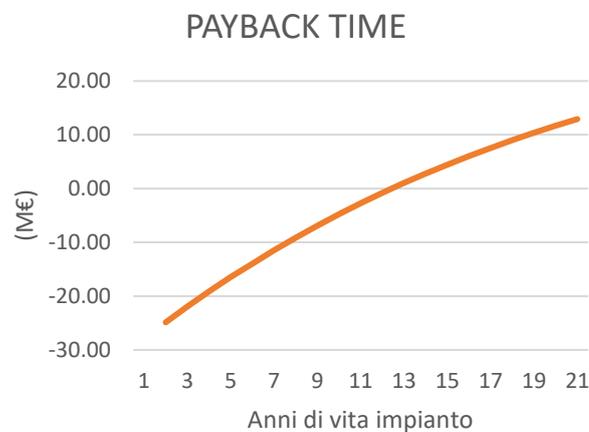


Figura 4.6: Payback time metodo PEF

- Metodo 3: US in Tab.4.23 e in Fig.4.7.

| Anni di vita impianto | (M€) |
|-----------------------|--------|
| 1 | -25.06 |
| 2 | -18.34 |
| 3 | -11.93 |
| 4 | -5.83 |
| 5 | -0.02 |
| 6 | 5.57 |
| 7 | 10.89 |

| | |
|----|-------|
| 8 | 15.96 |
| 9 | 20.78 |
| 10 | 25.38 |
| 11 | 29.76 |
| 12 | 33.93 |
| 13 | 37.90 |
| 14 | 41.68 |
| 15 | 45.28 |
| 16 | 48.71 |
| 17 | 51.97 |
| 18 | 55.09 |
| 19 | 58.05 |
| 20 | 60.87 |

Tabella 4.23: Flussi per calcolare PBT caso US

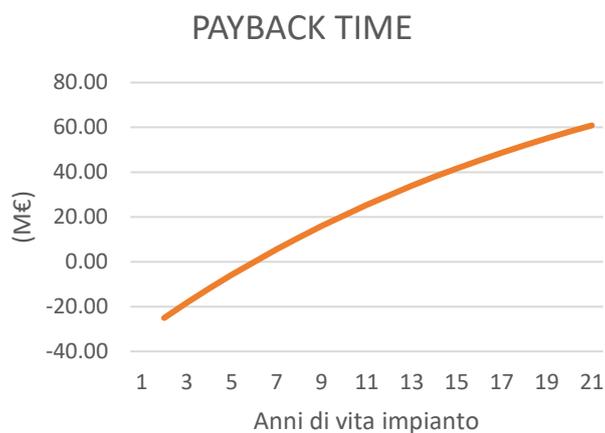


Figura 4.7: Payback time metodo US

4.2.5 Cumulative cash flow

Nel caso di vendita ai prezzi di mercato si è sempre in negativo quindi le uscite sono sempre maggiori delle entrate, aumentando i prezzi di vendita fino ai valori definiti sopra si ottengono i seguenti grafici in Fig.4.8, Fig.4.9 e Fig.4.10.

