Politecnico di Torino

COLLEGIO DI INGEGNERIA MECCANICA, AEROSPAZIALE, DELL'AUTOVEICOLO E DELLA PRODUZIONE

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica

Tesi di Laurea Magistrale



Biocarburanti e sostenibilità:

Analisi exergo-economica

Candidato:
Giulia GRISOLIA
Matricola 233326

Relatore:

Prof. Umberto LUCIA

Abstract

The aim of my MS Degree Thesis is to suggest a new approach to Sustainability, based on the exergy analysis, in order to change gradually the present productive systems by reducing their impact on the environment, and by increasing the employments. *Gradually* means that the environmental impact can be changed without any inertia from the great companies. Indeed, we are aware that any change involves costs for them.

The present days represent a crossroad in our history and for the whole Earth; indeed, the results of the complex dynamics of deepening and growing the poverty distribution on one hand, and of increasing of ecological environmental and socio-economic degradation on the other one, are generating a difficult socio-economic system of despair from which it is very difficult to escape. Looking back to human history we can state that the thread during time has been the continuous request of more power, which has led to radically change impact on the world ecosystems, since Europe has begun to transform itself into a technological society, and to expand its power through colonial exploits. Nowadays, the population growth estimates point toward greater fuel and resources consumption and that means more CO₂ emissions. New possibilities for the renewal of our world are coming from advances in healthcare and access to basic services, and the increasing awareness of ecological issues.

In relation to this context, in Economics, Gross Domestic Product is the unique indicator used to assess the results of the national policies because its increase is related to the increase of the nation's well-being. The present base of the national policies is the detached approach that "what is good for the market is good for Gross Domestic Product, and *viceversa*". The economists use it as the indicator of profit of the production in any country, and of the economic, social, and environmental welfare, but it is not very helpful at all for engineers final use.

I have introduced a new general indicator, which has to be developed for each application, introducing an engineering approach to Sustainability, evaluating it also in terms of economic costs, by using the exergy analysis. In this way, a link between technological level and economic value occurs. So, energy is an essential factor of any production system and of the economic processes, even if the present economic analyses of growth consider only capital and labor. Moreover, the management of CO₂ emissions represents one of the present compelling issues. Indeed, the improvement of the energy

efficiency and its rational use can be considered a fundamental economic strategy for the sustainable development of the industrialized countries.

So, I have developed the indicator in relation to inefficiency, in order to evaluate:

- The equivalent primary wasted resource value,
- The technological level,
- The advanced level of industrial processes,

obtaining a link between the exergy cost and the inefficiency of the systems, considered as the cost of the wasted exergy used to sustain the processes themselves.

I used this approach in relation to the third generation biofuel production from photosynthetic micro-organisms, with particular regards to the biophysical processes involved. So, I considered the metabolic reactions for cyanobacteria *Spirulina Platensis* and microalga *Chlorella Vulgaris*, in order to evaluate their entropy generation and their useful properties for biofuel production.

The analytical form of the indicator is $EI_{\lambda} = (T_0 \ s_g)(m_{C_6H_{12}O_6}/m_{lip})(1/m_{CO_2})$, useful to compare the two metabolic processes in order to choose the more suitable species for biodiesel production. The interesting result is that the more effective optimisation of the biological process is the natural symbiosis: if the algae and the cyanobacteria grow together, they increase the production of lipids more than the sum of the quantities obtained by the single species.

Sommario

Lo scopo di questa Tesi è quello di suggerire un nuovo approccio alla *sostenibilità*, basato sull'analisi exergetica, proponendo un nuovo strumento per cambiare gradualmente gli attuali sistemi produttivi, riducendone il loro impatto sull'ambiente e, contestualmente, aumentando l'occupazione. Con l'avverbio *gradualmente* si intende riuscire ad apportare cambiamenti senza l'opposizione e l'inerzia propria dei grandi sistemi, che possono determinare scelte socio-politiche condizionate da contingenti situazioni economico-finanziarie.

Il filo conduttore nella storia dell'uomo è sempre stato la necessità nell'incremento dell'utilizzo di potenza. Soprattutto dopo la rivoluzione industriale è stata indotta una più rapida crescita tecnologica e, purtroppo, anche un contestuale incremento delle emissioni di gas ad effetto serra (GHGs) in atmosfera, con il risultato di intensificare l'impatto delle attività antropiche sull'ambiente. Siamo giunti, così, ad un bivio nella nostra storia e per il nostro Pianeta, risultato di complesse dinamiche che stanno generando un difficile sistema socio-economico dal quale appare arduo riuscire ad uscirne, anche per l'oggettiva condizione di degradazione lenta e progressiva dell'ambiente. Non è pensabile, però, un cambiamento radicale nel consumo di potenza da parte dell'uomo, soprattutto guardando le stime di crescita della popolazione e gli obiettivi di riduzione della povertà mondiale auspicati dall'ONU nei prossimi decenni; tutto questo, infatti, implica un consumo maggiore di risorse a livello mondiale con conseguenti maggiori emissioni di CO₂. Si deve, così, fare leva sullo sviluppo di nuove soluzioni tecnologiche e sulla maggior consapevolezza delle problematiche ambientali, per non mandare in avaria la nostra "Astronave Terra".

Uno dei problemi - non trascurabili - che emerge nelle considerazioni sulla sostenibilità è la comunicazione tra gli esperti nei diversi settori: il linguaggio tecnico è molto diverso da quello economico e socio-politico. In ambito economico e socio-economico, lo strumento principale adottato per fornire informazioni e per ottenere valutazioni, è rappresentato dagli indicatori. Tra questi quello fondamentale è il PIL che, però, non risulta efficace nelle valutazioni ingegneristiche.

Si è introdotto, così, un indicatore generale che consente di introdurre un approccio ingegneristico alla sostenibilità, fornendo una valutazione in termini di costi economici attraverso l'analisi exergetica ed exergoeconomica, ottenendo una relazione tra livel-

lo tecnologico ed il valore economico. Infatti, l'energia costituisce una componente fondamentale, anzi essenziale, per ogni processo produttivo ed economico. Inoltre, la gestione delle emissioni di CO₂ rappresenta una delle sfide del secolo. I miglioramenti nell'efficienza energetica e nell'utilizzo razionale dell'energia rappresentano strategie economiche fondamentali per lo *Sviluppo Sostenibile*.

L'indicatore è stato sviluppato in relazione all'inefficienza exergetica per valutare:

- Il valore equivalente delle risorse perse;
- Il livello tecnologico;
- Il livello di avanzamento dei processi industriali;

ottenendo un legame tra il costo exergetico e le inefficienze dei sistemi, considerate come il costo dell'exergia persa per sostenere i processi stessi.

Si è, così, adottato questo approccio in relazione alla produzione di biocarburanti da micro-organismi fotosintetici concentrandosi sui processi biofisici ivi coinvolti. Considerando la produzione dal cianobatterio *Spirulina Platensis* e dalla microalga *Chlorella Vulgaris* si sono analizzate le relative reazioni metaboliche, valutando la loro generazione di entropia e le caratteristiche biologiche utili alla produzione di biocarburanti.

In questo caso l'indicatore risulta analiticamente:

$$EI_{\lambda} = (T_0 \ s_q)(m_{C_6H_{12}O_6}/m_{lip})(1/m_{CO_2})$$

permettendo di comparare i processi metabolici per scegliere la specie più adatta alla produzione di *biodiesel*.

Il risultato ottenuto ha evidenziato come l'ottimizzazione del processo biologico si fonda sulla *simbiosi naturale* (mutualismo) tra le due specie: coltivando insieme i micro-organismi, a parità di CO₂ assorbita, si ottiene una maggior quantità di lipidi rispetto alla somma dei contributi delle singole specie considerate.

Per quanto riguarda la struttura dell'elaborato, questa può essere suddivisa come segue:

- Nel Capitolo 1 viene presentato un breve excursus dalla nascita dello Sviluppo Sostenibile ai giorni nostri, con i relativi dati legati ai consumi ed alle emissioni degli ultimi decenni, dai quali emerge come esista la necessità di ridurre le emissioni di GHG. Vengono inoltre presentate le principali Normative Europee vigenti a tale fine;
- Nel Capitolo 2, riconducendosi alle conclusioni del primo si evidenzia come, per il settore dei trasporti, l'unico modo per riuscire ad adempiere alla Normativa EU (RED) sia attraverso l'utilizzo di biocarburanti. Vengono, dunque, presentate ed analizzate le diverse tipologie di biocarburanti esistenti, ponendo particolare attenzione a quelli di terza generazione (da micro-organismi fotosintetici);

- Nel Capitolo 3 si sono ricercate in letteratura le metodologie principali esistenti per fornire valutazioni di sostenibilità riguardo all'utilizzo di nuove tecnologie e nuovi metodi per la produzione di biocarburanti, tra cui l'Analisi LCA e quella tecnico-economica dalle quali, però, come emerge dalle conclusioni, non si riesce ad ottenere un risultato univoco;
- Nel Capitolo 4 si sono poste le basi termodinamiche per sviluppare una proposta di soluzione alle critiche che sono state trovate in letteratura in relazione agli indicatori di sostenibilità, con il fine di evidenziare come l'informazione termodinamica delle grandezze exergetiche possano rappresentare anche una interpretazione economica, oltre che prettamente tecnica;
- Nel Capitolo 5 viene presentata un'analisi critica dei principali indicatori economici con implicazioni in ambito energetico e sostenibile, proponendo poi la costruzione dell'indicatore di sintesi tra ingeneria ed economia, utilizzando i risultati del capitolo precedente;
- Nel Capitolo 6, inizialmente viene applicato l'indicatore ad alcuni casi presenti in letteratura (dei quali, quindi, si conoscono già i risultati) per verificarne la veridicità. Particolarmente rilevante è il caso dell'analisi della città di Alessandria, dove, per mezzo dell'indicatore si riescono a fornire anche delle valutazioni in campo socio-economico oltre che in campo ambientale. Una volta verificato l'indicatore nei casi noti in letteratura, si è potuto applicare alla produzione di biocarburanti di terza generazione da micro-organismi fotosintetici, in particolare per quanto riguarda la scelta del micro-organismo più adatto alla la produzione di biodiesel (il confronto viene effettuato tra la microalga *Chlorella Vulgaris* e il cianobatterio *Spirulina Platensis*);
- Nel Capitolo 7 si presentano le principali conclusioni che hanno evidenziato come sia possibile costruire un indicatore di sintesi tra l'approccio ingegneristico e quello economico utilizzando il metodo dell'analogia, ed il risultato della sua applicazione nella definizione della migliore soluzione di identificazione dei microorganismi e delle loro condizioni di crescita, per ottenere una ottimizzazione del processo biologico per la produzione del biodiesel.

Indice

1	Intr	oduzioi	ne	1
	1.1	Chi ha	a rotto il ritmo?	1
	1.2	L'imp	egno internazionale sui cambiamenti climatici	4
		1.2.1	Il summit della Terra	4
		1.2.2	Il Trattato di Maastricht	6
		1.2.3	Il protocollo di Kyoto	7
		1.2.4	La conferenza di Copenaghen	8
		1.2.5	Il pacchetto Clima Energia "20-20-20"	9
		1.2.6	L'Agenda 2030 per lo Sviluppo Sostenibile	10
		1.2.7	L'accordo di Parigi	11
		1.2.8	COP 24 Katowice	11
	1.3	Preser	nte e prospettive future	12
	1.4		ioni nel settore dei trasporti	13
		1.4.1	Cenni sulla Normativa Europea per la riduzione di emissioni di	
			GHG	19
2	Bioc	arbura	nti	25
	2.1	Introd	uzione	25
		2.1.1	Biodiesel	29
	2.2	Focus	su Microalghe e Cianobatteri	33
	2.3	Produ	zione da microalghe	38
		2.3.1	Raccolta delle alghe	45
		2.3.2	Disidratazione e distruzione delle cellule	45
		2.3.3	Prodotti ottenibili	45
	2.4	Cianol	batteri	48
	2.5		rburanti da zucchero	49
		2.5.1	Bioetanolo	49
		2.5.2	Dimetilfurano (DMF)	51
	2.6	Concl	usioni	54

viii INDICE

3	Con		57
	3.1		57
	3.2		58
		T T T T T	60
			61
		r r	61
			61
			62
	3.3		62
		3.3.1 Ulteriori considerazioni LCA	64
	3.4	Analisi tecnico-economica?	66
	3.5	Conclusioni	67
4	Ana	lisi exergetica	69
	4.1	Introduzione	69
	4.2	I e II Principio della Termodinamica	71
	4.3		74
		•	78
	4.4	e e	78
	4.5		80
	4.6	8	81
	4.7		87
	4.8		87
5	Indi	catori e Sviluppo Sostenibile	91
	5.1	The state of the s	95
	0.1		98
		5.1.2 Indicatori fisico-termodinamici	-
			00
		5.1.4 Indicatori economici	
	5.2		01
	3.2	5.2.1 PIL e Indicatori di Sostenibilità	
	5.3		05 05
	5.4		05 06
	5.5	0,	00 07
	5.6	••	07 07
	5.7		07 10
	5.8		10
	5.0	-	10 14
	5.9	Un nuovo Indicatore	
	J.7	5 9 1 Fauivalent Primary Resource for the Work-Hour	

INDICE	ix	

		5.9.2	Exergy Inefficiency	118
		5.9.3	Equivalent Wasted Primary Resource for the Work-Hour	119
6	App	licazion	ıi	121
	6.1	Introdu	uzione	121
	6.2	Applic	azione ad impianti	122
	6.3	Applic	azione ad un impianto di distillazione	124
	6.4	Applic	azione ai differenti Settori in Italia	128
	6.5		azione al Comune di Alessandria	
	6.6		ntesi e organismi fotosintetici	
		6.6.1	Valutazione del processo biologico fotosintetico della produzio-	
			ne lipidica	149
	6.7	Impiar	nti per la produzione di biodiesel	153
		6.7.1	Dal bio-olio al biodiesel	153
		6.7.2	Dalla microalga al bio-olio	154
7	Con	clusioni	i	159
	7.1	Cianol	patteri e ingegnerizzazione metabolica	161
	7.2		alghe e cianobatteri: oltre ai biocarburanti	
Ri	hlingi	rafia		187

X INDICE

Elenco delle figure

1.1	Consumo di energia primaria, dati relativi al 2016
1.2	Consumo di petrolio nei differenti settori, dati relativi al 2015 16
2.1	Schematizzazione delle reazioni di transesterificazione
2.2	Esempi di diverse tipologie di reattori
2.3	Coltivazione delle microalghe in vasca
2.4	Coltivazione delle microalghe in fotobioreattori
2.5	Processi produttivi utilizzati per ottenere diversi prodotti dalle alghe 46
2.6	Schematizzazione dei processi termochimici per ottenere combustibile
	microalgale
2.7	Composizione interna dei cianobatteri
3.1	Schema delle fasi e delle operazioni per LCA, rielaborazione da ISO 14040 60
5.1	Schematizzazione dell'analogia delle diverse grandezze utilizzate nella costruzione del nuovo indicatore
6.1	Rappresentazione grafica dei valori di <i>Unavailability Percentage</i> ottenuti per i diversi impianti, considerando le diverse tecnologie
6.2	Rappresentazione grafica percentuale delle exergie coinvolte per l'impianto a singolo stadio
6.3	Rappresentazione grafica percentuale delle exergie coinvolte per l'impianto a doppio stadio
6.4	Indisponibilità Unavailability Percentage valutata per settore rispetto
	all'exergia totale Nazionale
6.5	Emissioni di $CO_{2, eq}$ in percentuale settori
6.6	Immagine al microscopio della Arthrospira Platensis
6.7	Immagine al microscopio della Chlorella Vulgaris

Elenco delle tabelle

1.1	GWP dei principali gas serra e relativi <i>life-time</i> in atmosfera	3
1.2	Consumo energia primaria, anno 2016, fonte IEA	14
1.3	Limiti di emissioni di ${\rm CO}_2$ per i nuovi autoveicoli immatricolati negli anni	23
2.1	Generazioni di biocarburanti e processi	27
2.2	Dati per alcune coltivazioni edibili dalle quali è possibile ottenere bio-	
	carburanti e loro resa	28
2.3	Contenuto lipidico e produttività giornaliere di alcune specie di microalghe	36
2.4	Confronto tra alcune delle possibili colture oleaginose e microalghe,	
	esclusa la percentuale in peso di lipidi si tratta di dati annui	37
2.5	Fattori che influenzano la crescita delle microalghe	41
2.6	Confronto costi di installazione	44
2.7	Alcuni dati rilevanti della centrifugazione	45
2.8	Prodotti dei diversi processi termochimici	47
2.9	Confronto Bioetanolo e DMF	52
3.1	Alcuni risultati dell'analisi LCA di Lardon et al. per la produzione di 1	
	kg di biodiesel dalla <i>Chlorella Vulgaris</i>	63
4.1	Confronto tra l'analisi energetica e l'analisi exergetica	70
5.1	Dashboard di alcuni indicatori di sostenibilità, fonte Eurostat	105
5.2	Dati IE	111
5.3	Dati PL	112
5.4	Analogia fisica utilizzata per la costruzione del nuovo indicatore 1	114
5.5	Calcolo EL	116
6.1	Dati e ε_{λ} per i quattro impianti considerati	123
6.2	Dati e ε_{λ} per un impianto nel caso in cui la distillazione avvenga a	
	\mathcal{C}	126
6.3	Risultati dell'analisi exergetica, ε_{λ} , $EPRWH$, $EPRWH_{\lambda}$ per l'anno	
	1990	132

6.4	Dati exergetici sulla città di Alessandria	35
6.5	Dati exergetici sulla città di Alessandria con scelte diverse	36
6.6	Risultati ottenuti per ε_{λ} , $EPRWH$, $EPRWH_{\lambda}$	36
6.7	generzione di entropia e rendimento fotosintetico	42
6.8	Dati principali utilizzati per il calcolo di EI_{λ} per le due specie considerate 1	52
6.9	Risultati numerici EI_{λ} per le due specie considerate	52
6.10	Risultati numerici EI_{λ} nel caso di coltivazione congiunta	53
6.11	Dati exergetici produzione biodiesel	55
6.12	Dati exergetici estrazione lipidica	57

Capitolo 1

Introduzione

Le risorse energetiche hanno costituituito e sono tuttora un bene irrinunciabile per l'attività umana, accompagnandola durante tutto il suo sviluppo, fino ad arrivare ai giorni nostri. Non è pensabile un riadattamento della società ad un'era pre-industriale, l'evoluzione che questa ha subito è irreversibile. Risulta fondamentale, però, trovare una strada che porti a lasciare il mondo in condizioni migliori (o almeno non peggiori)di quelle in cui lo abbiamo trovato, per chi verrà dopo, cosa che, soprattutto nell'ultimo secolo - quantomeno a tratti - sembriamo avere dimenticato.