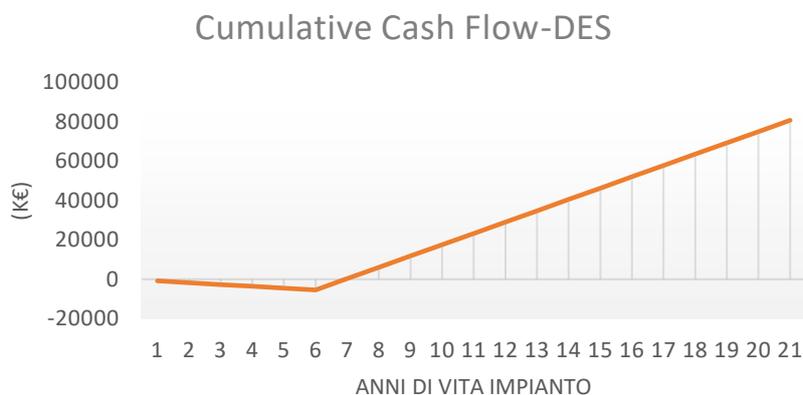


Figura 4.8: Cumulative Cash Flow metodo DES

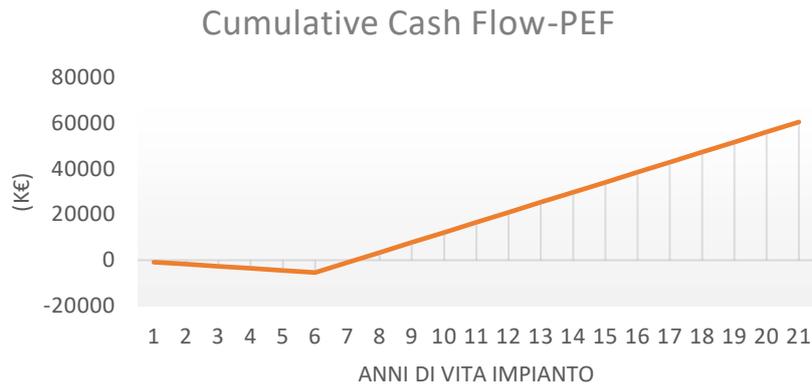


Figura 4.9: Cumulative Cash Flow metodo PEF

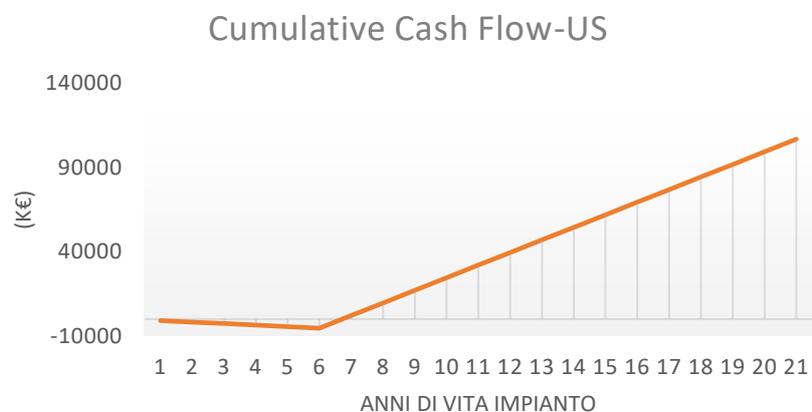


Figura 4.10: Cumulative Cash Flow metodo US

In questi grafici si vede il punto di pareggio, o break-even point, serve a determinare il livello di vendite o produzione necessario affinché un'azienda copra tutti i suoi costi, senza generare né profitti né perdite.

In altre parole, il break-even point rappresenta il punto in cui i ricavi totali sono uguali ai costi totali. Al di sopra di questo punto, l'azienda inizierà a generare un profitto, mentre al di sotto del punto di pareggio, l'azienda registrerà una perdita. Il break-even point è uno strumento utile per valutare la redditività e la sostenibilità finanziaria di un'attività. Aiuta a determinare il livello minimo di vendite necessario per evitare.

Il payback time e il break-even point sono due concetti finanziari distinti ma correlati, il primo mette l'accento sul tempo richiesto per recuperare il capitale investito, il secondo invece sul livello di vendite o produzione necessario per coprire i costi totali.

4.2.6 Impatti dei costi

Un'altra valutazione fatta per capire se il processo potesse essere sostenibile economicamente è stata quella di variare la portata di buccia in ingresso, mantenendo circa costante il costo capitale perché i costi delle apparecchiature non variano linearmente alla portata.

Si sono considerate tre diverse portate rispettivamente il doppio e il triplo di quella di partenza e si ottengono i valori riportati in Fig.4.11, Fig.4.12 e Fig.4.13.

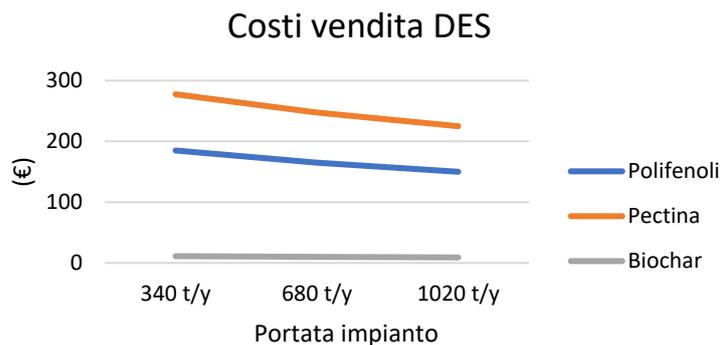


Figura 4.11: Variazione costi di vendita in base alla portata con metodo DES

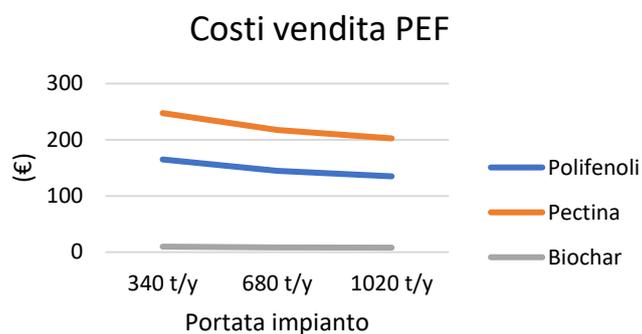


Figura 4.12: Variazione costi di vendita in base alla portata con metodo PEF

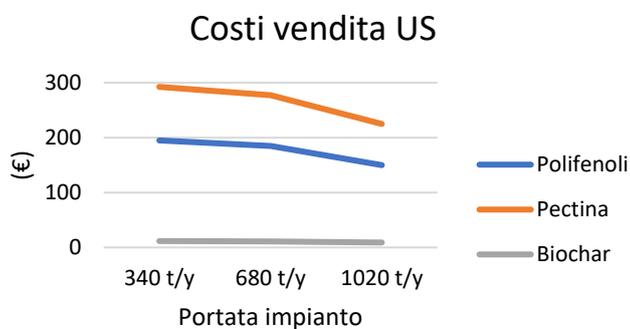


Figura 4.13: Variazione costi di vendita in base alla portata con metodo US

Purtroppo, i costi di vendita non diventano competitivi con quelli di mercato e non è possibile aumentare ancora la portata senza che aumentino i costi operativi. Infatti, la distribuzione dei costi è distribuita come in Fig.4.14, Fig.4.15 e Fig.4.16.