L'attività umana è sempre stata energivora e la necessità dell'utilizzo di potenza è aumentata nel corso della storia dell'uomo. La rivoluzione industriale ha determinato una grande svolta nell'utilizzo delle risorse energetiche portando all'industrializzazione ed all'elettrificazione in scala sempre più ampia. Si può intuire il cambiamento culturale dell'epoca, avvenuta anche grazie all'introduzione dei motori termici, attraverso la celebre frase di Boulton, socio di James Watt, pronunciata nel 1776 ad un visitatore della loro fabbrica [1]: «I sell here, Sir, what the world desires to have: Power».

1.1 Chi ha rotto il ritmo?

Il consumo di risorse primarie (tra cui principalmente combustibili fossili) da parte dell'uomo e l'industrializzazione hanno portato ad incidere sempre di più sulle dinamiche della atmosfera terrestre attraverso l'emissione di gas serra (GHG); l'equilibrio tra la quantità di gas serra emessi e la quantità di questi stoccabile nella materia organica è stato gravemente compromesso. Questo implica un aumento della temperatura media del pianeta che dipende dall'equilibrio tra la radiazione entrante e quella uscente dall'atmosfera. La radiazione elettromagnetica entrante è dovuta ai raggi solari (il sole emette ad una temperatura di circa $T_{\rm sole}=5800~{\rm K}$) mentre quella uscente è data dalla radiazione riflessa dalla superficie terrestre, dalle nubi verso l'esterno e dalla radiazione emessa dalla terra (che emette ad una temperatura di $T_{\rm terra}=290~{\rm K}$) [2]. La proprietà dei gas

serra è quella di essere trasparenti alla radiazione solare entrante ma non a quella di emissione della Terra, effetto dovuto alle diverse temperature dei due corpi emettenti che implicano diverse frequenze della corrispondente radiazione elettromagnetica emessa per irraggiamento termico. In tal modo la radiazione terrestre viene assorbita dai gas serra e risulta proporzionale alla loro concentrazione in atmosfera [3].

Una maggior concentrazione di GHG implica un aumento della radiazione assorbita che, a sua volta implica un incremento dell'effetto serra e, quindi, un aumento della temperatura globale a cui sono associate gravi problematiche tra cui i cambiamenti climatici di cui ormai costantemente vediamo gli effetti. E' infatti importante osservare come l'effetto serra sia stato benefico ed essenziale per lo sviluppo del nostro Pianeta così come lo conosciamo e sia tra gli effetti naturali che ha permesso di avere temperature medie globali tali da consentire la presenza dell'acqua, lo sviluppo della vita e della fotosintesi clorofilliana [4] ma, allo stesso tempo, possa diventare una rovina (come gli eventi atmosferici avversi degli ultimi anni stanno dimostrando) a causa delle emissioni in atmosfera di origine antropica. I principali gas serra che si trovano in atmosfera sono il vapore acqueo, il metano, l'anidride carbonica, gli alocarburi, il protossido d'azoto, l'ozono.

La capacità di assorbire le frequenze nell'infrarosso varia da gas serra a gas serra. Per valutare l'effetto di ciascun GHG sul surriscaldamento globale viene utilizzata la grandezza GWP (*Global Warming Potential*), introdotta con il Protocollo di Kyoto, che esprime il contributo delle molecole del gas in oggetto all'effetto serra comparato rispetto a quanto svolto dalla anidride carbonica (CO₂). E' una misura relativa che dipende dalla capacità di ogni specie gassosa nell'assorbire nell'infrarosso, dalla posizione dello spettro delle lunghezze d'onda assorbenti e dal tempo di vita nell'atmosfera della specie [5]. La capacità forzante radiativa è la quantità di energia per unità di superficie per unità di tempo assorbita dal GHG quando la terra emette (quella che si disperderebbe nello spazio se non vi fossero gas serra), quindi, il GWP è la capacità forzante radiativa del gas ponderata nel tempo di permanenza del gas in atmosfera.

La forzante radiativa RF costituisce la grandezza utilizzata per esprimere quantitativamente la capacità di causare cambiamenti climatici. Considerando l'RF media integrata nel tempo di un'emissione pulsata di 1 kg del componente i-esimo relativo ad 1 kg del gas di riferimento, il calcolo del GWP proposto dall'IPCC [6] è dato dalla Equazione (1.1), dove il numeratore ed il denominatore prendono il nome di GWP assoluto (AGWP) rispettivamente della sostanza iesima e di quella di riferimento r:

$$GWP = \frac{\int_0^{\tau} RF_i(t)dt}{\int_0^{\tau} RF_r(t)dt} = \frac{\int_0^{\tau} a_i [C_i(t)]dt}{\int_0^{\tau} a_r [C_r(t)]dt}$$
(1.1)

dove i pedici i ed r sono rispettivamente della sostanza iesima e quella di riferimento (di norma viene adottata la CO_2), τ è l'orizzonte temporale (in anni) su cui viene calcolato il GWP, RF è la forzante radiativa media globale delle sostanze misurata in W m⁻², a è

l'efficienza radiativa, ovvero l'aumento per unità di massa in atmosfera di RF misurata in W m⁻²kg⁻¹, [C(t)] è la quantità dipendente dal tempo di sostanza misurata in kg.

Nella Tabella 1.1 sono riportati il tempo vita di alcuni gas in atmosfera ed il loro GWP con un orizzonte temporale di 100 anni (dati estrapolati da [7]); essendo la CO_2 il gas assunto come riferimento, il suo GWP risulta essere pari ad 1.

Sostanza	tempo-vita [yr]	GWP_{100}
CO_2	100.0	1
CH_4	12.4	28
N_2O	121.0	265
R134a	13.4	1300
R22	11.9	1770
R11	45.0	4660
R12	100.0	10200
SF_6	3200.0	23500
C_2F_6	10000.0	11100

Tabella 1.1: GWP dei principali gas serra e relativi *life-time* in atmosfera

Per potere confrontare e sommare i contributi dei diversi gas serra, la grandezza utilizzata è la CO₂ equivalente ovvero l'impatto sul riscaldamento globale di una certa quantità di gas serra, confronta con la stessa quantità di CO₂ [8]. In realtà, associate allo stesso nome esistono due grandezze differenti:

- -CDE (Carbon Dioxide Equivalent) rappresenta la forzante radiativa RF integrata nel tempo di una certa quantità di emissioni di GHG, ovvero un rate di emissioni, tale quantità è ottenibile moltiplicando la massa del gas considerato per il suo GWP nell'arco di tempo associato al GWP, viene misurata in $Gt_{CO_{2,eq}}$;
- CO_{2,e}, che rappresenta il valore istantaneo della forzante radiativa RF dei GHG
 presenti in atmosfera, ovvero la concentrazione di anidride carbonica che causerebbe la stessa forzante radiativa di una determinata concentrazione di GHG; viene
 misurata in parti per milione in volume, ppmv.

Per il calcolo della forzante radiativa della CO_2 pura si può utilizzare l'Equazione (1.2) proposta in [8]:

$$RF = \alpha \ln \left(\frac{C}{C_0}\right) \tag{1.2}$$

dove C è la concentrazione attuale di CO_2 , α =5.35, C_0 =280 ppm è la concentrazione di CO_2 nell'epoca pre-industriale. Quindi, per un GHG con RF nota, è possibile calcolare

attraverso l'Equazione (1.3) e, quindi la $CO_{2,e}$, espressa in ppmv, risulta essere:

$$CO_{2,e} = C_0 \exp\left(\frac{RF}{\alpha}\right) \tag{1.3}$$

Un'altra grandezza, il cui utilizzo si è molto diffuso nell'ultimo decennio è la *Carbon Footprint*, legata alle emissioni di biossido di carbonio associate in modo diretto o indiretto ad un prodotto, ad un'organizzazione, ad un servizio o ad un individuo. Per quanto riguarda questa grandezza, però, si riscontrano numerose problematiche tra cui la principale riguarda proprio la sua definizione non univoca [9] con le relative aleatorietà interpretative.

1.2 L'impegno internazionale sui cambiamenti climatici

L'analisi fino qui condotta porta ad affermare che la nostra società del benessere abbia bisogno di attuare una svolta nel modo di pensare al consumo di energia che, però, non implichi limitare la crescita economica o ridurre il tenore di vita. E' necessaria una responsabilizzazione dei Paesi sviluppati per permettere alle generazioni successive ed ai Paesi meno sviluppati un futuro quanto meno dignitoso.

Questo è proprio il fondamento dello sviluppo sostenibile, ovvero lo sviluppo che sia compatibile con la salvaguardia dell'ambiente e dei beni liberi per le generazioni future; concetto introdotto nel 1987 con il Rapporto di Bruntland (*Our Common Future*) [10] della WCED (*World Commission on Environment and Development*).

Il concetto di sviluppo sostenibile, quindi, non è un concetto autoreferente, ma è contestualizzato soprattutto in ambito socio-politico, dove lo sviluppo tecnologico sia un mezzo per raggiungere i *target*: questo implica la necessità di chiarezza nella definizione di sostenibilità. Tutti gli autori concordano su tre concetti correlati a quello di sviluppo sostenibile:

- 1. la necessità di arrestare la degradazione ambientale e lo squilibrio ecologico;
- 2. la necessità di non impoverire le generazioni future;
- 3. la necessità di una buona qualità della vita e dell'equità tra le generazioni attuali.

Avere una definizione accurata e chiara di sviluppo sostenibile è necessario per comprendere tanto le problematiche da enfatizzare quanto le necessità, le priorità, gli strumenti e le responsabilità di chi sia coinvolto nell'effettuare le scelte ottimali.

1.2.1 Il summit della Terra

L'impegno internazionale sui cambiamenti climatici ufficialmente ha avuto inizio nel 1992, a Rio de Janeiro durante la Conferenza sull'Ambiente e lo Sviluppo delle Nazioni

Unite (UNCED: *United Nations Conference on Environment and Development*, noto anche come *Summit della Terra*) che è stata la prima conferenza globale sull'ambiente a cui abbiano partecipato numerosi capi di Stato (centootto in totale).

Durante la conferenza è stato firmato il trattato denominato Convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici (UNFCCC: *United Nations Framework Convention on Climate Change*) che si prefiggeva come obiettivo la riduzione di emissioni di gas serra sulla base dell'ipotesi del riscaldamento globale («raggiungere la stabilizzazione delle concentrazioni dei gas serra in atmosfera a un livello abbastanza basso per prevenire interferenze antropogeniche dannose per il sistema climatico»[11]); insieme alla UNFCCC a Rio viene lanciata anche la Convenzione sulla Diversità Biologica (CBD).

Nel trattato, però, non erano presenti dei limiti vincolanti per le emissioni; era infatti previsto che le soglie venissero individuate e definite nei successivi accordi, da trovarsi durante le Conferenze delle Parti (COP), con una ricorrenza annuale. Il principale di questi documenti è stato il Protocollo di Kyoto.

Gli stati aderenti vengono suddivisi in tre differenti categorie:

- 1. Paesi dell'Allegato I: paesi industrializzati, paesi ex-URSS con economia in transizione (40 Stati più Europa);
- 2. Paesi dell'Allegato II: 24 paesi industrializzati;
- 3. Paesi in via di sviluppo.

Viene previsto che le azioni di prevenzione dell'interferenza dell'attività antropica con il sistema climatico terrestre siano, nel breve periodo, più restrittive per i Paesi dell'Allegato I, ovvero per i Paesi industrializzati che si prefiggono come obiettivo quello di stabilizzare le emissioni di gas serra ai livelli precedenti al 1990 nei dieci anni successivi. Nell'Accordo si parla infatti di «responsabilità comuni ma differenziate» [11].

Per quanto riguarda gli Stati in via di sviluppo non si sono poste restrizioni immediate soprattutto per evitare di incorrere in interferenze con la loro rapida crescita, fortemente correlata con i livelli di inquinamento.

Dalla Conferenza sull'Ambiente e lo Sviluppo delle Nazioni Unite, inoltre, sono derivati cinque documenti ufficiali:

- 1. la Dichiarazione di Rio;
- 2. l'Agenda 21;
- 3. la Convenzione sulla Biodiversità;
- 4. la Convenzione sul Clima;
- 5. i Principi della Foresta.

In particolare l'Agenda 21 è una pianificazione delle azioni da compiere ad ogni scala (da globale a locale) dove la presenza umana ha impatti sull'ambiente; inoltre:

- è incentrata sullo sviluppo di tutti i Paesi ma viene sottolineato come siano proprio i Paesi maggiormente sviluppati a doversi assumere la responsabilità di modificare il loro modello di sviluppo, sia per combattere i problemi del cambiamento climatico globale sia per rimuovere gli ostacoli esterni alla sostenibilità del Sud del globo, come ad esempio i debiti, le politiche economiche e quelle agricole, ribadendo così i risultati delle analisi dell'Istituto Internazionale per l'Ambiente a lo Sviluppo;
- mette in evidenza le necessità di cambiamenti nella sovranità economica nazionale in quanto l'internazionalizzazione dei mercati finanziari porta ad una diminuzione della capacità dei governi di amministrare la propria economia;
- mette in evidenza il ruolo e la responsabilità delle corporazioni transnazionali, aventi il ruolo di forze primarie alla base della globalizzazione economica. In base ai dati diffusi dalla Banca Mondiale, queste controllano circa il 70% del commercio mondiale, e sono responsabili di circa la metà dell'emissione totale di CO₂.

L'Agenda 21 costituisce un documento utile perchè:

- è una fonte di tematiche di discussione finalizzate allo sviluppo sostenibile;
- introduce la necessità di approcci olistici e di strategie integrative;
- sollecita alla collaborazione ed alla partecipazione ("pensare globalmente, agire localmente"), infatti rappresenta un traguardo per le autorità locali nel tentativo di ottenere il riconoscimento del loro ruolo centrale nelle azioni legate alla sostenibilità.

1.2.2 Il Trattato di Maastricht

Si tratta di un documento che ha indotto una forte spinta nel dibattito sulla sostenibilità, noto anche come il *Trattato sull'Unione Europea*, firmato dagli allora dodici Paesi Membri dell'Unione Europea, il 7 febbraio 1992. Questo definisce le azioni dell'Unione Europea verso una dimensione ambientalistica della sostenibilità. Fondamentali, anche se non decisive, appaiono le politiche di cooperazione per lo sviluppo e quelle economiche dell'Unione Europea, i mercati interni ed i fondi strutturali. Nel trattato si evidenziano la coesione sociale e la protezione dell'ambiente come le condizioni principali per la crescita economica sostenibile: questo è un obiettivo politico che permette di realizzare il Singolo Mercato Europeo per gli Stati Membri e non, quindi, lo sviluppo economico sostenibile. In particolare il Quinto Programma Quadro di Azione Ambientale introduce

un approccio integrato e strategico allo sviluppo sostenibile a livello di Unione Europea in cinque settori chiave [12]:

- industria;
- trasporti;
- agricoltura;
- energia;
- turismo.

ed in questo contesto si sono individuate quattro aree di maggiore priorità:

- 1. gestione sostenibile delle risorse naturali;
- 2. aspetti socio-economici di sostenibilità;
- 3. accessibilità sostenibile;
- 4. pianificazione sostenibile.

Il risultato è stato quello di delinare un metodo utile piuttosto che dei risultati tangibili, in cui l'approccio concettuale e gestionale si deve fondare su una analisi globale del sistema economico, produttivo e sociale, intendendo tale realtà come Sistema Complesso, interconnesso e dinamico. Un esempio in questo senso è fornito dal trasporto pubblico: si continua a tentare di ridurre i tempi minimi di percorrenza degli spostamenti necessari per raggiungere il luogo di lavoro, mentre l'atteggiamento più corretto nel senso della sostenibilità sarebbe quello di costruire un sistema che riduca le necessità di spostamento per svolgere il proprio lavoro.

1.2.3 Il protocollo di Kyoto

Redatto nel dicembre del 1997, in occasione della terza Conferenza delle Parti (COP3) ed entrato in vigore nel 2005, il Protocollo di Kyoto presenta per la prima volta degli obiettivi vincolanti e quantificati di limitazione e di riduzione delle emissioni di gas serra secondo tassi specifici per ciascun Paese. In particolare, sull'accordo vengono trattate le emissioni di sei differenti GHG:

- Anidride carbonica CO₂;
- Metano CH₄;
- Protossido di azoto N₂O;

- Idrofluorocarburi HFC;
- Perfluorocarburi PFC;
- Esafluoruro di zolfo SF₆;

Gli stati industrializzati aderenti (Paesi Allegato I UNFCCC) si sono impegnati a ridurre le loro emissioni di GHG dal 2008 al 2012 per una riduzione di almeno il 5% rispetto ai livelli del 1990 [13], nonostante le 192 adesioni, il trattato non è stato firmato da alcuni stati la cui produzione impatta notevolmente sull'ambiente, come ad esempio gli Stati Uniti.

Per attuare la riduzione delle emissioni, nel Protocollo, vengono suggeriti dei mezzi quali:

- il rafforzamento e l'istituzione di politiche nazionali per la riduzione delle emissioni attraverso politiche di efficienza energetica, agricoltura sostenibile, sviluppo di fonti energetiche da fonti rinnovabili;
- la cooperazione tra le parti attraverso scambi di informazioni, il coordinamento di politiche nazionali attraverso i diritti di emissione e meccanismi di sviluppo pulito.

Per acquistare crediti di emissione vengono proposti dei meccanismi flessibili (atti a massimizzare le riduzioni ottenibili a parità di denaro investito) tra cui:

- CDM (Clean Development Mechanism), che consente la creazione di crediti CER (Certified Emissions Reduction) per i Paesi industrializzati che promuovano lo sviluppo economico e sociale (naturalmente investendo nella riduzione di GHG) nei Paesi in via di sviluppo;
- JI (Joint Implementation), per cui i Paesi industrializzati possono investire in progetti di riduzione delle emissioni di gas serra in qualsiasi altro Paese dell'allegato I (dove può essere più conveniente dal punto di vista economico);
- ET (*Emissions Trading*), scambio di crediti di immissione per i Paesi che abbiano raggiunto i loro impegni in termini di riduzione di emissioni.

1.2.4 La conferenza di Copenaghen

L'obiettivo ambizioso della quindicesima Conferenza delle Parti (COP15), tenutasi a Copenaghen nel dicembre 2009, era quello di raggiungere un accordo mondiale onnicomprensivo sui cambiamenti climatici da applicare dopo la scadenza del periodo attuativo del Protocollo di Kyoto (2008-2012); alla vigilia si considerava come ipotesi, ad esempio, la riduzione del 50% delle emissioni di GHG entro il 2050. La conferenza si è conclusa con il raggiungimento dell'Accordo di Copenaghen che costituisce unicamente una

dichiarazione politica contenente alcuni obiettivi minimi come l'impegno a mantenere l'aumento della temperatura media terrestre rispetto all'epoca pre-industriale inferiore a 2°C [14].