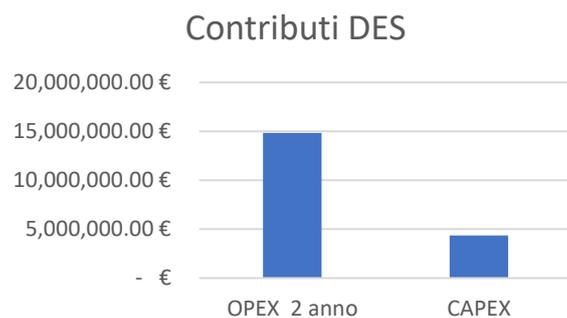


Figura 4.14: Incidenza costo operativo e capitale caso DES

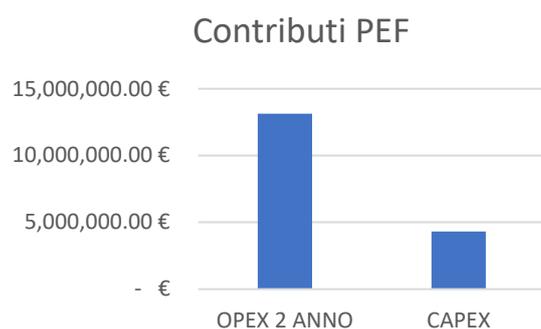


Figura 4.15: Incidenza costo operativo e capitale caso DES

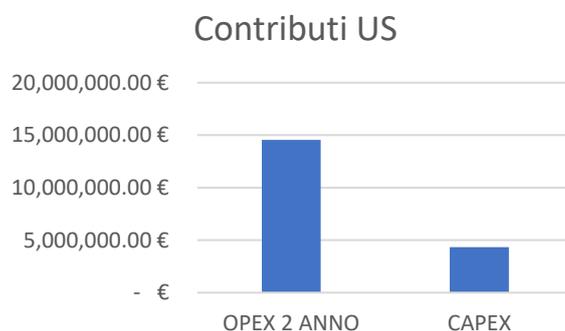


Figura 4.16: Incidenza costo operativo e capitale caso US

Nello specifico il prezzo del CAPEX influisce nell'impianto con estrazione DES, PEF e US rispettivamente il 23%, 25% e 23%, il problema è quindi il costo operativo. Nello specifico il valore di COM è quello che ha il peso maggiore che a sua volta dipende dal prezzo delle materie prime che cresce con la portata alimentata quasi linearmente.

5. Conclusione

Questa tesi ha lo scopo di presentare tre impianti per la valorizzazione di scarti provenienti dalla lavorazione degli agrumi, un'industria di massima importanza commerciale, che genera una quantità elevata di scarti che possono essere usati grazie all'elevata quantità di componenti ad elevato valore aggiunto presente: polifenolo e pectina. Si sono scelti e confrontati tre metodi estrattivi per i polifenoli, successivamente il coprodotto è mandato all'estrazione della pectina e successivamente il restante coprodotto pirolizzato per ottenere biochar e recuperare energia e calore.

Lo studio ha portato alla conclusione che l'idea di utilizzare rifiuti come materie prime è ambientalmente sostenibile; infatti, partendo dall'analisi dell'unità funzionale di bucce d'arancia prodotte in Sicilia in un anno si hanno valori di impatto veramente bassi. La categoria di impatto più rilevante risulta quella del riscaldamento globale con il valore minimo di impatto quando si usa l'estrazione PEF pari a 1.3 mentre è massimo nel caso dell'impianto che usa l'estrazione a ultrasuoni, circa 10 volte quello del PEF. Questo trend si vede in tutte le categorie di impatto perché l'estrazione DES e US portano il peso del pretrattamento della biomassa e l'uso di solventi meno green; infatti, nel caso di uso del PEF l'incremento maggiore dell'impatto si ha appena inizia la fase di estrazione della pectina perché si usa l'etanolo e l'acido cloridrico. Nell'analisi della categoria di impatto dell'acidificazione terrestre nessun valore supera l'unità, mentre dall'analisi dell'eutrofizzazione dell'acqua salata si vede come una percentuale di azoto nel solvente di utilizzo possa costituire una differenza notevole passando da un impatto nel caso del DES di 0.3 a causa della colina di cloruro al valore di 0.0006 nel caso dell'uso della PEF. Si può quindi affermare che proprio come la Green Chemistry suggerisce è meglio usare solventi non invasivi come acqua, facili da smaltire e che dovrebbero essere prodotti da bioraffinerie. Purtroppo, la sostenibilità ambientale non può essere da sola, necessità di quella economica che si è vista mancare. La necessità di incrementare i prezzi di vendita rispetto a quelli di mercato potrebbe essere accettata solo nel caso dell'uso dell'estrazione PEF poiché richiede un aumento del 25% dei prezzi di mercato ovvero 145 €/kg per i polifenoli, 217 €/kg per la pectina e 8.7 €/kg per il biochar. L'uso delle altre due richiedono aumenti maggiori del 50%, trovando una piazza di mercato sicuramente molto ristretta, nonostante in questo tipo di impianti siano stati rispettati standard ambientali elevati. Un'idea per cercare di sostenere economicamente il processo è quella di rifarsi ad agevolazioni fiscali al fine di tutelare le imprese green.