1.2.5 Il pacchetto Clima Energia "20-20-20"

Adottato dal Parlamento Europeo nel dicembre 2008, il Pacchetto per il clima e l'energia 2020 è costituito da una serie di norme vincolanti al fine di garantire il raggiungimento degli obiettivi in materia ambientale da parte dell'Unione Europea. In sintesi la Comunità Europea si prefigge di:

- ridurre del 20% delle emissioni di GHG rispetto ai livelli registrati nel 1990;
- ricavare il 20% del fabbisogno energetico da fonti rinnovabili;
- ridurre i consumi del 20% attraverso misure di efficienza energetica.

Per la realizzazione di questi obiettivi vengono introdotti alcuni strumenti quali:

- la direttiva sui certificati neri (ETS) per ridurre le emissioni di gas a effetto serra dei grandi impianti dei settori energetico e industriale e dell'aviazione che riguarda circa il 45% delle emissioni di GHG dell'UE;
- la riduzione di una quota propria di ogni Stato membro («ripartizione degli sforzi») delle emissioni di GHG non riguardanti i settori compresi nell'ETS (quali edilizia, agricoltura, smaltimento dei rifiuti e trasporti) che costituiscono circa il 55% del totale delle emissioni dell'UE;
- la promozione delle fonti rinnovabili: ogni Stato membro ha una sua percentuale obiettivo, per l'Italia è del 17%;
- la direttiva per il sequestro della CO₂ (CCS);
- la direttiva sulla qualità dei carburanti;
- il regolamento sui nuovi limiti di emissioni per le autovetture;
- l'innovazione ed il finanziamento per le tecnologie a basse immissioni (programma NER300) e la ricerca (Orizzonte 2020).

1.2.6 L'Agenda 2030 per lo Sviluppo Sostenibile

L'Agenda 2030 per lo Sviluppo Sostenibile è definito come un "programma d'azione per le persone, il pianeta e la prosperità". E' stato sottoscritto nel settembre 2015 da tutti i governi dei Paesi membri dell'ONU(pari a centonovantatre). Racchiude i 17 obiettivi *Sustainable Development Goals* (si tratta di obiettivi universali, non sono diversificati a seconda del tipo di sviluppo del Paese che si considera); sono suddivisi in 167 *target* (sotto-obiettivi) che riguardano tutte le dimensioni della vita umana e del pianeta che dovrebbero essere raggiunte da tutti i Paesi entro il 2030.

Nell'Agenda 2030 non solo si esprime un giudizio sull'insostenibilità dell'attuale modello di sviluppo ma viene superata l'idea che la sostenibilità sia unicamente una questione ambientale, a favore di una visione più integrata delle diverse dimensioni dello sviluppo:

- Economia;
- Ambiente;
- Società:
- Istituzioni.

Il concetto di sviluppo sostenibile dal 1987 si è evoluto e consiste in un equilibrio virtuoso tra tre differenti dimensioni: economica, ambientale e sociale che, nell'Agenda queste dimensioni si integrano con l'approccio delle "5 P":

- 1. *People*: eliminare povertà e fame sono tra gli obiettivi dell'Agenda 2030 ("ogni uomo deve potere esprimere il suo potenziale con dignità, equità ed in un ambiente sano");
- 2. *Planet*: l'Agenda propone obiettivi per "proteggere il Pianeta dal degrado ambientale" suggerendo di adottare modelli di produzione e consumo sostenibili, attraverso una gestione delle risorse responsabile con una azione immediata per arginare le problematiche sempre maggiori dovute ai cambiamenti climatici;
- 3. *Prosperity*: nell'Agenda si auspica come tutti gli esseri umani debbano potere "vivere una esistenza soddisfacente" (al giorno d'oggi 700 milioni di persone si trovano in situazioni di povertà estrema- con meno di 1.90\$ die) e come lo sviluppo debba avvenire in "armonia con la natura";
- 4. *Peace*: nell'Agenda viene sottolineato come la condizione di pace sia condizione necessaria per lo sviluppo sostenibile;
- 5. *Partnership*: "i mezzi per realizzare gli obiettivi devono essere mobilitati attraverso il partenariato globale".

1.2.7 L'accordo di Parigi

Al termine della XXI Conferenza delle parti (COP21), il 12 dicembre 2015, centonovantacinque Paesi hanno stipulato il primo accordo universale sul clima a livello mondiale giuridicamente vincolante.

Si tratta di un piano di azione a livello globale per mantenere il limite del riscaldamento «ben al di sotto dei 2°C rispetto ai livelli preindustirali», questo è l'obiettivo a lungo termine. Inoltre i Governi si impegnano a puntare alla limitazione del riscaldamento a 1.5 °C che «ridurebbe in misura significativa i rischi e gli impatti dei cambiamenti climatici» [15].

I fondamenti condivisi dell'accordo si possono riassumere nel modo seguente:

- *obiettivo a lungo termine*: i governi hanno convenuto di mantenere l'aumento della temperatura media globale ben al di sotto di 2.0°C in più rispetto ai livelli preindustriali e di proseguire gli sforzi per limitarlo a 1.5°C;
- contributi: prima e durante la conferenza di Parigi i paesi hanno presentato piani di azione nazionali globali in materia di clima finalizzati a ridurre le rispettive emissioni;
- tempi: are in modo che le emissioni globali raggiungano il livello massimo al più presto possibile, pur riconoscendo che per i paesi in via di sviluppo occorrerà più tempo;
- *tecnologia*: procedere a rapide riduzioni in conformità con le soluzioni scientifiche più avanzate disponibili;
- *trasparenza*: i governi hanno accettato inoltre di comunicare i risultati raggiunti nell'attuazione dei rispettivi obiettivi al fine di garantire trasparenza e controllo;
- *solidarietà*: l'Unione Europea e gli altri paesi industrializzati continueranno a fornire finanziamenti per il clima ai paesi in via di sviluppo per aiutarli sia a ridurre le emissioni sia a diventare più resilienti agli effetti dei cambiamenti climatici stessi.

1.2.8 COP 24 Katowice

Durante la COP24, svoltasi a Katowice (Polonia), si sono cercate di definire delle regole di attuazione dell'Accordo di Parigi del 2015 e, quindi, quello di scrivere un *Rule Book* che dovrebbe entrare in vigore nel 2020, e costituisce il libro guida per cercare di invertire l'andamento del riscaldamento globale. Infatti, in questa sede, è emerso come il limite di 2°C, imposto nelle COP precedenti, sia insufficiente per prevenire danni irreversibili, ponendo come limite quello di 1.5°C; questo implica una diminuzione

delle emissioni di gas serra del 45% entro il 2030, che nell'orizzonte 2050 diventano una riduzione pari al 100%. Ciò implica anche una distribuzione di risorse finanziare per i paesi meno abbienti e meno sviluppati per indurre a limitarne le emissioni di gas climalteranti.

1.3 Presente e prospettive future

Nel World Energy Outlook 2018 viene riportata la possibile dinamica della domanda energetica fino al 2040 con le relative principali conseguenze su accessibilità economica e sostenibilità. Date le numerose variabili in gioco, la IEA propone i classici tre diversi scenari e ne aggiunge un quarto (Future Is Electric - FIE - in cui viene considerata una elettrificazione massima praticabile economicamente), non tanto allo scopo di «fare previsioni quanto piuttosto di costruire ed esplorare vari scenari futuri, individuare le leve che ne consentono la realizzazione» [16]. I tre classici scenari considerati sono:

- 1. *Current Policies Scenario* (CPS), in cui l'ipotesi è quella di lasciare immutate le attuali politihe energetiche;
- 2. *New Policies Scenario* (NPS), in cui l'ipotesi è quella di allargarne lo spettro alle politiche e agli obiettivi già annunciati;
- 3. Sustainable Development Scenario (SDS), in cui si ipotizzano politiche agressive per arrestare il riscaldamento globale.

Come evidenziato dalla Commissione Europea, molte delle problematiche ambientali negli ultimi anni non si sono risolte ma, anzi, si sono acuite [17]. A seguito di una sempre maggiore richiesta di sfruttamento delle risorse, tra cui terra, acqua, foreste ed ecosistemi in generale si è generato un maggior degrado ed impoverimento dell'ambiente. Dati non confortanti per il nostro Pianeta si hanno anche per quanto riguarda la perdita di biodiversità e la sempre più elevata deforestazione. Inoltre la scarsità di risorse e il sempre più difficile accesso ad esse è ormai un problema a livello globale.

I cambiamenti climatici causati dall'effetto serra, come ad esempio le prorompenti precipitazioni anomale e l'innalzamento del livello del mare sono in grado di aumentare ulteriormente le problematiche ambientali già presenti ad oggi. Un'altra problematica legata allo sfruttamento eccessivo delle risorse è l'inquinamento delle risorse idriche e degli oceani, i dati che si possiedono oggigiorno sono tali da fare prevedere che, lasciando invariata la condizione attuale, nel 2025 un terzo della popolazione mondiale dovrà affrontare la problematica della scarsità di acqua [18].

Per quanto riguarda le emissioni di GHG, queste sono in continuo aumento a livello globale. Nel 2017 la American Society of Meteorologists nel suo Report [19] ha evidenziato come la media annuale globale di anidride carbonica nel 2017 sia stata pari a 405.0

 ± 0.1 ppm, ovvero 2.2 ppm maggiore rispetto a quella del 2016 e la più alta rilevazione mai effettuata con le nuove misure effettuate in atmosfera e all'interno dei nuclei di ghiaccio risalenti a 800000 anni fa. La concentrazione di CO_2 è quasi quadruplicata dal 1960 ad oggi. Le emissioni di GHG vengono incrementate dal cambiamento di destinazione di utilizzo dei terreni e della sempre più crescente domanda di combustibili fossili [17].

1.4 Emissioni nel settore dei trasporti

La nostra società continua a dipendere fortemente dai combustibili fossili, specialmente nel campo dei trasporti ma, allo stesso tempo, da una parte per le problematiche legate ai gas serra dall'altra per le problematiche legate all'esauribilità delle risorse fossili, c'è la necessità di ridurre il consumo di combustibile di origine fossile.

Uno degli indicatori del miglioramento del tenore di vita è la mobilità (di persone e merci) che implica accesso ai mercati, al lavoro, all'educazione, nuove opportunità economiche, sviluppo sociale e tutto ciò che ne consegue direttamente.

La domanda nel settore dei trasporti è in continua crescita, soprattutto nei paesi in via di sviluppo per potere sostenere l'incremento delle attività economiche; aumentando il reddito *pro capite* si ha un conseguente aumento del tenore di vita che porta ad un maggiore utilizzo di tutte le tipologie di trasporto.

Nel 2010 erano presenti su strada circa 1×10^{12} veicoli, ovvero il doppio rispetto a quelli presenti nel 1985; si prevede possa arrivare a circa 2×10^{12} entro il 2050 [20].

Per la movimentazione dei veicoli terrestri, durante il secolo scorso, si sono adottate soluzioni di dipendenza strettamente fossile.

Per quanto riguarda il trasporto su gomma, una soluzione potrebbe essere l'elettrificazione, anche se da quello che emerge dalle proiezioni della IEA, anche nella migliore degli scenari (FIE) [16], il picco della domanda di petrolio si verificherebbe intorno al 2030 per poi andare a decrescere, ed entro il 2035 il consumo di energia elettrica dovrebbe superare quello derivante da fonti fossili. Tuttavia, come sottolinea la IEA, l'elettrificazione garantirebbe la decarbonizzazione sugli utilizzi finali dell'energia, non le emissioni di GHG nel settore energetico che, invece, sarebbero destinate ad aumentare in questo scenario. Quindi è necessaria una strategia più completa per il settore energetico, includendo soluzioni per ridurre le emissioni di gas clima-alteranti nella produzione energetica. Inoltre, per quanto riguarda l'elettrificazione dei sistemi di trasporto devono essere superati problemi non banali quali la realizzazione di infrastrutture di ricarica su vasta scala (potenze richieste molto elevate che implicano un cambiamento radicale della distribuzione e della sua gestione), l'unificazione di erogazione nei diversi Paesi ed il miglioramento tecnologico.

Circa il 76% dell'energia per il trasporto è impiegata su strada ed un'ulteriore 2% su rotaia; il traffico aereo è aumentato del $4 \div 5\%$ all'anno nell'ultimo decennio e ricopre

circa l'11% del consumo energetico del trasporto mentre quello marittimo aumenta costantemente di del circa $2 \div 3\%$ l'anno e ammonta a circa l'11% del totale [21]. In termini energetici implica un consumo di poco inferiore ai 100 EJ (100×10^{18} J) l'anno, termini di potenza equivalente a circa 3 TW, poco più di 2×10^9 TOE 1 l'anno: circa 50×10^6 bbl 2 al giorno [20].

Dai dati si comprende come la domanda di carburanti a livello mondiale nel settore dei trasporti sia estremamente elevata ed in continua crescita, ciò implica grandi sfide a livello tecnologico per cercare sia di accontentare la maggior richiesta, sia la salvaguardia dell'ambiente. L'utilizzo dei biocombustibili è, quindi, una sfida tecnologica del nostro secolo, sia dal punto di vista della loro produzione e distribuzione sia per quanto concerne il loro utilizzo nei motori.

In Tabella 1.2 ed in in Figura 1.1 si riassumono i dati principali dell'Agenzia Internazionale dell'energia (IEA) [22] per il consumo di energia primaria totale riferiti all'anno 2016.

Fonte	Consumo di [MTOE]	energia primaria [EJ]
Carbone	3731	156.70
Petrolio	4390	184.38
Gas naturale	3035	127.47
Nucleare	680	28.56
Idroelettrico	349	14.66
Biofuels	1349	56.66
Altre rinnovabili	226	9.49
Totale	13760	577.92

Tabella 1.2: Consumo energia primaria, anno 2016, fonte IEA

Quanto analizzato precedentemente porta allo sviluppo di alternative che non implichino un radicale mutamento nelle tecnologie pre-esistenti e che consentano nel breve-medio periodo una riduzione delle emissioni di GHG e di inquinanti in attesa dell'avanzamento tecnologico necessario. Ciò può essere realizzato attraverso l'utilizzo dei biocarburanti. La loro produzione non risulta ancora realizzata in ampia scala, nell'anno 2015, sono stati prodotti 133 miliardi di litri di biocombustibili: questi hanno

¹Il TOE (*Tonne Of Equivalent Oil*), in italiano TEP, è un'unità di misura dell'energia, equivalente alla quantità di energia rilasciata dalla combustione di una tonnellata di petrolio grezzo, definita dall'Agenzia Internazionale dell'energia - IEA - pari a 41.868 GJ o 11630 kWh.

²IL bbl è un'unità di misura utilizzata per quanto concerne gli idrocarburi allo stato liquido, ammonta a circa 159 L, se è di greggio la sua massa è di circa 140 kg.

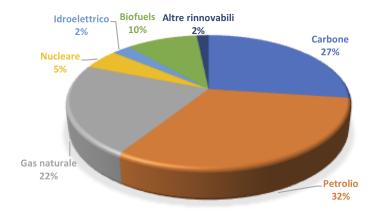


Figura 1.1: Consumo di energia primaria, dati relativi al 2016

rappresentato il 5% dell'utilizzo totale per il solo settore dei trasporti [4], quindi non ancora sufficiente per coprire un'ampia parte della domanda di combustibili.

Nella Figura 1.2 si sono rappresentati i dati riportati in [23] relativi al consumo di petrolio nel 2015, suddiviso per settori di utlizzo. Si può notare come circa il 55% del consumo globale di petrolio coinvolga il settore del trasporto. Quasi la metà di questo coinvolge il trasporto passeggeri su strada. In termini numerici i veicoli stradali comprendono circa il 70% di veicoli per trasporto passeggeri leggeri e circa il 30% di veicoli commerciali pesanti [24].

Il trasporto di merci su strada consuma circa il 50% di tutto il gasolio utilizzato a livello globale e rappresenta l'80% dell'aumento netto globale del consumo di diesel dall'anno 2000 ad oggi. Secondo le proiezioni il trasporto stradale dovrebbe raddoppiare entro il 2050, compensando in questo modo i guadagni di efficienza ed aumentando le emissioni di CO_2 complessive del trasporto stradale [24].

Negli Stati Uniti il sistema di propulsione più adottato nei veicoli passeggeri e in quelli commerciali leggeri è il motore ad accensione comandata, in Europa, invece, soprattutto negli ultimi decenni, si è sviluppato il motore ad accensione per compressione, utilizzato anche nei veicoli per il trasporto merci pesanti.

Il consumo a livello globale di gasolio è comparabile a quello della benzina, questo perché è possibile raggiungere carichi più elevati e garantire un minor consumo sulle lunghe distanze. Inoltre esistono diversi utilizzi del gasolio al di fuori delle strade in settori che vanno dall'agricoltura agli edifici e all'alimentazione [20].

Per quanto riguarda il trasporto in generale si può affermare che i combustibili liquidi rappresentino una fonte molto conveniente dal punto di vista energetico non solo per il loro elevato potere calorifico (quantità di calore che si sviluppa nel corso della combustione completa dell'unità di massa del combustibile considerato) ma anche per la loro alta densità energetica, permettendo di avere un peso a bordo basso, soprattutto per quanto riguarda il sistema di immagazzinamento. I combustibili gassosi, invece, sono

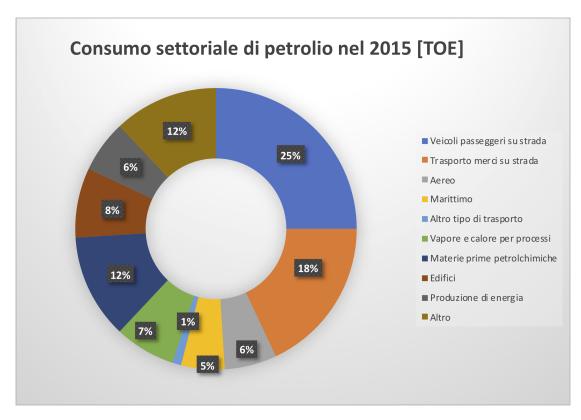


Figura 1.2: Consumo di petrolio nei differenti settori, dati relativi al 2015

facilmente miscibili con l'aria, ma hanno una bassa energia per unità di volume, con conseguenti problemi di trasporto e stoccaggio. Prendendo in considerazione i dati di General Motors, la densità energetica gravimetrica dei combustibili liquidi è superiore ai 10 kWh kg⁻¹, quella dei combustibili gassosi non molto inferiore a questi mentre quella delle batterie è di circa due ordini di grandezza inferiore. Per quanto riguarda la densità energetica volumica, invece, si hanno poco più di 10 kWh L⁻¹ (10000 kWh m⁻³) per i combustibili liquidi, circa 3 kWh L⁻¹ (3000 kWh m⁻³) per i combustibili gassosi e poco più di 1 kWh L⁻¹ (1000 kWh m⁻³) per le batterie. Per lo stoccaggio del vettore energetico a bordo del veicolo, per un'autonomia di percorrenza di 500 km sono necessari rispettivamente per il sistema e per il combustibile [25]:

- gasolio: sistema 43 kg (46 L), combustibile 33 kg (37 L);
- idrogeno compresso a 700 bar 200 kWh energia chimica: sistema 125 kg (260 L),
 combustibile 6 kg (170 L);
- batterie agli ioni di litio 100 kWh energia elettrica: sistema 830 kg (670 L), combustibile 540 kg (360 L);

Nel settore del trasporto aereo, invece, i benefici che offrono i combustibili di tipo liquido (ad alta densità energetica) sono ancora più elevati, soprattutto per riuscire nel decollo in cui sono richiesti alti carichi, con un elevato consumo di carburante.

Quindi si prevede che il consumo totale di combustibili continui ad aumentare nei prossimi decenni. E' possibile che l'utilizzo della benzina convenzionale tenda a diminuire nel tempo, grazie all'utilizzo di biocarburanti nei veicoli leggeri, propulsori alternativi e miglioramento delle efficienze dei motori a combustione interna mentre per quanto riguarda la domanda di gasolio per i veicoi pesanti, il trasporto aereo e marittimo le difficoltà dello sviluppo tecnologico sono maggiori e, quindi, si prevede la domanda aumenti per un tempo maggiore, nell'attesa di trovare le soluzioni più adatte come ad esempio una adeguata miscela di biocarburanti con caratteristiche simili a quelle del combustibile fossile con il minor quantitativo possibile di ricadute su tutti gli altri fronti.

Le migliorie apportate nei motori a combustione interna sono state rese anche possibili da una sempre maggiore richiesta di affidabilità, standardizzazione e controlli di qualità sui carburanti. Negli anni si sono ottimizzate le caratteristiche dei carburanti come ad esempio attraverso la riduzione della formazione di depositi. Ciò ha reso possibile un aumento delle efficienze dei motori attraverso l'aumento di temperature e pressioni sopportabili dalle miscele di idrocarburi in camera di combustione, iniettori più sottili con ugelli e tempi di iniezione precisi, controllo delle emissioni di inquinanti. Inoltre l'introduzione delle centraline con i loro sistemi di retroazione hanno permesso di controllare ed adattare i processi legati all'erogazione del combustibile, rendendoli maggiormente efficienti. Un'altra soluzione adottata è quella del miglioramento delle giunzioni elastomeriche come quella di utilizzare lubrificanti sempre più avanzati. Inoltre, un altro aspetto da non sottovalutare è quello della retrocompatibilità dei nuovi carburanti con i motori pre-esistenti.

La distinzione tra motori ad accensione comandata e per compressione dipende dalle caratteristiche dei combustibili impiegati. I motori ad accensione comandata sono adatti per bruciare combustibili con reattività relativamente bassa come ad esempio la benzina, il metano o il GPL che vengono miscelati con l'aria comburente per formare una miscela omogenea aria/combustibile, vengono compressi nel cilindro fino al raggiungimento di una temperatura di circa 700 K e pressioni dell'ordine dei 20 bar: l'accensione è causata dalla scintilla della candela. La mancata accensione, l'autoaccensione, la detonazione rappresentano alcuni dei problemi che si possono presentare in questi motori. Per evitare l'insorgere della detonazione è necessario, nella progettazione della camera, rispettare le limitazioni del percorso del fronte di fiamma e dell'alesaggio massimo così come le temperature e le pressioni massime (e quindi del rapporto di compressione) [26]. La caratteristica del carburante che fornisce un indice della sua resistenza alla detonazione (caratteristica antidetonante) è il numero di ottano, fondamentale nel campo motoristico: maggiore è questo numero, minore è la probabilità che insorga il fenomeno della detonazione. Alle benzine normalmente in commercio vengono aggiunte delle

sostanze che ne aumentano il numero di ottano.

Nei motori ad accensione per compressione, invece, vengono utilizzati combustibili ad elevata reattività, con catene di idrocarburi lunghe in cui le pre-reazioni procedono abbastanza rapidamente in condizioni di pressione e temperatura sufficientemente alte; viene così favorito il processo di autoaccensione e non è necessario l'utilizzo della candela. Questo tipo di combustibile non si presta ad essere premiscelato con l'aria. Se ciò accadesse, data l'elevata reattività, si avrebbe l'inizio della combustione nella fase di compressione. Il carburante viene così iniettato a pressione elevata durante la fine della fase di compressione sotto forma di *spray* nell'aria già compressa: si ha in questo modo la nebulizzazione del combustibile che, andando in contatto con l'aria calda e miscelandosi a questa, fa si che il combustibile evapori ed inizi la combustione dopo un breve ritardo di accensione. Uno dei problemi principali riguardo questa tipologia di motori è il controllo del ritardo all'accensione del combustibile iniettato nel cilindro, se questo è troppo elevato la maggior parte del combustibile verrà introdotta i camera prima dell'avvento dell'accensione, si ha così il rischio di avere delle reazioni troppo veloci che portano ad un successivo picco di pressione troppo elevato in camera una volta accesosi il combustibile [27]. Come indice del comportamento dei combustibili in fase di accensione viene utilizzato il numero di cetano, che esprime la prontezza del combustibile all'accensione: maggiore è il numero di cetano e maggiore sarà tale prontezza.

Un altro parametro che contraddistingue le diverse tipologie di carburanti impiegati nei motori da trazione è il loro punto di infiammabilità, ovvero la minor temperatura alla quale si formano vapori in quantità sufficiente per reagire con l'ossigeno dell'aria in presenza di un innesco. Le benzine da questo punto di vista hanno un maggior fattore di rischio rispetto al gasolio. La sicurezza nello stoccaggio del combustibile è, quindi, un fattore critico, si deve ecitare un ambiente favorevole all'esplosione del combustibile.

Essendo miscele di idrocarburi è fondamentale anche la loro volatilità che, per i combustibili convenzionali, può essere calcolata dalla curva di distillazione e dalla tensione di vapore. La curva di distillazione fornisce una legge che indica la percentuale di combustibile che evapora all'aumentare della temperatura. La tensione di vapore è, invece, la pressione esercitata dal vapore saturo in equilibrio con con il suo liquido: è una funzione crescente all'aumentare della temperatura [27]. Quando la temperatura esterna è bassa serve che il combustibile presenti una quantità sufficiente di frazioni più volatili per consentire l'avviamento a freddo del motore. Il gasolio, avendo catene di HC più lunghe, risulta meno volatile delle benzine ed ha un punto di infiammabilità maggiore rispetto a quello della benzina. L'etanolo risulta molto volatile, ciò lo rende compatibile con i sistemi di stoccaggio della benzina ma non con quelli del gasolio. Se si miscela etanolo al gasolio si deve considerare il punto di infiammabilità della miscela simile a quello dell'etanolo [20].

Per garantire un livello minimo di prestazioni esistono standard sulla volatilità, sulla

densità e sul numero di ottano (o cetano). Inoltre per evitare il degradarsi prematuro dei componenti come ad esempio le guarnizioni, esistono diverse specifiche così come per la salvaguardia della salute e per le emissioni di inquinanti. Le specifiche variano nei diversi Paesi, a seconda delle problematiche locali che si potrebbero riscontrare ma alla base hanno parametri globalmente condivisi per permettere la gestione del carburante in modo sicuro ed il funzionamento dei motori [28].

E' di fondamentale importanza, quindi, che i nuovi combustibili da introdurre nel mercato siano ottemperanti a standard determinati per ogni tipologia di biocarburante in cui sono dettate le specifiche minime che questi devono avere. Ad esempio per l'etanolo la normativa europea da rispettare è la UNI EN 15376:2015 mentre per quella americana è la ASTM D5501-12; per il biodiesel rispettivamente la UNI EN 14214:2014 e la ASTM D 6751-18.

1.4.1 Cenni sulla Normativa Europea per la riduzione di emissioni di GHG

In questa sezione si riportano le principali normative riguardanti i biocombustibili e la riduzione di GHG nella Comunità Europea.

Direttiva UE sulle Energie Rinnovabili - RED

La Direttiva UE 2009/28/CE (nota come *Renewable Energy Directive* - RED) e sue successive modifiche [29] è finalizzata alla promozione delle fonti energetiche rinnovabili. Questa fissa obiettivi nazionali obbligatori per quanto riguarda la quota complessiva di energia proveniente da fonti rinnovabili nel consumo finale lordo di energia, con una quota minima in termini energetici pari al 10% di energia rinnovabile nel settore dei trasporti entro il 2020.

Si deve evidenziare come tale obiettivo sia raggiungibile unicamente attraverso l'utilizzo dei biocarburanti dato il tempo ridotto a disposizione per l'adempimento. Affiché i biocarburanti possano essere considerati adempienti alla Direttiva e, quindi, possano contribuire agli obiettivi nazionali questi devono:

- Comportare un livello minimo di risparmio di GHG che, dal 2018, deve essere pari al 60% per gli impianti nuovi (in operatività dal 2017), mentre rimane del 50% per quelli antecedenti;
- Escludendo i terreni ad elevato valore di biodiversità e quelli ad alto tenore di carbonio (torbiere), viene fornito un bonus pari a 29 g CO_{2,eq} MJ⁻¹ per l'utilizzo di terreni degradati;
- Le materie prime agricole coltivate nell'UE utilizzate per la produzione di biocarburanti devono presentare i requisiti minimi per le buone condizioni agricole,

ambientali e alcuni requisiti di gestione, obbligatori definiti dalla Politica Agricola Comune.

La Direttiva sulle Energie Rinnovabili è stata modificata con la Direttiva sul cambiamento indiretto del terreno (ILUC) nel 2015 [30]; questa prevede la limitazione nell'utilizzo dei biocarburanti prodotti da biomasse coltivate in terreni agricoli (biocarburanti di prima generazione) al 7% del consumo finale di energia per il settore dei trasporti entro il 2020. Presenta, inoltre, un incentivo per l'utilizzo dii biocarburanti di seconda generazione, quali:

- Obiettivo di almeno 0.5% della quota complessiva dell'energia proveniente da biocarburanti di seconda generazione;
- Il loro contributo, se proveniente da rifiuti, scarti, materiali cellulosici/lignocellulosici di origine diversa da quella alimentare ne consente il loro doppio conteggio. Quindi, con i combustibili di seconda generazione, i produttori di carburanti possono miscelare la metà del volume di *biofuel* che dovrebbe essere effettivamente aggiunto per raggiungere quota 10% del lordo dell'energia per i trasporti.

Affinché i carburanti immessi sul mercato europeo siano sostenibili, gli Stati membri devono verificare che nelle filiere di produzione dei biocarburanti siano verificati i requisiti imposti dalla RED.

Inoltre con la Direttiva UE 2018/2001 la Commissione ha apportato alcune modifiche alla RED, portando al 32% la quota minima di energia da fonti rinnovabili rispetto al consumo complessivo energetico finale entro il 2030. Inoltre, sempre in questa direttiva viene sancito come:

- A partire dal 2021, gli Stati membri possono imporre ai fornitori di carburante nel settore dei trasporti, di fornire una quota maggiore di combustibili rinnovabili a basse emissioni di carbonio, compresa una quota minima di energia da biocarburanti avanzati, carburanti rinnovabili di origine non necessariamente biologica, combustibili fossili basati sugli scarti ed elettricità rinnovabile. La quota minima deve essere almeno pari a 1.5% nel 2021, aumentando poi al 6.8% nel 2030, con almeno il 3.6% da biocarburanti avanzati.
- Il limite al contributo dei biocarburanti di prima generazione diminuirà progressivamente dal 7.0% nel 2021 al 3.8% nel 2030.
- Dal 2021, i biocarburanti dovrebbero raggiungere la riduzione di almeno il 70% rispetto ai combustibili fossili.
- Saranno introdotti nuovi criteri di sostenibilità per la biomassa forestale.
- Introduzione di *database* nazionali per garantire la tracciabilità dei carburanti e per mitigare il rischio di frode.

21

Direttiva UE 2015/1513

Per quanto riguarda la qualità della benzina e del combustibile diesel e la promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili, il Parlamento Europeo, con la Direttiva UE 2015/1513 [30] fa emergere quanto segue:

- Nel 2020, ogni Stato membro deve garantire che la quota parte di energia da fonti rinnovabili per tutte le fonti di trasporto sia pari almeno al 10% del consumo finale di energia dello stato nel campo del trasporto (Direttiva UE 2009/28/CE). La CE prevede che il metodo più efficace per raggiungere tale obiettivo sia la miscelazione dei biocarburanti per ridurre la quantità delle emissioni di GHG da combustibili fossili, quindi è richiesto ai fornitori di carburante e di energia di ridurre, entro dicembre del 2020, di almeno il 6% le emissioni di GHG per unità di energia prodotta durante il ciclo vita dei carburanti per il trasporto stradale, i mezzi agricoli, e per le imbarcazioni da diporto quando non sono in mare;
- A questo si deve aggiungere il miglioramento dell'efficienza energetica nel settore dei trasporti, punto cruciale poiché, negli anni, le imposizioni di riduzioni di emissioni saranno sempre più restrittive mentre la domanda di energia nel settore dei trasporti è prevista in continua crescita;
- I fornitori di combustibile devono indicare le emissioni di GHG prodotte lungo il ciclo di vita dei biocarburanti che deve risultare uguale a quella già stabilita per il calcolo dell'impatto dei gas ad effetto serra, conforme alla Direttiva 2009/28/CE (quindi vanno rispettati i criteri di sostenibilità per i biocarburanti, stabiliti dalla Direttiva 98/70/CE);
- Si deve garantire che la domanda di prodotti diversi dal carburante sia soddisfatta laddove i terreni agricoli o le superfici di pascolo siano state convertite a terreno per la produzione di biocarburante, si deve quindi prevedere una intensificazione della produzione attuale o attraverso lo sfruttamento di superfici non agricole situate altrove. Quest'ultimo caso costituisce un cambiamento indiretto della destinazione dei terreni; qualora implichi la conversione di terreni con un elevato quantitativo di carbonio, può generare significative emissioni di gas a effetto serra che possono annullare le riduzioni delle emissioni di GHG legate ai singoli carburanti;
- Risulta opportuno favorire l'introduzione di biocarburanti avanzati (ad esempio quelli prodotti dai rifiuti o dalle alghe) poiché da una parte consentono di ridurre le emissioni di GHG e dall'altra non implicano la conversione di terreni precedentemente destinati all'utilizzo agricolo o pastorizio. Si deve quindi promuovere la ricerca in questo settore affinché diventino concorrenziali con i biocarburanti di prima generazione la cui tecnologia e sovvenzioni risultano più avanzate. Ogni stato membro, entro il 2020 dovrebbe promuovere l'utilizzo di biocarburanti

avanzati, fissando un obiettivo minimo giuridicamente non vincolante che aiuti al raggiungiento dell'obiettivo del 10% di consumo finale di energia proveniente da fonti rinnovabili per il settore del trasporto;

 Affiché si verifichi la transizione da biocarburanti di prima generazione a quelli avanzati si deve limitare la quantità di bioliquidi e biocarburanti prodotti da cereali, amidi, zuccheri o coltivazioni oleaginose o da superfici agricole;

Il passaggio a soluzioni tecnologiche alternative ai motori a combustione interna, ad esempio nel settore navale, risulta per molti aspetti ancora più complesso. La Comunità Europea ha introdotto alcune iniziative come [31]:

- Il programma di dirottare almeno il 30% del trasporto su gomma con percorrenze superiori ai 300 km (rispetto ai dati del 2005) al trasporto su rotaia od a quello via mare entro il 2030 ed il 50% entro il 2050, ragione per la quale il trasporto navale deve essere migliorato dal punto di vista delle tecnologie e delle soluzioni di carburanti adottate
- L'iniziativa EU LeaderSHIP che non consenta solo la decarbonizzazione attraverso l'introduzione di carburanti più *green* ma anche la progettazione di navi efficienti da un punto di vista energetico.

L'introduzione di combustibili navali alternativi implicherà, però, una ulteriore complessità nei settori delle infrastrutture di approvvigionamento di carburante, nelle regole che concernono la sicurezza a bordo e nel funzionamento dei nuovi sistemi. Ciò, logicamente implica una nuova sfida anche per gli armatori, serve inoltre una qualifica tecnologica di terze parti senza conflitti di interessi per garantire che tutto il sistema funzioni correttamente. Quindi servirebbe un sistema simile a quello già presente per il trasporto su strada per lo sviluppo di tecniche di standardizzazione per la sicurezza e per le emissioni di inquinanti.

Gli standad dei combustibili nel campo navale sono sanciti dalla norma ISO 8217 ma, le responsabilità relative alla qualità del carburante sono degli armatori, con minima responsabilità dei fornitori. I carburanti, inoltre, non vengono acquistati dal proprietario della nave in base alle specifiche tecniche date dal costruttore del motore, come avviene nei mezzi stradali; è infatti una scelta del noleggiatore. L'introduzione di tecnologie differenti per la movimentazione navale o di carburanti alternativi risultano quindi particolarmente complesse.

Per quanto invece riguarda il settore *automotive*, la Comunità Europea, ha introdotto il Regolamento CE 443/2009 che definisce i livelli di prestazione in materia di emissioni delle nuove autovetture, finalizzato a ridurre le emissioni di CO₂ e di inquinanti dei veicoli leggeri. Vengono, dunque, stabiliti i livelli di emissione di anidride carbonica per le nuove autovetture da immatricolare ed in Tabella 1.3 si riportano i limiti dal 2015 e quelli

23

Tabella 1.3: Limiti di emissioni di CO2 per i nuovi autoveicoli immatricolati negli anni

	Anno			
Limite CO ₂	2015	2021	2025	2030
$g_{\rm CO_2}~{\rm km}^{-1}$	130	95	80	59

previsti per il futuro dal regolamento CE 443/2009. Tali limiti, risultano molto stringenti se si pensa che nel 2018 la media europea di autovetture di nuova immatricolazione è stata di $118~\rm g_{\rm CO_2}~\rm km^{-1}$ [32]. Questi limiti si riferiscono alle emissioni relative al ciclo guida WLTP (*Worldwide harmonized Light vehicles Test Procedure*).

Capitolo 2

Biocarburanti

2.1 Introduzione

Nell'intento di diminuire l'utilizzo di combustibili di origine fossile si sono introdotti i combustibili di origine vegetale, tendenti ad un bilancio neutro della CO₂. Viene infatti assunto che la biomassa fotosintetica nella sua crescita assorba la stessa quantità di anidride carbonica emessa durante la sua combustione. In realtà nell'analisi vanno considerati anche i processi che portano alla trasformazione della biomassa stessa nella forma adatta alla combustione che, possono influire negativamente sul bilancio complessivo dell'anidride carbonica emessa in atmosfera.

I biocombustibili sono quei combustibili ottenibili da fonti rinnovabili, la loro energia deriva da una riduzione biologica del carbonio inorganico atmosferico (anidride carbonica) in composti organici eseguita da organismi viventi per mezzo ad esempio del processo fotosintetico [27]. Per ottenere i biocombustibili si effettuano dei processi di conversione biochimica, termica o chimica delle biomasse tra le quali specie vegetali, residui (come i rifiuti solidi urbani, residui di coltivazione, legname, *etc.*), effluenti animali.