L'impatto maggiore nei costi operativi dal secondo anno risiede nelle utilities tranne che nel caso della pirolisi perché produce un'elevata quantità di scarti che devono essere smaltiti, soprattutto il TAR che crea problemi richiedendo anche una pulizia in intervalli di tempo molto ristretti. Motivo per cui si potrebbe ottimizzare il processo sostituendo il pirolizzatore tradizionale con uno a plasma, che riduce ed elimina quasi totalmente il *tar*. Altra idea potrebbe essere quella di fare una integrazione di processo, cercando di risparmiare nelle utilities che nelle altre fasi di estrazioni sono i discriminanti dei costi.

Bibliografia e sitografia

- Eco-innovazione e percorsi di sostenibilità per le aziende, 2B SRL, 2023; ultimo accesso 22/06/2023:
<https://to-be.it/en/dissemination/>
- Ecoinvent, 2023, ultimo accesso 22/06/2023:
<https://ecoinvent.org/the-ecoinvent-database/>
- Ishtiaq Ahmed, Muhammad Anjum Zia, Muhammad Azhar Hussain, Zain Akram, Muhammad Tahir Naveed, Azin Nowrouzi, *Bioprocessing of citrus waste peel for induced pectinase production by Aspergillus niger; its purification and characterization*, Journal of Radiation Research and Applied Sciences, Volume 9, Issue 2, 2016, ISSN 1687-8507, <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.11.003>.
- Architettura Ecosostenibile, Leo M, 2016, ultimo accesso 22/06/2023:
<https://www.architetturaecosostenibile.it/green-life/energie-rinnovabili/sicilia-energia-arance-640>
- Bent H Havsteen, *The biochemistry and medical significance of the flavonoids*, Pharmacology & Therapeutics, Volume 96, Issues 2–3, 2002, ISSN 0163-7258, [https://doi.org/10.1016/S0163-7258\(02\)00298-X](https://doi.org/10.1016/S0163-7258(02)00298-X).
- National Center for Biotechnology Information, PubChem Compound Summary, 2023, ultimo accesso 22/06/2023:: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Phenol>.
- National Center for Biotechnology Information, PubChem Compound Summary, 2023, ultimo accesso 22/06/2023:: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/stilbene>.
- National Center for Biotechnology Information, PubChem Compound Summary, 2023, ultimo accesso 22/06/2023:: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Lignin>.
- Baranse Ozturk, Charles Parkinson, Maria Gonzalez-Miquel, *Extraction of polyphenolic antioxidants from orange peel waste using deep eutectic solvents*, Separation and Purification Technology, Volume 206, 2018, Pages 1-13, ISSN 1383-5866, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.05.052>.
- Afshin Selahvarzi, Yousef Ramezan, Mohammad Reza Sanjabi, Bahareh Namdar, Marjan Akbarmivehie, Hossein Mirsaedghazi, Fatemeh Azarikia, *Optimization of ultrasonic-assisted extraction of phenolic compounds from pomegranate and orange peels and their antioxidant activity in a functional drink*, Food Bioscience, Volume 49, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2022.101918>.
- Elisa Luengo, Ignacio Álvarez, Javier Raso, *Improving the pressing extraction of polyphenols of orange peel by pulsed electric fields*, Innovative Food Science & Emerging Technologies, Volume 17, 2013, Pages 79-84, <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2012.10.005>.
- D'Amico Gabriele, *Intensificazione di processo nell'estrazione di componenti ad alto valore aggiunto da biomasse di scarto. La vinaccia d'uva.*, 2019
- Picot-Allain Marie Carene Nancy; Ramasawmy, Brinda, Emmambux Mohammad Naushad. *Extraction, characterisation, and application of pectin from tropical and sub-tropical fruits: a review*. Food Reviews International, 2022, <https://doi.org/10.1080/87559129.2020.1733008>
- Voragen Alphons GJ, Gerf-Jan Coenen, René P. Verhoef, Henk Schols, *Pectin: a versatile polysaccharide present in plant cell walls*. Structural Chemistry, 2018, <https://doi.org/10.1007/s11224-009-9442-z>
- Seyed Saeid Hosseini, Faramarz Khodaiyan, Mohammad Saeid Yarmand, *Optimization of microwave assisted extraction of pectin from sour orange peel and its physicochemical properties*, Carbohydrate Polymers, Volume 140, 2016, ISSN 0144-8617, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.12.051>.
- Li Qingxiao, Putra Nicky Rahmana, Rizkiyah, Dwila Nur, Abdul Aziz Ahmad Hazim, Irianto Irianto, Qomariyah Lailatul. *Orange Pomace and Peel Extraction Processes towards Sustainable Utilization: A Short Review*. Molecules 2023, 28, 3550. <https://doi.org/10.3390/molecules28083550>