L'utilizzo di biocombustibili può essere ritenuto di rilevante interesse poiché contribuisce:

- 1. alla *sostenibilità*, in particolar modo per quanto riguarda le generazioni diverse dalla prima di biocarburanti (come si avrà modo di spiegare in seguito);
- alla diversificazione dell'utilizzo delle fonti energetiche: ogni Paese potenzialmente può produrre le biomasse utili al processo di conversione, riducendo la dipendenza dai Paesi produttori di combustibili fossili;
- 3. alla *diminuzione delle emissioni* di CO₂, riemettendo idealmente in atmosfera la quantità di CO₂ che le biomasse hanno assorbito durante il loro ciclo vita (reazione inversa a quella di fotosintesi durnate la loro combustione, questo effetto viene considerato come processo neutrale rispetto al carbonio).

Con il termine biocombustibili si indicano i combustibili provenienti indirettamente dalle biomasse. Vengono denominati a seconda della loro provenienza e natura come segue [4, 33]:

- 1. Prima generazione: Sono i biocombustibili ricavati da prodotti a potenziale utilizzo alimentare come ad esempio la canna da zucchero, la barbabietola, il mais (utilizzati nella produzione di bioetanolo) oppure olio di palma, olio di cocco, olio di soia (utilizzati principalmente per la produzione di biodiesel). Nel caso del bioetanolo si utilizzano principalmente amidi e zuccheri (processi di idrolisi e fermentazione alcolica, distillazione a etanolo puro). La produzione di biodiesel, invece, coinvolge il processo di transesterificazione di oli vegetali con metanolo. Un altro processo che sta prendendo piede è quello dei combustibili ottenuti attraverso la raffinazione degli oli vegetali per reazione con idrogeno ad elevata temperatura e pressione (idrotrattamento).
- 2. Seconda generazione: Sono i combustibili che derivano da piantagioni non edibili, cresciute su terreni non arabili oppure scarti di coltivazione a carattere alimentare. Il problema relativo a questa tipologia di materie prime è legata alla loro natura prevalentemente lignocellulosica (è più difficile la conversione rispetto a quella di amidi e zuccheri). I materiali lignocellulosici sono costituiti da: 30% lignina (nuclei aromatici policondensati) e 70% cellulosa (polimero costituito da unità zuccherine a 5 o 6 atomi di C). Il problema è lo scudo di lignina che racchiude la cellulosa che si deve poi idrolizzare a zuccheri. Per rompere la parte lignocellulosica si devono effettuare dei trattamenti termici ad alte temperature (a volte fino a 900°C) in presenza di vapore acqueo (gassificazione) o per semplice riscaldamento (pirolisi). Dalla gassificazione si ottiene un gas di sintesi (syngas, miscela di monossido di carbonio ed idrogeno) e attraverso processi di catalisi industriale si ottengono rispettivamente: metanolo (processo Mittasch), ammoniaca (processo Haber-Bosch), cherosene, gasolio (processo Fischer-Tropsch [34]). Mentre nel caso della pirolisi si ottengono bio-olii molto ossigenati che, quindi, devono essere trattati con idrogeno attraverso processi catalitici.
- 3. **Terza generazione**: Sono i combustibili ottenuti per mezzo delle microalghe e di altri micro-organismi fotosintetici: non si devono utilizzare terreni arabili ma bastano acque non necessariamente potabili (molti di questi microrganismi crescono in acqua salmastra); si riesce a sfruttare un volume di produzione, invece della sola produzione.

Nella Tabella 2.1 sono riportati alcuni esempi di biocarburanti delle diverse generazioni con i rispettivi processi di produzione, riassuntivi di quanto riportato da Formighieri [35].

Tabella 2.1: Generazioni di biocarburanti, esempi e relativi processi di produzione

n ' '				
	Prima generazione			
Bioetanolo	Fermentazione alcolica (canna da zucchero, amido di mais)			
Biodiesel	Transesterificazione di acidi grassi da piante oleaginose			
Biogas	Digestione anaerobica della biomassa			
	Seconda generazione			
Bioetanolo	Fermentazione alcolica (cellulosa pretrattata)			
Bioolio	Pirolisi della biomassa			
Biosyngas	Gassificazione della biomassa			
Biodiesel	Processo Fischer-Tropsch			
	Terza generazione			
Bioetanolo	Fermentazione alcolica (lignocellulosa pretrattata)			
Biofuel derivati dalle alghe	Processi di I e II gen. applicati alla biomassa algale			
Microrganismi geneticamente	Processi di ingegnerizzazione metabolica atti alla			
modificati	biosintesi dei combustibili			

Si può capire, quindi, come la produzione e la messa in commercio dei biocarburanti richiedano una attenzione a lungo raggio ad importanti questioni, non ultima la sostenibilità all'interno della loro catena produttiva.

La prima generazione di biocarburanti, ottenuta da piante edibili, ha introdotto numerose problematiche, tra cui quella etica legata allo sfruttamento dei terreni ed al consumo di acqua (conversione di terreni precedentemente agricoli) ed al relativo condizionamento sul mercato dei beni alimentari (aumento del prezzo dovuto alla riduzione dei terreni agricoli e all'incremento del prezzo di materie utili alla coltivazione quali ad esempio acqua e fertilizzanti di prodotti agricoli quali frumento, mais, riso, canna da zucchero), aggiungendo inoltre il fatto che si impedisca di colmare la scarsità di cibo che colpisce grande parte della popolazione mondiale [36]. Per comprendere alcune delle tematiche appena esposte, si riportano nella Tabella 2.2 dei dati, riadattati da [37], relativi ad alcuni dei fattori che servono per la coltivazione di biomasse utilizzate per la produzione di biocombustibili di prima generazione.

Un aspetto importante riguardo l'utilizzo di biocarburanti è l'impatto indiretto del cambiamento dell'uso del suolo: ILUC; con questo termine ci si riferisce alla conseguenza di un incremento delle emissioni di CO_2 a causa della variazione di utilizzo del terreno indotto dall'espansione delle terre coltivate atte alla produzione di biocarburanti [38].

La Comunità Europea ha proposto alcune soluzioni per diminuire il rischio di cambiamento di utilizzo del suolo:

• Aumento dei requisiti minimi di riduzione dei gas ad effetto serra negli impian-

Coltivazione	Water Footprint m ³ GJ ⁻¹	Energia annua necessaria MJ m ⁻² yr ⁻¹	Utilizzo del terreno m ² GJ ⁻¹	Resa annua del biocarburante L ha ⁻¹ yr ⁻¹
Grano	93	3.3	305	1560
Manioca	148	12.6	79	6000
Risone	85	4.7	212	2250
Grano di mais	50	7.5	133	3571
Patate	105	8.8	114	4167
Zucchero di canna	50	12.4	81	5882
Barbabietola da zucchero	46	10.5	95	5000
Soia	383	2.6	386	1235

Tabella 2.2: Dati per alcune coltivazioni edibili dalle quali è possibile ottenere biocarburanti e loro resa

ti nuovi (deve risultare inferiore del 60% rispetto ai combustibili fossili) per migliorare le efficienze dei processi adottati nella produzione di biocarburanti;

- Comprendere i fattori di cambiamento indiretto della destinazione dei terreni (fattore ILUC) nelle specifiche dei combustibili e riportare l'effettiva riduzione di emissioni di CO₂ dello specifico biocarburante;
- Limitare la quantità di biocombustibili di prima generazione (derivati da colture edibili) al 5%;
- Incentivare i biocarburanti con basse emissioni di CO₂ in atmosfera, in particolar modo i biocarburanti di seconda e terza generazione derivanti da materie prime che non creano una domanda aggiuntiva in termini di terreni, ivi comprese le alghe, la paglia ed i vari tipi di rifiuti.

Quindi, come sottolineato dalla Comunità Europea nella Direttiva 2009/28/CE, si deve promuovere la ricerca su biocombustibili avanzati che implicano nuove tecniche e nuovi processi, affinché diventino competitivi con i biocarburanti di prima generazione, utilizzando biomasse non edibili [39], riducendo così la concorrenza tra risorse del settore energetico ed agroalimentare, utilizzando fonti alimentari eco-compatibili.

E' emerso così negli ultimi decenni l'interesse nello sviluppo di biocombustibili liquidi, prendendo come riferimento il 1979, la produzione di biodiesel e bioetanolo da campi coltivati annua è aumentata del $30 \div 40\%$ [40]. I biocarburanti rappresentano meno dell'1% della produzione energetica mondiale: si prenda ad esempio il bioetanolo che rappresenta un ordine di 10^6 TJ rispetto a quello totale mondiale di circa 10^8 TJ.

Per ottenere un carburante di origine *bio* si devono prendere in considerazione diversi fattori affinché il prodotto finale sia confrontabile con quello di origine fossile, deve essere garantita l'idoneità al loro scopo, come ad esempio il potere essere impiegati nei motori a combustione interna mantenendone la loro affidabilità di utilizzo. Le proprietà che devono avere i combustibili sono definite da specifiche normative che vegono costantemente aggiornate tenendo conto anche delle problematiche legate alla loro produzione, al loro utilizzo, alla salute ed alla sicurezza ambientale. Inoltre sarà importante riuscire ad avere un buon sistema di infrastrutture per la distribuzione dei biocarburanti, competitivo con quello dei combustibili fossili che è stato migliorato ed ottimizzato nell'ultimo secolo. Tutto ciò rappresenta una grande sfida che coinvolge sia i processi di conversione, sia il riadattamento o il potenziamento delle infrastrutture già esistenti. Insieme allo svilupo tecnologico si devono anche fornire i mezzi per sensibilizzare i consumatori sull'effetto e l'impatto che hanno sull'ambiente le loro scelte.

2.1.1 Biodiesel

La Comunità Europea, per diminuire le emissioni di GHG derivanti dal settore dei trasporti ha posto come limite minimo, entro il 2020, il raggiungimento di una quota pari al 10% del carburante utilizzato per il trasporto da fonti rinnovabili. I fornitori di combustibili sono inoltre tenuti a ridurre l'emissione di GHG del mix di combustibili dell'Unione Europea del 6% entro il 2020 rispetto ai livelli del 2010. Per raggiungere tali obiettivi risulta fondamentale il contributo del biodiesel.

Per Biodiesel si intende solitamente la famiglia dei metil-esteri (*Fatty Acid Methyl Esters* (FAME)) prodotti attraverso la transesterificazione di olii provenienti da colture energetiche oleaginose quali: colza (RME), girasole (SME), palma e soia. Ma non solo questi: anche gli olii vegetali esausti (*Waste Vegetable Oils* (WVOs), *Used Frying Oil* (UFO), *etc.*) possono essere utilizzati per la produzione di biodiesel. E ampliando ulteriormente la definizione si possono considerare nella categoria biodiesel anche gli olii puri di origine vegetale che non subiscono il processo di transesterificazione (*Straight Vegetable Oil* (SVOs)) ed il gasolio prodotto attraverso la trasformazione da gas naturale a liquido [41].

Il biodiesel ottenuto da grassi, olii vegetali o animali, attraverso transesterificazione (per questo processo è necessaria l'aggiunta di metanolo e avviene congiuntamente la produzione secondaria di glicerolo: composto organico con tre gruppi -OH, miscibile in acqua in qualsiasi proporzione ed utilizzato soprattutto nell'industria farmaceutica, per la sintesi di composti organici complessi e come additivo alimentare) è comunemente chiamato FAME.

Gli olii che derivano da questa lavorazione contengono determinate quantità di acidi grassi saturi (che si ottengono specialmente nelle catene di lunghezza C_{14} , C_{16} e C_{18}) che, a seconda della biomassa di partenza, possono arrivare a costituire anche più del 50%

dell'olio. Questi acidi grassi saturi, sono simili alle paraffine del diesel fossile ma possono creare problematiche nell'avviamento a freddo del motore e alle basse temperature poiché tendono a cristallizzare ed ad intasare i filtri. Inoltre questa problematica rappresenta un ostacolo alla distribuzione del prodotto finale.

In alternativa al metanolo, che risulta essere tossico e, spesso prodotto da fonti non rinnovabili (fossili), si può utilizzare l'etanolo abbinato ai trigliceridi che, da un punto di vista ambientale risulta essere più adeguato. Si formano così i FAEE (*Fatty Acid Ethyl Esters*). L'etanolo può essere prodotto dalla fermentazione di biomassa, rendendo così il biodiesel prodotto completamente proveniente da fonte rinnovabile.

Una delle materie prime utilizzate per produrre biodiesel è l'olio di semi di colza, transesterificato con etanolo in condizioni di fluido super critico che consente la presenza di un'unica fase tra olio e alcool (in condizioni ambiente soluzione bifase), causata dalla diminuzione della costante dielettrica dell'alcool nelle condizioni di fluido super critico, come mostrato il letteratura in [42]. Questo studio evidenzia come la problematica del costo di produzione possa essere smorzata utilizzando l'alcool in condizioni di fluido super critico e dei catalizzatori (ZnO e CaO) attraverso i quali si ottengono delle rese di conversione in biodiesel pari rispettivamente a 93% e 88% con una temperatura di reazione pari a 270°C per un tempo di 1h. Il problema di una produzione in larga scala di questa tipologia di biocarburante è insita nelle difficili condizioni operative a cui deve essere sottoposto il reattore in cui il fluido è in condizioni super critiche (pressione e temperatura elevate). Inoltre, viene sottolineato come non debbano essere introdotte modifiche ai motori diesel su cui vengono utilizzati questi biocarburanti poiché le caratteristiche chimico-fisiche finali non differiscono in modo sostanziale da quelle delle miscele di origine fossile. Presentano altresì minor contenuto di zolfo, miglior punto di infiammabilità e numero di cetano.

Per quanto riguarda il biodiesel di seconda generazione risulta maggiormente sostenibile dal punto di vista etico poiché non implica l'utilizzo di materie prime edibili. Viene prodotto specialmente da biomasse legnose e dai rifiuti organici. I principali processi sono quelli di pirolisi, creazione di un *syngas* ed in fine un processo di liquefazione. Questi vengono categorizzati come *biomass to liquid fuels* e non necessitano del processo di transesterificazione, i trigliceridi presenti subiscono una idrodesolforazione o con coidrogenazione (idrotrattamento). Viene utilizzato idrogeno per rimuovere l'ossigeno dai trigliceridi, in questo modo non si rende necessario l'utilizzo di metanolo come avviene per i FAME. Non viene prodotto glicerolo come co-prodotto ma GPL che potrebbe essere bruciato nello stesso impianto di produzione per fornire la potenza termica necessaria per le lavorazioni che vengono eseguite all'interno del processo stesso. I carburanti che derivano da questo processo sono detti HVOs (*Hydrogenated Vegetable Oils*). Gli HVO sono costituiti principalmente da catene paraffiniche corte (basso numero di atomi di C), sono privi di zolfo ed idrocarburi aromatici. Essendo idrocarburi sono sottoposti a normativa convenzionale.

Gli HVOs presentano minori effetti negativi rispetto al biodiesel di prima generazione prodotto per transesterificazione quali l'aumento delle emissioni di NO_x , la formazione di depositi in camera di combustione ed i problemi di stabilità, importanti per lo stoccaggio e per le caratteristiche chimico-fisiche alle temperature più fredde [43].

Il vantaggio principale degli olii idrotrattati vegetali, è quello di non presentare memoria della composizione principale della biomassa. Questo, allo stesso tempo rappresenta il collo di bottiglia principale di tutto il processo poiché le lavorazioni che devono essere eseguite sul bio olio rappresentano un dispendio energetico ancora troppo elevato per potere pensare di realizzare un impianto su ampia scala [43].

Infatti, da quanto si può leggere in letteratura, è ancora preferibile pensare di realizzare un biodiesel di terza generazione che coinvolga l'utilizzo di biomasse non edibili e che possano essere coltivate in terreni/suoli/acque non predestinate alla coltura di altre materie prime. Proprio per questo motivo si è resa interessante, soprattutto nell'ultimo decennio, la produzione di biodiesel di origine microalgale.

Questa produzione può essere suddivisa in due principali fasi distinte: l'estrazione lipidica e la transesterificazione. In Figura 2.5 si evidenzia come il processo coinvolto sia proprio quello di esterificazone o di transesterificazione. Per capire un po' meglio di cosa si stia parlando si deve considerare che il biodiesel sia costituito da una miscela di esteri alchilici di acidi grassi a catena lunga provenienti da grassi animali o vegetali, ottenuti appunto dalla transesterificazione dei lipidi che viene impiegata per convertire l'olio base nell'estere desiderato e per rimuovere gli acidi grassi liberi.

Le materie prime lipidiche sono costituite principalmente (in peso) da trigliceridi (90-98%) e piccole quantità di mono e digliceridi, acidi grassi liberi $(1 \div 5\%)$; la restante parte possiede quantità residue di fosfolipidi, fosfatidi, caroteni, tocoferoli, composti di zolfo e tracce d'acqua [44].

Di solito i lipidi che vengono estratti dalle microalghe presentano un'elevata viscosità e quindi, necessitano in una conversione in costituenti con minor peso molecolare nella forma di FAME (metilesteri di acidi grassi) [45].

Il processo di transesterificazione prevede la trasformazione in più *step* dei trigliceridi in altri esteri che avviene per reazione con un alcool; si tratta di una reazione simile a quella di una normale esterificazione (catalizzata anche questa da un ambiente acido o alcalino) [46]. La reazione globale raggiunge l'equilibrio se per ogni mole di trigliceridi sono presenti tre moli per produrre una mole di glicerolo e tre di esteri metilici. Nel processo industriale si tende ad avere un eccesso fino a sei moli di metanolo per garantire che la reazione avvenga nel verso desiderato. Inoltre insieme all'alcol (di solito metanolo) si utilizza un catalizzatore alcalino (NaOH o KOH) per accelerare la reazione; una volta conclusa la reazione il biodiesel effettivo si deve separare dagli altri sottoprodotti di reazione; si può utilizzare acqua calda o solventi organici come l'esano [47].

Dopo la transesterificazione, quindi, contrariamente al semplice olio vegetale, il biodiesel possiede già proprietà di combustione e viscosità simili al diesel di origine

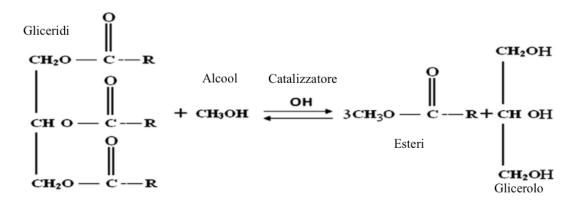


Figura 2.1: Schematizzazione delle reazioni di transesterificazione

fossile.

Xu *et al.* [48] sottolinea come il bilancio energetico della produzione di biodiesel sia positivo sia nel caso di essicazione della biomassa, sia con la lavorazione in acqua, il che renderebbe sostenibile il processo anche da un punto di vista ambientale. Si deve procedere, però, ad un miglioramento della conoscenza di tutti i fattori che entrerebbero in gioco per una produzione in ampia scala.