- J. Prakash Maran, V. Sivakumar, K. Thirugnanasambandham, R. Sridhar, *Optimization of microwave assisted extraction of pectin from orange peel*, Carbohydrate Polymers, Volume 97, Issue 2, 2013, ISSN 0144-8617, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.05.052>.
- A.V. Bridgwater, Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, Biomass and Bioenergy, Volume 38, 2012, Pages 68-94, ISSN 0961-9534, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>.
- Williams, Paul T. *Waste treatment and disposal*. John Wiley & Sons, 2013.
- L. Aguiar, F. Márquez-Montesinos, A. Gonzalo, J.L. Sánchez, J. Arauzo, *Influence of temperature and particle size on the fixed bed pyrolysis of orange peel residues*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 83, Issue 1, 2008, Pages 124-130, ISSN 0165-2370, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.06.009>.
- Bridgestone Mobility Solutions, Webfleet 2023, ultimo accesso 22/06/2023: https://www.webfleet.com/it_it/webfleet/blog/
- Vitale Matteo, María del Mar Barbero Barrera, Santi Maria Cascone, *Thermal, Physical and Mechanical Performance of Orange Peel Boards: A New Recycled Material for Building Application*. Sustainability, 2021, <https://doi.org/10.3390/su13147945>
- Zhou Weiyang, Wilbur W. Widmer, Karel Grohmann. *Physical Properties of Fermented Citrus Peel*, American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2008,
- OECD SIDS, Published Assessments, 2023, ultimo accesso 22/06/2023: <https://hpvchemicals.oecd.org/ui>
- Fortir SRL, Nextrend, 2023, ultimo accesso 22/06/2023: <http://www.nextrend.it/images/documenti/103-10>
- Wikipedia-Enciclopedia online, 2023: <https://it.wikipedia.org/wiki/Acqua>
- National Center for Biotechnology Information (2023). PubChem Compound Summary, 2023, ultimo accesso 22/06/2023: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethanol>
- The Engineering ToolBox. *Liquids - Latent Heat of Evaporation*. 2003, ultimo accesso 22/06/2023: https://www.engineeringtoolbox.com/fluids-evaporation-latent-heat-d_147.html
- National Center for Biotechnology Information (2023). PubChem Compound Summary, 2023, ultimo accesso 22/06/2023: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Hydrochloric-Acid>
- Hera, 2023, ultimo accesso 22/06/2023: http://www.gruppo-hera.it/documenti/note_tecniche/
- Controls Corporation of America, CONCAE, 2023, ultimo accesso 22/06/2023: https://www.concoa.com/nitrogen_properties.html
- Xinxiang Dongzhen Machinery Co., Ltd., 2022, ultimo accesso 22/06/2023: <https://dzjx.en.china.cn/product.html>
- HMBV_Mixing, 2022, ultimo accesso 22/06/2023: https://cms.making.com/wp-content/uploads/2021/06/Brochure_HMBV_Mixing.pdf
- Dalian reyes import & export, 2022, ultimo accesso 22/06/2023: https://dlreyes.t_IT/minisiteentrance.html?spm=a2700.details
- FOETH AF, 2022, ultimo accesso 22/06/2023: <https://www.foeth.com/en/filters/miscellaneous-filters>
- Zhongjifurun, 2023, ultimo accesso 22/06/2023: https://www.product-detail/30-Ton-50-Ton-100-Ton_6