In letteratura vengono proposte numerose soluzioni a livello di strategia produttiva come ad esempio l'utilizzo di una vera e propria bioraffineria, l'ingegnerizzazione genetica per le microalghe e l'utilizzo di fotobioreattori con alto sviluppo tecnologico. L'opzione più conveniente sembrerebbe quella di realizzare una bioraffineria, luogo in cui si applicano più processi differenti alla biomassa per ottenere diverse tipologie di prodotti in uscita (non necessariamente carburanti), per riuscire a recuperare parte dell'energia impiegata e della biomassa non utilizzata per un determinato processo. La ricerca deve puntare a capire come massimizzare ed ottimizzare tutti i processi in gioco per rendere la produzione di biocombustibili competitiva nei confronti di quella di combustibili di origine fossile.

Gli obiettivi principali da raggiungere per potere sviluppare una bioraffineria possono essere riassunti come esplicitato da Liew *et al.* [49]:

- la minimizzazione del consumo energetico negli impianti e di riduzione degli *step* produttivi;
- la massimizzazione dell'efficienza dei diversi processi e quella del recupero di più prodotti possibile dai processi a monte;
- la messa in commercio di prodotti secondari della produzione come ad esempio il glicerolo e l'acido succinico per aumentare il profitto generato dal sistema;

- affrontare i problemi non propriamente tecnici (che in realtà impongono alcuni *target* sull'evoluzione tecnologica) come ad esempio gli effetti ambientali;
- comunicazione all'interno della comunità scientifica ed industriale riguardo al progresso tecnologico ed economico delle potenziali bioraffinerie per promuovere uno sviluppo più rapido che possa avere un applicabilità a livello globale.

Non vi è dubbio che ancora numerose ricerche debbano essere condotte, soprattutto per limitare il consumo energetico dei vari processi, per comprendere la localizzazione ottimale di questi impianti e per capirne il reale beneficio in termini ambientali ed economici in tempi ragionevoli, con la consapevolezza delle problematiche legate all'utilizzo delle fonti fossili.

2.2 Focus su Microalghe e Cianobatteri

I biocarburanti di ultima generazione, ottenuti da microalghe e cianobatteri rappresentano un'alternativa a quelle pre-esistenti; le microalghe presentano alcune caratteristiche fondamentali come: alto tasso di crescita, capacità di fissare l'anidride carbonica (effetto di mitigazione della CO₂ atmosferica), elevati contenuti lipidici ed alti rendimenti nell'estrazione lipidica, possibilità di essere coltivati in terreni non adatti all'agricoltura od al pascolo [50]. Possono inoltre produrre una quantità energetica superiore per unità di superficie rispetto al mais, alla soia, alla palma da olio tropicale [51, 52].

Secondo degli studi della *Wangeningen University* le microalghe arrivano a produrre circa 30 volte l'equivalente in olio rispetto alla stessa area coltivata con specie quali mais, soia, *etc.* Il limite teorico di produttività viene calcolato in base a considerazioni sulla luce incidente ed all'efficienza fotosintetica. Alle latitudini corrispondenti al Sud della Spagna corrisponderebbero valori limite di circa 280 t ha⁻¹ yr⁻¹ di biomassa secca che, ipotizzando un contenuto lipidico estrabile del 40%, fornisce valori di circa 115 m³ ha⁻¹ yr⁻¹.

L'assorbimento della CO₂ da parte delle microalghe avviene attraverso la conversione in sostanza organica fotosintetica del Carbonio (esistono dei percorsi metabolici che portano alla formazione di diversi composti di accumulo energetico nella cellula). Tra questi è importante soprattutto il bio-olio che ha una elevata densità energetica. Inoltre quanto rimane della biomassa successivamente all'estrazione del bio-oliopuò essere utilizzato come prodotto per realizzare biogas. Quindi, oltre al biodiesel, olii combustibili e biogas, dalle biomasse microalgali si possono ottenere altresì idrogeno (attraverso la specie *Chlamydomonas Sp.*) o bioetanolo attraverso la fermentazione della cellulosa e di altri carboidrati presenti nelle microalghe.

Si evince che dalle microalghe e dai cianobatteri si possono ottenere diversi biocarburanti tra cui [53]:

- biometano;
- bioetanolo;
- biodiesel;
- bio-olio
- bioidrogeno.

Il biodiesel proveniente dalle microalghe non contiene zolfo sebbene sia performante quanto quello di derivazione fossile. L'utilizzo del biodiesel da microalghe potrebbe quindi portare ad una riduzione delle emissioni di particolato, monossido di carbonio, idrocarburi incombusti ed SO_x, per contro le emissioni di NO_x possono risultare più elevate [54].

L'utilizzo di microalghe e cianobatteri risulta interessante scientificamente in diversi settori poiché:

- 1. Presentano una velocità di crescita molto elevata;
- 2. Riescono a riprodursi in acque ricche di nutrienti, dette eutrofiche;
- 3. Assorbono l'anidride carbonica (CO₂) insufflata nelle loro colture, trasformandola in materia organica;
- 4. Possono crescere sia in acqua dolce, sia in acqua salata, evitando così la sottrazione di risorse idriche di acque dolci, dove queste sono più scarse;
- 5. Possono essere coltivate in terreni non necessariamente predestinati all'agricoltura o ad altre attività redditizie, soprattutto in quelli altrimenti inutilizzabili come le zone costiere aride o le zone paludose;
- 6. Producono una biomassa omogenea.

Dalle caratteristiche sopra elencate si evince che le microlaghe, oltre all'impiego per la produzione di biodiesel, possano essere utili ad altri scopi come ad esempio:

- rimozione di CO₂ dai gas esausti di processi industriali, riducendo le emissioni complessive di GHG;
- rimozione dalle acque reflue di processi industriali di sostanze come ioni [NH₄⁺], [NO₃⁻], [PO₄³⁻] ovvero offrono un effetto depurativo delle acque nutrendosi dei suddetti ioni;

- successivamente all'estrazione dell'olio, la biomassa residua può essere sfruttata per la produzione di etanolo, metano, mangime per animali, utilizzo come fertilizzanti per le coltivazioni o utilizzati per essere bruciati in impianti cogenerativi;
- poiché sono numerosi i derivati ottenibili da queste specie possono essere utilizzate in settori tecnologici diversi: dai biocarburanti, alla cosmesi e farmaceutica, additivi per i cibi, acquacultura e abbattimento dei GHG.

Per contro le principali problematiche legate al loro utilizzo sono:

- 1. La loro separazione dalla fase liquida, dove crescono con bassa densità;
- 2. L'utilizzo di colture monospecifiche (non deve avvenire contaminazione da parte di altre specie microalgali o altri organismi) affinché si sviluppino correttamente;
- 3. Il loro contenuto energetico è elevato ma si deve sempre valutare il costo per la loro coltivazione e per i processi di lavorazione necessari;
- 4. Richiesta di raccolti molto più frequenti rispetto ad altre coltivazioni, quantitativamente inferiori, a poca distanza l'uno dall'altro.

Il termine *alghe* comprende le macroalghe ed un vasto gruppo di micro-organismi conosciuti come microalghe. In linea teorica andrebbe utilizzato soltanto per i fototrofi eucarioti e non per i cianobatteri (chiamati anche Alghe blu-verdi) che si sono successivamente scoperti essere batteri, quindi aventi uno sviluppo evolutivo e genetico differente. I biologi classificano questi organismi monocellulari fototrofi come *alghe e cianobatteri*, micro-fotoautotrofi mentre inizialmente furono classificate insieme alle alghe eucariote [40].

I cianobatteri sono procarioti, quindi sono caratterizzati dall'assenza di un nucleo e di membrane endocellulari (al contrario delle cellule degli eucarioti), non hanno organelli come cloroplasti, apparato di Golgi, *etc.*. Risultano essere gli unici batteri contenenti clorofilla, quindi fotosintetici: impiegano l'energia solare, l'acqua e l'anidride carbonica per sintetizzare le loro fonti energetiche (carboidrati, lipidi e proteine). Hanno un genoma relativamente breve, quindi molti sono già stati sequenziati; risultano modificabili geneticamente al fine di rendere migliori le loro caratteristiche per aumentare la produttività di biocarburanti [55].

Sono presenti più di 50000 specie di microalghe, suddivise in: procariote, eucariote e diatomee. Queste presentano contenuti lipidici variabili a seconda della specie dal 20% al 70% che, portate in specifiche condizioni possono raggiungere anche il 90%, si consideri a titolo esemplificativo la Tabella 2.3, che riporta il contenuto lipidico di alcune specie di microalghe [44]. Nella stessa si vede come il parametro per valutare le diverse specie non sia soltanto la percentuale in massa secca media di lipidi nella biomassa; si deve

infatti considerare anche la loro produttività, insieme ad altri fattori come la loro abilità di crescere in determinati ambienti, sotto determinate condizioni ambientali specifiche.

Tabella 2.3: Contenuto lipidico e produttività giornaliere di alcune specie di microalghe

Specie microalgale	Percentuale (in massa) lipidica [%]	Produttività lipidica [mg L ⁻¹]	Produttività volumica biomassa $[gL^{-1}]$	Produttività areica biomassa [g m ⁻²]
Chlorella emersonii	25.0 - 63.0	10.3 - 50.0	0.036 - 0.041	0.91 - 0.97
Chlorella vulgaris	5.0 - 58.0	11.2 - 40.0	0.02 - 0.20	0.57 - 0.95
Chlorella sp.	10.0 - 48.0	42.1	0.02 - 2.5	1.61 - 25.0
Chlorella pyrenoidosa	2.0		2.90 - 3.64	72.5 - 130
Nannochloropsis sp.	12.0 - 53.0	37.6 - 90.0	0.17 - 1.43	1.9 - 5.3
Phaeodactylum tricornutum	18.0 - 57.0	44.8	0.003 - 1.9	2.4 - 21.0
Porphyridium cruentum	9.0 - 60.7	34.8	0.36 - 1.50	25.0
Scenedesmus sp.	19.6 - 21.1	40.8 - 53.9	0.03 - 0.26	2.43 - 13.52
Spirulina platensis	4.0 - 16.6		0.06 - 4.3	24.0 - 51.0
Tetraselmis suecica	8.5 - 23.0	27.0 - 36.4	0.12 - 0.32	19.0

Dalle alghe si ricavano ampie varietà di lipidi, idrocarburi ed olii complessi: utli come mangimi per applicazioni di acquacultura [40]. Inizialmente la ricerca in questo campo si è focalizzata in aspetti diversi dalla produzione di biocarburanti come ad esempio la loro composizione lipidica dal punto di vista nutrizionale; la quantità di olio ottenibile dalle macroalghe risulta inferiore rispetto a quella che possono fornire le microalghe. Nella Tabella 2.4 si raggruppano alcuni dei principali elementi organici da cui è possibile la produzione di biodiesel; i dati sono stati ricavati da [44, 56]. Ovviamente la resa delle alghe dipende fortemente dalla tipologia considerata, comunque dai dati emerge come sia maggiore rispetto ad altre coltvazioni da olio vegetale. Vengono confrontate l'efficienza di produzione di biodiesel e l'utilizzo della terra per la coltura di microalghe e olii vegetali insieme alla resa di olio per ettaro, annue. Il contenuto di olio può risultare simile ma emergono differenze sostanziali nella produttività complessiva della biomassa e quindi, della resa in olio e produttività del biodiesel a favore delle microalghe.

Le microalghe sono organismi unicellulari che possono vivere in sospensione come ad esempio il *fitoplancton* o fisse ad un substrato come nel caso del *microfitobenthos*; possono vivere in colonie o singolarmente, in acque dolci o salate; le loro cellule possono essere mobili (flagellate e ameboidi) od immobili (coccali) [57].

Le loro dimensioni possono variare da pochi micron a qualche centinaia di millesimi di millimetro (10^{-6} m). Si stima che le microalghe producano dal $30 \div 50\%$ dell'ossigeno presente in atmosfera, assorbendo anidride carbonica per crescere, attraverso la fotosintesi e sintetizzare biomassa. Producono tra le altre sostanze biosaccaridi, amidi, proteine, acidi grassi, enzimi, polimeri, peptidi, tossine, *etc*.

Percentuale Rendimento Utilizzo Produttività biodiesel Biomassa (in massa) annuo in olio del terreno $[L_{olio}ha^{-1}]$ $[m^2kg_{biodiesel}]$ $[kg_{biodiesel}ha^{-1}]$ lipidica [%] 18 Soia 18 636 562 Grano 44 172 66 152 Colza 41 974 12 862 Colza 41 974 12 862 28 741 15 656 Jatropha Olio di palma 36 5336 2 4747 9 Olio di ricino 48 1307 1156 Olio di girasole 1070 11 946 40 Microalghe 30 58700 0.251927 Microalghe 50 97800 0.1 86515 Microalghe 70 136900 0.1121104

Tabella 2.4: Confronto tra alcune delle possibili colture oleaginose e microalghe, esclusa la percentuale in peso di lipidi si tratta di dati annui

Le microalghe, grazie al loro contenuto di clorofilla, sono in grado di realizzare la fotosintesi in modo analogo a quello delle piante, risultando però più efficienti di queste ultime. Possono essere sia organismi autotrofi sia eterotrofi, a seconda del loro metabolismo; sono sia eucarioti sia batteri [44].

Le microalghe fotoautotrofe producono energia attraverso la luce e l'anidride carbonica mentre alcune specie eterotrofe sono in grado di crescere senza luce, utilizzando come fonte energetica molecole organiche come glucosio o acetato. Di solito si utilizzano alghe fotoautotrofe per la realizzazione di biocarburanti per ridurre i costi di produzione [58].

Dal punto di vista della produzione energetica, la differenza principale tra batteri ed eucarioti è rappresentata dalla loro struttura sub-cellulare: i primi sono privi di organelli (cloroplasti, mitocondri e nuclei) ovvero non hanno strutture interne circondate da membrane lipidiche con doppio strato che richiedono molecole fortemente polari (si tratta di procarioti ed autotrofi). Quindi, le membrane di questi sono principalmente fosfolipidi e glicolipidi che sono invece i componenti principali dei lipidi delle alghe, fondamentali per i processi industriali legati alle alghe [40].

Le microalghe sono gli organismi che danno le più alte rese di conversione fotosintetica dell'energia solare in biomassa (arrivano al $3 \div 4\%$ a causa della loro rapida crescita, essendo organismi unicellulari riescono a riprodursi in tempi più brevi) [4].

Le diverse specie algali sono di norma suddivise in nove gruppi tassonomici [59]:

• Alghe verdi (Chlorophyceae),

- Alghe rosse (*Rhodophyceae*),
- Alghe brune (*Phaeophyceae*),
- Dinoflagellate (Dinophyceae),
- Diatomee (Bacillariophyceae),
- Alghe giallo-verdi (*Xanthophyceae*),
- Alghe giallo-brune (*Chrysophyceae*),
- Aptofite (*Haptophyceae*),
- Euglenoidi (Euglenophyceae).

Considerando la superficie di terreni italiani dedicati alle coltivazioni per produrre biodiesel (20000 ha, 2010) si otterrebbero dalle alghe con contenuto lipidico percentuale in massa di 30%, 50%, 80% rispettivamente: 1.04 Mt di biodiesel, 1.73 Mt di biodiesel e 2.42 Mt di biodiesel.

Lo sviluppo di biocarburanti provenienti da microalghe nasce con la crisi petrolifera del 1973 negli U.S.A. per potere garantire la richiesta di petrolio; nel 1978 viene aperto dall'U.S. Department of Energy l'*Aquatic Species Program*, chiuso poi nel 1996 [60]. Dai risultati si evince che i biocombustibili provenienti da alghe siano una potenziale valida alternativa ai biocombustibili tradizionali, ma non competitivi in termini di costi e la problematica principale è che questi siano legati non ad aspetti ingegneristici bensì biologici (rispetto ai prezzi del petrolio degli anni '80 il costo per produrre biodiesel da alghe era superiore al doppio [61]).

Sono state necessarie le crisi del petrolio prima e la consapevolezza dell'avanzamento dei cambiamenti climatici dovuti ai gas ad effetto serra di origine antropica per considerare le alghe come materia prima interessante per la produzione di biocarburanti, grazie al loro effetto di mitigazione dell'anidride carbonica in atmosfera [62].

I tassi di crescita dei microrganismi possono essere molto elevati poiché il loro metabolismo è influenzato dal rapporto superficie-volume: le alghe si dividono in un periodo di tempo compreso tra uno-due giorni fino ad arrivare a riprodursi, in condizioni ottimali, ogni $3 \div 4$ h.

2.3 Produzione da microalghe

I processi di produzione del biodiesel da microalghe sono costituiti da un'unità di produzione dove vengono coltivate le alghe stesse, è necessaria una fase di separazione in cui le cellule algali devono essere separate dai substrati di coltivazione ed un'altra di

estrazione lipidica dalla biomassa ottenuta. Successivamente le altre fasi sono analoghe a quelle impiegate per la produzione delle altre tipologie di biodiesel [44].

Già nel 1985 è emerso come la produzione da microalghe debba essere sviluppata necessariamente considerando [63]:

- il fabbisogno di acqua per la crescita delle microalghe, la salinità e quindi la sua composizione;
- la morfologia del terreno di coltivazione;
- le condizioni climatiche:
- accesso ai nutrienti e a fonti di carbonio.

Quindi si rende necessario considerare i seguenti fattori:

- il tasso di crescita della specie (quantità totale di biomassa accumulabile per unità di tempo e di volume);
- contenuto lipidico (non quello totale bensì la distribuzione di acidi grassi liberi e trigliceridi, importanti per la produzione di biodiesel);
- resistenza alle condizioni ambientali esterne (temperature, nutrienti, luce);
- disponibilità di nutrienti necessari (vicinanza di fonti di anidride carbonica se a scopo di riduzione GHG);
- facilità nella separazione della biomassa e nel processo di produzione;
- possibilità di ottenere dei sottoprodotti utili per altre lavorazioni.

I vantaggi della produzione di biocarburanti da fonti microalgali e cianobatteriche possono essere riassunti come segue [64]:

- 1. L'organismo fotosintetico può effettuare la fotosintesi ossigenata, utilizzando l'acqua come fonte di elettroni;
- 2. Essendo organismi fotosintetici catturano CO₂ durante il loro ciclo vita, quindi, aiutano nel processo di decarbonizzazione;
- 3. La loro crescita avviene a densità elevate, rendendola possibile in un minor volume a parità di biomassa considerata;
- 4. Presentano un elevato tasso di crescita;
- 5. Rappresentano materie prime non edibili e, quindi, non si trovano in diretta concorrenza con i prodotti del mercato alimentare;

- 6. Possibilità di utilizzo di terreni per la loro coltura non diversamente sfruttabili per le colture alimentari;
- 7. Possibilità di utilizzo di fonti di acqua differenti (oltre all'acqua dolce è possibile la loro coltivazione in acque salmastri e reflue);
- 8. Possibilità di ottenere dallo stesso processo oltre ai biocarburanti anche coprodotti di valore, utili soprattutto per il settore chimico e quello alimentare.