- Wikipedia, Enciclopedia online, 2023, ultimo accesso 22/06/2023:
<https://en.wikipedia.org/wiki/Choline>
- Atul D. Dhale, Laurie K. Myrant, Shubham P. Chopade, James E. Jackson, Dennis J. Miller, *Propylene glycol and ethylene glycol recovery from aqueous solution via reactive distillation*, Chemical Engineering Science, Volume 59, Issue 14, 2004, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.02.018>.
- Isci A., Kaltschmitt M. *Recovery and recycling of deep eutectic solvents in biomass conversions: a review*. *Biomass Conv. Bioref.*, 2022. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01860-9>
- Lee, S.C., Oh, H.W., Woo, H.C. *et al.* Energy-efficient bioethanol recovery process using deep eutectic solvent as entrainer. *Biomass Conv. Bioref.*, 2021. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-02213-2>
- Duhayon et al., United States Patent, July 19, 1977
- Richard Turton, Joseph A. Shaeiwitz, Debangsu Bhattacharyya, Wallace B. Whiting, *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*, 2018, Pearson Education, ISBN-13: 978-0-13-417740-3.
- Stalam, 2023, ultimo accesso 22/06/2023:
<https://pdf.directindustry.it/pdf-en/stalam-spa/stalam-catalog-food-division/>
- Guoguang Electric Co, LTD. Chengdu, 2023, ultimo accesso 22/06/2023:
<https://www.al.ndustrialmagnetron>
- Dalian Reyes import & Export CO., LTD, 2023, ultimo accesso 22/06/2023:
<https://italian.p-detail/Electric>
- H. Stars Group, 2023, ultimo accesso 22/06/2023:
<https://italian.com/p-detail/>
- Beston, 2023, ultimo accesso 22/06/2023:
<https://www.bestongroup.net/waste-tyre-rubber-oil-sludge-prolysis-plant-for-sale/>
- Combined heat and power, Epa.org, 2017, ultimo accesso 22/06/2023:
https://www.epa.gov/sites/default/documents/combined_heat_and_power
- INAIL, Elenco prezzi servizio raccolta e smaltimento rifiuti speciali, 2021, ultimo accesso 22/06/2023:
<https://www.inail.it/cs/internet/docs/ammt-det-contr-servizi-integrati-uffici-inail>
- ARERA, autorità di regolazione per energia, reti e ambiente, costo energia elettrica mix ITA - IV trimestre 2021, ultimo accesso 22/06/2023: <https://www.arera.it/it/schedetecniche/>
- Trading Economics, 2023, ultimo accesso 22/06/2023:
<https://it.tradingeconomics.com/commodity/natural-gas>
- ChemAnalyst.com, 2023, ultimo accesso 22/06/2023:
<https://www.chemanalyst.com/Pricing-data/choline-chloride-1483>
- Puritygas.ca, 2023, ultimo accesso 22/06/2023:
<https://puritygas.ca/knowledge-center/nitrogen-gas-costs/>
- Qing Jin, Sean F. O'Keefe, Amanda C. Stewart, Andrew P. Neilson, Young-Teck Kim, Haibo Huang, *Techno-economic analysis of a grape pomace biorefinery: Production of seed oil, polyphenols, and biochar*, Food and Bioproducts Processing, 2021, ISSN 0960-3085, <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2021.02.002>
- Acevedo Berger, Vanesa Ramírez, M. Diana, Análisis técnico y económico de la pectina, a partir de la cáscara de la naranja (*Citrus sinensis*), 2011