Inoltre, confrontate con le prime due generazioni di biocarburanti [65, 66]:

- 9. Presentano rese più elevate per unità di superficie;
- 10. Hanno una maggior versatilità di utilizzo: dalla stessa specie possono essere ricavate diverse tipologie di biocarburanti;
- 11. Necessità di minor quantitativo di acqua rispetto alle coltivazioni terrestri adottate per la produzione di biocarburanti di prima generazione;
- 12. Maggiore produttività e maggior contenuto di olio rispetto alle colture da seme (L ha⁻¹).

Per produrre un quantitativo pari a 1.00 t di biomassa le microalghe necessitano di 1.83 t di CO_2 [67]; nello studio di Rosemberg *et al.* [68], inoltre, viene mostrato come si possano ridurre del 90% le emissioni di CO_2 provenienti da una bioraffineria di etanolo, coltivando e nutrendo le biomasse microalgali con i gas di scarico di questa.

Una delle sfide che permane nella maggior parte degli approcci di coltivazione è quella di aumentare la concentrazione microalgale che, nelle condizioni normali di crescita risulta essere bassa [64]. Ciò comporta un basso contenuto di biocomponenti utili alla produzione di biocarburanti (lipidi, carboidrati e proteine), a fronte di un utilizzo elevato di risorse idriche in condizioni naturali. Proprio per questo motivo le ricerche negli ultimi anni si sono orientate verso l'ottimizzazione delle condizioni di crescita per massimizzare la produzione dei biocomponenti necessari alla formazione dei biocarburanti, senza penalizzarne le proprietà finali. Per fare ciò il micro-organismo viene sottoposto ad una crescita in condizioni di *stress* abiotici e di condizioni di coltura.

Si riportano i principali biocomponenti microalgali utili alla produzione di biocarburanti [69]:

- Carboidrati (sotto forma di riduzione dello zucchero);
- Proteine (composte da vari amminoacidi);
- Lipidi (sotto forma di acidi grassi).

Ciò che va sottolineato prima di ogni altra considerazione sulla produzione di biocarburanti da biomasse microalgali e cianobatteriche è come per raggiungere una convenienza in termini economici nella loro produzione, per ora, sia possibile soltanto associando a questa dei processi per creare co-prodotti di valore. Quindi nell'ottimizzazione del processo si dovranno prendere in considerazione più funzioni da massimizzare.

Gli elementi caratterizzanti per la crescita delle microalghe sono: acqua, luce, nutrienti (come ad esempio azoto, fosforo, potassio ma anche silice e ferro). Affinché la crescita risulti ottimale, devono essere equilibrati altri elementi come ossigeno, anidride carbonica, pH, intensità luminosa e la rimozione di prodotti e sottoprodotti durante la coltivazione. Si riportano nella Tabella 2.5 alcuni fattori determinanti per la crescita delle microalghe.

Tabella 2.5: Fattori che influenzano la crescita delle microalghe

Fattore	Considerazioni
Specie microalgale	influenza la tipologia di prodotto ottenibile,
	per biodiesel si prediligono quelle con maggior tasso di crescita
	ed elevato contenuto in olio;
O_2 e CO_2	è necessaria aereazione per potere fissare la CO ₂ ;
Nutrienti	la composizione dell'acqua e/o del suolo influenzano la crescita
	il contenuto di azoto agevola la crescita (utili acque reflue);
Luminosità	di norma si impiega la luce solare anche se esistono impianti in cui
	la crescita avviene al buio con fonti luminose artificiali;
pН	per la crescita delle alghe si predispone un ambiente con un pH
	compreso tra 7 e 9 (dipende dalle concentrazioni di nutrienti e CO ₂);
Miscelazione	tutte le cellule devono essere esposte allo stesso modo alla luce e si
	deve evitare la loro sedimentazione, quindi vanno miscelate ponendo
	attenzione a non stressare eccessivamente le cellule;
Temperatura	molte microalghe necessitano per la crescita di temperature
	comprese tra 20°C e 30°C.

Le microalghe, a seconda dei fattori di crescita sopra riassunti, possono essere coltivate in ambienti aperti (vasche) o chiusi (fotobioreattori), si mostrano a titolo di esempio alcune immagini in Figura 2.2.

Per quanto riguarda la classificazione delle vasche possono essere di tipo *raceway*, circolari con braccio rotante ed inclinate, se ne può vedere un esempio in Figura 2.3. Possiedono un canale a circuito chiuso di ricircolo con un meccanismo rotante a pale utile alla miscelazione che favorisce il ricircolo. Si tratta di sistemi che occupano una superficie maggiore rispetto agli ambienti chiusi ma offrono una maggior capacità produttiva ed una maggior durata [44].



Figura 2.2: Esempi di diverse tipologie di reattori



Figura 2.3: Coltivazione delle microalghe in vasca

Per contro necessitano di un maggior apporto energetico sia per il miscelamento dei nutrienti e delle alghe stesse sia per la maggior richiesta di acqua ($150 \, \text{L m}^{-2}$) per consentire il corretto apporto di energia solare per la crescita [70]. L'esposizione alle condizioni ambentali, inoltre, influisce molto spesso negativamente alla loro crescita (la variazione di temperatura, l'evaporazione dell'acqua e l'illuminazione non omogenea, il non sufficiente contenuto di CO_2 in atmosfera portano ad avere un minor tasso di crescita).

Le colture aperte sono esposte continuamente al rischio di contaminazione ed invasione da parte di batteri, funghi, muffe, lieviti o altre microalghe diverse da quelle della specifica coltura.

Un bioreattore è un sistema nel quale avviene una conversione biologica quindi, un fotobioreattore è un reattore in cui vengono coltivati i fototrofi o dove avvengono reazioni biologiche. In realtà la definizione non implica siano chiusi ma nelle applicazioni reali lo sono. In Figura 2.4 si può osservare una coltivazione microalgale in fotobioreattori. La



Figura 2.4: Coltivazione delle microalghe in fotobioreattori

geometria dei fotobioreattori può essere: tubolare o piatta con disposizione orizzontale, verticale, inclinata o a spirale. Quelli tubolari di norma hanno un diametro inferiore a $0.1~\mathrm{m}$ e lunghezza inferiore ad $80~\mathrm{m}$ [58]. I tubi sono trasparenti in modo da potere essere attraversati dalla luce (realizzati in materiale plastico od in vetro).

Le principali problematiche, oltre al maggior costo (sintetizzati in Tabella 2.6, estrapolazione dati da [71]) iniziale di realizzazione sono il loro surriscaldamento e l'accumulo di ossigeno (maggiore del limite di saturazione dell'aria che inibisce la crescita delle cellule in presenza di elevata irradiazione [58]).

Tipologia	investimento $[10^6 \$ \text{ ha}^{-2}]$
con tubi in policarbonato con tubi in polipropene vasche	$5.0 \div 12.0$ $12.0 \div 25.0$ $0.5 \div 2.5$

Tabella 2.6: Confronto costi di installazione

Anche se si sta cercando di migliorare la produttività delle colture fotoautotrofe, la resa di bio-olio per la produzione di biodiesel da questo tipo di coltivazioni, purtroppo, risulta essere ancora bassa. I fotobioreattori su larga scala con alto rendimento di conversione della luce presentano problematiche nei costi e nella progettazione, quindi, il prezzo del prodotto finale non è ancora competitivo con quello di origine fossile. Alcune specie microalgali, però, possono essere coltivate sfruttando la loro capacità di metabolizzare fonti esterne di carbonio organico, sia in presenza di luce, sia in assenza di questa [72].

Le microalghe possono essere utilizzate per catturare l'anidride carbonica, inclusa quella proveniente dagli scarichi delle centrali termoelettriche: 100 t di biomassa microalgale possono fissare al loro interno all'incirca 183 t di CO₂; ci sono tre diversi metodi di assimilazione del carbonio [73]:

- 1. Attraverso l'assimilazione diretta via membrana plasmatica;
- 2. L'utilizzo di bicarbonato con conseguente riduzione dell'enzima dell'anidrasi carbonica che converte l'ione HCO_3^- in CO_2 ;
- 3. Il trasporto diretto di bicarbonato attraverso la membrana.

La CO₂ viene fissata durante la vita della microalga nella crescita fotoautotrofa dove l'anidride carbonica derivante dall'attività antropica viene utilizzata dalla biomassa come fonte di carbonio ed è strettamente correlata all'efficienza di utilizzo della luce ed alla densità della microalga stessa.

Si può definire una efficienza di rimozione dell'anidride carbonica come mostrato in Equazione (2.1):

$$\varepsilon_{\text{rimossa}} = \frac{\text{CO}_{2,in} - \text{CO}_{2,out}}{\text{CO}_{2,in}}$$
(2.1)

dove si considerano le concentrazioni di biossido di carbonio in ingresso ed in uscita durante la crescita della biomassa.

Una sostanza che invece genera solitamente problemi per la crescita delle microalghe è l'anidride solforosa SO_2 che tende ad acidificare l'ambiente di coltivazione che implica, se troppo basso, una mortalità delle cellule di biomassa

2.3.1 Raccolta delle alghe

Per effettuare la raccolta delle alghe si deve eliminare il contenuto di acqua per aumentare la concentrazione di biomassa. Questo processo può avvenire in modalità differenti a seconda della tipologia di alga considerata. I principali metodi utilizzati sono: la sedimentazione, la centrifugazione, la filtrazione e la ultra-filtrazione.

Per effettuare la sedimentazione si utilizza la gravità per separare le alghe dall'acqua circostante; la filtrazione può essere impiegata per i microrganismi di dimensioni maggiori, per quelle minori si può procedere con la micro-filtrazione che, però, implica maggiori costi di impianto (pompaggio continuo e membrane di filtrazione da sostituire frequentemente). La centrifugazione, tecnica più utilizzata, permette di avere rapidamente una elevata concentrazione di biomassa anche se a fronte di un elevato costo operativo ed energetico come riassunto in Tabella 2.7, dati estrapolati da [74]. Il problema di questo processo è l'efficienza, dovuta alla bassa concentrazione di biomassa iniziale.

Tabella 2.7: Alcuni dati rilevanti della centrifugazione

Processo di centrifugazione				
Concentrazione iniziale biomassa $1 \div 4$ g L ⁻¹				
Costi operativi	0.6	$\$~\mathrm{L}^{-1}$		
Consumo energetico	3.0	$kWh L^{-1}$		

2.3.2 Disidratazione e distruzione delle cellule

Una volta che si ha la biomassa la si deve disidratare: si deve effettuare una essiccazione. Una volta essiccate vengono rotte le cellule delle microalghe. Questo step avviene attraverso processi meccanici come la frantumazione, l'omogeneizzazione e gli ultrasuoni (questi ultimi sembrano destinati a rappresentare una svolta nell'efficienza di estrazione dell'olio, prevedendo miglioramenti nell'ordine $50 \div 500\%$ [44]) e non meccanici come l'utilizzo di solventi organici, osmosi, reazioni acido-base o con l'utilizzo di enzimi con cui è possibile l'estrazione degli olii.

2.3.3 Prodotti ottenibili

In Figura 2.5 si presentano diversi prodotti finali che possono essere ottenuti attraverso processi distinti dalla coltivazione delle alghe.

La conversione della biomassa in combustibile si può classificare in base ai processi che la stessa subisce, questi possono essere: termochimici, biochimici, fisicochimici.

Analizzando i processi termochimici, questi possono essere ulteriormente suddivisi in: i) liquefazione idrotermica, ii) pirolisi, iii) gassificazione, iv) carbonizzazione e

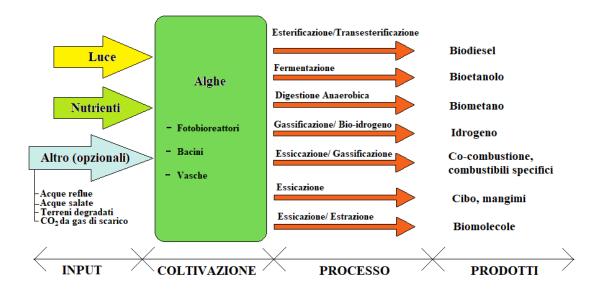


Figura 2.5: Processi produttivi utilizzati per ottenere diversi prodotti dalle alghe

v) combustione a seconda del prodotti finali desiderati [75], come schematizzato in Figura 2.6.

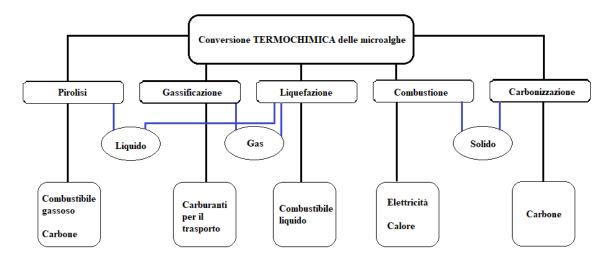


Figura 2.6: Schematizzazione dei processi termochimici per ottenere combustibile microalgale

La pirolisi è un processo termico di decomposizione e permette di ottenere un combustibile liquido (bio-oil) facendo avvenire la reazione tra il substrato microalgale ed un mezzo inerte in un range di temperature compreso tra i $400 \div 600$ °C a pressione

atmosferica. Se il processo avviene invece in condizioni subcritiche in presenza di un mezzo acquoso la decomposizione delle alghe produce un mix di prodotti solidi, liquidi e gassosi.

La gassificazione supercritica porta invece alla formazione di *syngas*, in assenza di mezzo acquoso fornisce altri prodotti come ad esempio specie ossidanti (aria, ossigeno). Ovviamente oltre alle variabili di processo è la tipologia di biomassa ad influenzare la resa e la densità energetica del prodotto finale ma non solo: l'attività dei catalizzatori, se presenti, modifica le caratteristiche finali del prodotto. La gassificazione viene realizzata di solito in atmosfere controllate di ossigeno ad una temperatura superiore ai 700°C ed il *syngas* può essere utilizzato per diverse applicazioni oltre al combustibile per trasporto come ad esempio la produzione di calore, generazione elettrica, generazione combinata cogenerativa [75].

Il processo di carbonizzazione permette la conversione della biomassa solida in carbonio solido viene effettuato a temperature nell'ordine dei 280°C; il prodotto viene utilizzato come catalizzatore nella produzione energetica e di carburanti.

La liquefazione idrotermica della biomassa microalgale porta alla produzione di bio-olio e biogreggio con un potere calorifico con valori compresi tra $33 \div 39 \text{ MJ kg}^{-1}$.

Nella Tabella 2.8 si riportano i dati riassunti da [75] relativi a diversi processi di produzione di combustibili di provenienza algale.

Tabella 2.8: Prodotti dei diversi processi termochimici ottenibili da diverse tipologie algali con resa, percentuale e potere calorifico superiore

Specie microalgale	Processo	Prodotto	Resa [% in peso]	$\begin{array}{c} \rm HHV \\ \rm [MJ~kg^{-1}] \end{array}$
Botryococcus braunii	LIQ. IDR.	bio-olio	64.0%	45.9
Chlorella	LIQ. IDR.	bio-olio	46.6%	37.5
	PIR. RAPIDA	bio-olio	$58 \div 72\%$	27.9
Desmodesmus	LIQ. IDR.	bio-olio	41.0%	36.0
Dunaliella tertiolecta	LIQ. IDR.	bio-olio	29%	38.3
		bio-olio	42%	37.0
Nannochloropsis	LIQ. IDR.	bio-olio	38%	38.3
		syngas		38.3
Scenedesmus	LIQ. IDR.	bio-olio	45%	35.5
		bio-olio	22%	29.6
Spirulina	LIQ. IDR.	bio-olio	29%	36.8
	PIR. BREVE	bio-olio	29%	33.6

2.4 Cianobatteri

I cianobatteri, noti anche con il nome di alghe azzurre (o verdi-azzurre) sono una famiglia di batteri fotosintetici unicellulari che possono vivere sia in modo indipendente, sia in colonie e hanno forme dalla tondeggiante alla filamentosa. In alcune specie si può avere un'ulteriore differenza: possono esserci delle cellule specializzate (eterocisti), sede del processo di fissazione dell'azoto.

Rispetto alle alghe eucariote ed alle piante, presentano una struttura più semplice: risultano essere privi di nucleo ed il loro corredo genetico (genoma) risiede in filamenti di DNA circolare, per ogni cellula si possono avere più copie del genoma. La membrana, nello strato più interno è costituito da una membrana citoplasmatica, da un polimero costituito da zuccheri ed amminoacidi (peptidoglicano) e dalla membrana esterna che incorpora lipopolisaccaridi. Inoltre, in alcune specie è presente un quarto strato "S", costituito da proteine [20] (Si riporta in Figura 2.7 la struttura dei cianobatteri, Figura 2.7a ¹ e Figura 2.7b ²).

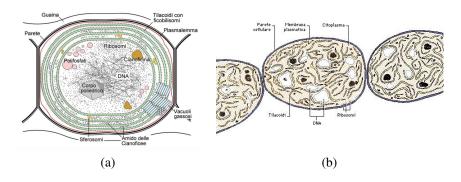


Figura 2.7: Composizione interna dei cianobatteri

All'interno della cellula dei cianobatteri si trova un ulteriore strato lipidico, chiamato membrana tilacoidea. La fotosintesi avviene al suo interno, in maniera analoga a quanto accade nei cloroplasti delle alghe e delle piante. I complessi proteici che convertono l'energia solare in energia chimica e, quindi, responsabili della fotosintesi (fotosistema I e fotosistema II) si trovano nei tilacoidi ed hanno come principale pigmento fotosintetico la clorofilla a. Oltre alla clorofilla a, però, hanno altri pigmenti fotosintetici come ad esempio le ficobiline (ficocianina, ficoeritina e alloficocianina) organizzate in ficobilisomi [76]. Queste consentono di assorbire una maggior porzione dello spettro in termini di lunghezze d'onda, permettendo la sopravvivenza degli organismi anche in condizioni di luminosità ridotta.

¹Immagine tratta da: http://www.scienze.uniroma2.it/wp-content/uploads/2012/06/CIANOBAT.pdf

²Immagine tratta da: http://www.di-srv.unisa.it/BIOINFORMATICA/BiologiaMolecolare/pag/procariotieucarioti.html

All'interno dei cianobatteri la maggiore efficienza di fissazione del carbonio è dovuta ai carbossisomi, dei compartimenti all'interno di questi organismi che contengono al loro interno il complesso enzimatico RuBisCO che presenta una doppia funzione: carbossilasica ed ossigenasica (quest'ultima da luogo alla fotorespirazione che causa una diminuzione della capacità di fissazione dell'anidride carbonica). Quindi il carbossisoma è una evoluzione che consente una maggiore efficienza per la fissazione del biossido di carbonio, limitando la fotorespirazione e aumentando i livelli netti di fotosintesi [77].

Alcune specie di cianobatteri realizzano la fissazione dell'azoto, riducendo l'azoto elementare N_2 in NH_4^+ all'interno di cellule specializzate edprepposte a questo compito (eterocisti) che hanno una parete più spessa per inibire l'azotofissazione.

2.5 Biocarburanti da zucchero

L'etanolo è uno dei pochi combustibili liquidi prodotti in larga scala che si è rivelato un ottimo combustibile, facilmente integrabile nelle tecnologie dei motori già esistenti. Allo stesso tempo, però, presenta alcune limitazioni tra cui bassa densità energetica, alta volatilità e contaminazione dovuta all'assorbimento di acqua dall'atmosfera [78] ed elevati costi di produzione durante il processo di distillazione, senza considerare l'elevato utilizzo di terreni coltivabili e la derivazione da piante edibili.

Quindi si è resa necessaria la ricerca di benzine alternative da fonti rinnovabili e, tra queste nella comunità scientifica risulta di particolare interesse quella del dimetilfurano (DMF), si analizzano di seguito le due tipologie di biocarburanti.

2.5.1 Bioetanolo

Il bioetanolo è un combustibile liquido (alcool etilico) prodotto dalla fermentazione degli zuccheri (o amidi); le fonti più comuni per produrre bioetanolo sono la canna da zucchero, la barbabietola da zucchero, il mais, il frumento, si tratta quindi di un biocombustibile di prima generazione, che sottrae terreno alle coltivazioni edibili, facendo anche aumentare il prezzo delle materie prime in questione nel settore alimentare. In teoria è possibile la sua produzione anche da biomassa cellulosica, rendendolo un biocarburante di seconda generazione, questo passaggio, però, comporta tecniche di produzione di più difficile realizzazione.

In alcuni Paesi (come in Brasile) l'etanolo viene utilizzato in larga scala, sia sotto forma di alcool puro sia miscelato alla benzina. In questo ultimo caso, se la percentuale di etanolo risulta bassa può risultare non necessario introdurre modifiche al motore [79].

I processi biologici che si applicano per ottenere bioetanolo sono inizialmente di conversione della cellulosa e dell'emicellulosa contenute nella biomassa in zuccheri con una successiva fermentazione di questi. La biomassa necessita di un pretrattamento di saccarificazione prima di essere idrolizzata per aumentare la resa della conversione;

questo processo costituisce per il 60% i costi di produzione [80]. Una volta effettuato il pretrattamento la saccarificazione enzimatica può avere luogo in contemporanea alla fermentazione (saccarificazione e fermentazione simultanee). Inoltre, modificando geneticamete alcuni ceppi di lieviti si può effettuare il processo simultaneo di saccarificazione e co-fermentazione che massimizzano la resa di conversione in bioetanolo.

L'etanolo, quindi, è prodotto dalla biomassa attraverso processi di idrolisi e fermentazione dello zucchero. Per le sostanze a base di cellulosa o amidi, prima di effettuare la fermentazione alcolica, si deve eseguire un processo di saccarificazione. In seguito si distilla la miscela acqua-etanolo ottenuta dalla fermentazione per ottenere un composto anidro. I rifiuti derivanti da biomassa contengono una complessa miscela di polimeri di carboidrati provenienti dalle membrane cellulari (cellulosa e lignina). Per ottenere gli zuccheri necessari dalla biomassa questa è pretrattata con acidi o enzimi per compattare la materia prima e scindere i legami della biomassa. La cellulosa è idrolizzata (scissa) da enzimi o acidi e convertita in zuccheri che vengono successivamente fatti fermentare e trasformati in etanolo, la reazione può essere schematizzata come segue.

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 CH_3CH_2O + 2 CO_2 + Q$$
 (2.2)

Per l'estrazione dello zucchero dalla biomassa si utilizzano soprattutto l'idrolisi acida concentrata, l'idrolisi acida diluita e l'idrolisi enzimatica.

Il processo più comune utilizzato nella produzione del bioetanolo può essere riassunto come segue:

- Produzione della materia prima;
- Pretrattamento della materia prima;
- Saccarificazione: conversione dell'amido e della cellulosa in zucchero;
- Idrolisi: gli zuccheri vengono diluiti con acqua con l'aggiunta di micro-organismi come lieviti che consentano la fermentazione;
- Fermentazione: in questo *step* viene effettivamente prodotto il bioetanolo che, però, si trova insieme all'acqua e ad altri sottoprodotti;
- Distillazione: l'etanolo viene separato in questa fase;
- Disidratazione: viene rimossa l'acqua all'interno di setacci molecolari;
- Realizzazione di coprodotti.

Poiché ad oggi il primo paese produttore di bioetanolo sono gli U.S.A., la biomassa più utilizzata per produrre bioetanolo è il granturco (mais), ed il secondo il Brasile con un utilizzo massivo della canna da zucchero. La resa di produzione di bioetanolo

dal granturco è maggiore rispetto a quella della canna da zucchero ma, in termini di superficie di terra coltivata risulta più alta la resa della canna da zucchero, per questo Quintero *et al.* nel suo studio [81] giunge alla conclusione che renda maggiore profitto la coltivazione della canna da zucchero.

Tra le problematiche legate al bioetanolo in uno studio condotto presso l'Università del Minnesota, viene evidenziato come la richiesta di acqua per la produzione di bioetanolo dal mais non richieda la quantità di acqua che inizialmente era stata stimata per tutto il ciclo: dalla coltivazione alla pompa (263-784 L); emerge come la problematica legata a questi dati sia data dal non considerare le pratiche di irrigazione regionale e le diverse zone climatiche in cui si deve coltivare; dai dati ricavati dallo studio emerge come possano servire dai 5 ai 2138 L di acqua per litro di bio-etanolo [82].

2.5.2 Dimetilfurano (DMF)

Le limitazioni che introduce l'utilizzo del bioetanolo tra cui bassa densità energetica, elevata volatilità ed alta contaminazione dovute all'assorbimento di acqua dall'atmosfera hanno portato alla ricerca e allo sviluppo di nuovi biocarburanti. Il dimetilfurano (DMF) è tra questi.

Dall'interessante ricerca pubblicata su *Nature* [78] emerge come, attraverso una nuova strategia catalitica per la produzione di DMF dal fruttosio (ottenibile sia direttamente dalla biomassa o dall'isomerizzazione del glucosio) sia possibile produrre un biocarburante per autotrazione con una maggiore densità energetica rispetto all'etanolo (maggiore di circa il 40%), con un più alto punto di ebollizione e senza la problematica della solubilità in acqua. In questo modo si prevede la trasformazione di numerose risorse di biomassa rinnovabile in combustibile liquido.

Il dimetilfurano (DMF) è un composto chimico che deriva dalla decomposizione degli zuccheri, considerato come una valida alternativa al bioetanolo.

Si ottiene attraverso un catalizzatore di rame e dall'idrossimetilfurfurale (HMF) che a sua volta deriva dal fruttosio (ottenibile dalla fermentazione della celulosa e da scarti vegetali). Quindi, la risorsa primaria per ottenere il DMF sono i carboidrati, questi vengono metabolizzati enzimaticamente in molecole di fruttosio che sono successivamente deossigenate per produrre 5-idrossimetilfurfurale (HMF). Vengono così rimossi tre atomi di ossigeno attraverso una reazione di disidratazione. Successivamente viene effettuata una idrogenolisi per rimuovere altri due atomi di ossigeno, ottenendo così il *bio*-DMF [83]. La problematica della trasformazione della biomassa in HMF è quella di trovare un metodo economicamente efficiente per realizzarla. Per ricavare l'idrossimetilfurfurale si possono utilizzare diversi polisaccaridi tra cui fruttosio e glucosio ma, quest'ultimo è risultato meno efficace a causa dei percorsi concorrenti che possono portare alla formazione di sottoprodotti indesiderati. Il fruttosio si ottiene attraverso l'idrolisi della biomassa (ottenendo anche glucosio che può essere convertito attraverso un processo di isomerizzazione).

L'idrossimetilfurfurale (HMF) è un aldeide ed un composto furanico formato durante la decomposizione termica degli zuccheri e dei carboidrati. Può essere prodotto da risorse di biomassa rinnovabile mediante la disidratazione catalizzata da acidi esosi. E' possibile produrre DMF in larga scala e a relativo basso costo utilizzando cellulosa (fruttosio e glucosio) [84].

L'utilizzo del DMF come biocarburante è di particolare interesse poiché presenta una serie di interessanti caratteristiche: ha un punto di ebollizione elevato, un alto numero di ottano (di tipo ricerca) che lo rende appetibile per l'utilizzo all'interno del motore di alti rapporti di compressione permettendo il miglioramento del consumo di combustibile; inoltre è stabile nella fase di stoccaggio e poco solubile in acqua, quindi non può essere contaminato dall'assorbimento di acqua dall'atmosfera, problema che invece è molto sentito per l'etanolo. Nella fase evaporativa della sua produzione, il DMF consuma un terzo dell'energia rispetto a quella richiesta nella fermentazione del bioetanolo [85].

Le caratteristiche fisico-chimiche del DMF sono tali da renderlo competitivo con il bioetanolo. Attraverso lo studio condotto presso l'Università di Birmingham, pubblicato da Xu e Wang in [86] è possibile confrontare le principali caratteristiche di bioetanolo, DMF e benzina, si riportano i dati significativi che emergono da questa ricerca nella Tabella 2.9 in cui vengono confrontati i poteri calorifici inferiori (LHV), il contenuto di ossigeno (O_2) , la densità, la solubilità in acqua, il numero di ottano ricerca RON ed il numero di ottano motore (MON), la temperatura di ebollizione (T_b) .

Tabella 2.9: Confronto delle principali proprietà chimico-fisiche dei carburanti DMF, bioetanolo, benzina

			Carburanti	
		DMF	Bioetanolo	Benzina
Proprietà	UdM	C_6H_8O	$\mathrm{C_2H_6O}$	C_2 - C_{14}
LHV	$ m MJ~kg^{-1}$	32.89	26.90	42.90
O_2	% in peso	16.67	34.78	2
AFR _{st}	${ m kg}{ m kg}^{-1}$	10.72	8.95	14.46
RON	-	101.3	107	96.8
MON	_	88.1	89	85.7
T_{b}	$^{\circ}\mathrm{C}$	92	78.4	32.8
$\Delta H_{ m vap}$	${ m kJ~kg^{-1}}$	332	840	373
Densità	${ m kg}{ m L}^{-1}$	0.8897	0.7909	0.7446
Peso Molecolare	$g \text{ mol}^{-1}$	96	46	103
Solubilità in acqua	$ m g~L^{-1}$	2.3	completamente miscibile	trascurabile

Per quanto riguarda il potere antidetonante e, quindi, il numero di ottano, si può osservare come tra i tre tipi di combustibile risulti vincente il bioetanolo; il DMF, comunque, risulta possedere un numero di ottano ricerca e motore superiori a quelli

minimi da garantire per normativa europea (RON_{min}=95, MON_{min}=85). Più è alto il valore del numero di ottano, maggiore può essere il rapporto di compressione realizzabile all'interno del cilindro con minor rischio di preaccensione della carica, si ottiene così un minore consumo di combustibile con una riduzione, a parità di potenza, delle emissioni di GHG.

La presenza di ossigeno per un 17% in peso nella struttura del DMF aiuta a ridurre la presenza di idrocarburi incombusti all'uscita del motore, anche se aiuta a ridurre la dosatura stechiometrica, allontanandolo dal punto ottimale di massima pressione efficace all'interno della camera di combustione. In realtà però a questo problema si è già ovviato adottando i catalizzatori a due vie che riescono a ridurre le emissioni all'uscita del veicolo anche con le benzine di origine fossile. Sia il bioetanolo, sia il DMF, essendo combustibili ossigenati, possono aiutare a ridurre nei motori ad accensione comandata ad iniezione diretta (GDI) le emissioni di idrocarburi incombusti ed aumentare l'efficienza della combustione [85]. Per contro, possedere ossigeno, abbassa il potere calorifico inferiore del combustibile e quindi serve immettere più combustibile per avere la stessa energia.

Un vantaggio che risulta subito evidente per il DMF è quello di non essere praticamente miscibile in acqua, quindi, richiede un terzo dell'energia rispetto all'etanolo nel processo di distillazione, senza considerare alla minor contaminazione nel processo di trasporto e stoccaggio.

Per quanto riguarda il calore latente di vaporizzazione ΔH_{vap} , quello del DMF è confrontabile con quello della benzina che comporta minori problemi di avviamento a freddo rispetto a quelli che presenta l'etanolo. Il DMF risulta meno volatile dell'etanolo (presenta una temperatura di ebollizione maggiore). La volatilità è la proprietà chimicofisica che rappresenta la tendenza di un liquido ad evaporare. Vengono considerate volatili le sostanze che, in definite condizioni di pressione e temperatura, hanno una elevata tensione di vapore, per cui il sistema tende verso lo stato aeriforme.

Il potere calorifico inferiore LHV del DMF risulta essere minore rispetto a quello della benzina del 23.3%; così come quello del bioetanolo che è 37.3% volte inferiore rispetto alla tradizionale benzina. Per ottenere la stessa energia fornita da 1.000 m³ di benzina tradizionale, sono necessari rispettivamente 1.512 m³ di etanolo e 1.073 m³ di DMF [85]. Tra i due biocombustibili, a parità di massa bruciata e sottraendo il calore latente di evaporazione dell'acqua contenuta nel combustibile, rilascia più energia il DMF.

La densità gravimetrica del DMF in condizioni standard (pressione $p_0=1$ bar e temperatura $T_0=293~{\rm K}$) risulta essere maggiore rispetto a quella della benzina tradizionale e questo rende il potere calorifico inferiore volumetrico vicino a quello della benzina tradizionale. A parità di capienza del serbatoio e di potenza, quindi, la percorrenza sarà maggiore per un veicolo a benzina, seguito dal DMF ed infine dall'etanolo. Il problema che comporta avere una elevata densità è quello della diluizione

del combustibile. Per la UNI EN 228 la densità della benzina non deve essere superiore a 0.755 kg L^{-1} .

Nei lavori di Ma *et al.*, Xu e Wang [86, 87] si presentano i risultati di analisi sperimentali condotte su motori ricerca che analizzano e pongono a confronto le emissioni inquinanti derivanti dai diversi tipi di combustibile ed i diversi parametri di funzionamento del motore in funzione del combustibile. Ne emerge che il DMF sia confrontabile alla benzina sia per le caratteristiche chimico-fisiche, sia per le caratteristiche della combustione all'interno del cilindro.

Una delle problematiche legate all'utilizzo del DMF è la tossicità associata a 9 dei 49 sottoprodotti intermedi della combustione, che possono comportare un rischio di malattie sistemiche e tumori, come però viene sottolineato nello studio [88] questo è un punto che va ulteriormente approfondito. Infatti gli effetti sull'ambiente e sulla salute dell'uomo sotto l'esposizione a DMF generano preoccupazione poiché derivato furanico; non si tratta di una sostanza genotossica (non causa mutazioni genetiche), il problema è la tossicità dei prodotti intermedi della reazione, quindi non sono ancora chiari gli impatti effettivi che potrebbe avere l'utilizzo di questo combustibile.

2.6 Conclusioni

In questo Capitolo è emerso come i biocarburanti presentino numerosi vantaggi dal punto di vista della sostenibilità ambientale, economica e sociale ma, allo stesso tempo anche dei potenziali rischi (concetti ben argomentati nel lavoro di Azapagi *et al.* [89]). Infatti, se da un lato si può arrivare alla riduzione di GHG ed allo sviluppo di nuove tecnologie legate al settore agricolo per la produzione di biocarburanti, dall'altro non si può prescindere nel considerare altri aspetti legati all'aumento della produzione di *biofuels*. Tra queste si annoverano: il potenziale rischio del rialzo dei prezzi dei prodotti agricoli alimentari, il rischio di aumento di GHG dovuto alla varizione di destinazione di coltivazione dei terreni (sia questa diretta o indiretta), il rischio di impoverimento del terreno laddove venga coltivata biomassa per la produzione di biocarburanti, la variazione di quantitativi necessari di risorse idriche ed il cambiamento dei diversi ecosistemi [32].

La produzione di biocarburanti di prima generazione è quella più diffusa in tutto il mondo e per cui le tecnologie sono più mature, presenta, però, numerose controversie come la concorrenza ai prodotti edibili e per l'utilizzo ed il LUC (*Land Use Change*): una elevata produzione di questa tipologia di carburanti rischierebbe di fare aumentare la deforestazione e l'utilizzo dei terreni con alto valore di biodiversità (impoverendoli) così come esisterebbe il rischio di aumentare la richiesta di acqua dolce e fertilizzanti per la loro crescita, con effetti negativi sull'ambiente. Per fortuna, molte di queste problematiche possono essere superate o mitigate dai biocarburanti di seconda e terza generazione.

2.6. CONCLUSIONI 55

Riuscire ad aumentare l'utilizzo di combustibili da fonti rinnovabili, comunque, oltre ad essere uno degli obiettivi da raggiungere per rispettare le politiche della Comunità Europea per l'utilizzo di fonti rinnovabili, rappresenta un'opportunità che la nostra società non può farsi scappare sia da un punto di vista della sostenibilità ecologica, sia a livello economico.

Le recenti tendenze politiche, la ricerca e lo sviluppo stanno muovendo passi avanti verso materie prime lignocellulosiche per quanto concerne i biocarburanti [90]; queste rappresentano una soluzione per mitigare lo sfruttamento della terra e dell'acqua utilizzate per la produzione alimentare, aumentando la produzione di biomassa per unità di superficie, riducendo il fabbisogno per la crescita della biomassa stessa [91, 92]. A questa considerazione si devono aggiungere i vantaggi relativi all'utilizzo delle microalghe come materia prima di biomassa.

Resta la problematica ancora molto aperta, come già discusso, per quanto riguarda gli studi presenti in letteratura sulle assunzioni e sulle ipotesi che stanno alla base dei diversi lavori, a seconda di quale sia lo scopo finale del lavoro. Non sono solo le assunzioni a causare incertezze nel comprendere quale sia la via più efficiente e meno dispendiosa sia dal punto di vista economico, sia da quello ambientale per la produzione di biocarburanti ma anche l'immaturità tecnologica di alcuni processi che dovrebbe essere ottimizzata prima di potere procedere alla realizzazione di impianti di più grande scala.

Le soluzioni che paiono più interessanti di cui in molti si stanno impegnando per verificarne la fattbilità sono l'utilizzo di bioraffinerie, attraverso le quali si renderebbe possibile la produzione di più prodotti dalla stessa biomassa di partenza e l'ingegnerizzazione metabolica delle cellule di biomassa per aumentarne la resa di produzione nell'ambito degli impianti integrati in ampia scala. Infatti, sono necessari ulteriori sforzi nella ricerca per giungere ad una soluzione che diventi realmente competitiva rispetto alle fonti fossili e fattibile in tempi non troppo lunghi.

Capitolo 3

Confrontare... ma come?

3.1 Introduzione

Negli ultimi decenni si è posta particolare attenzione per sviluppare metodi che promuovessero una ingegnerizzazione sostenibile da un punto di vista dell'ambiente, dell'economia e quindi del benessere socio-economico collettivo. Quando si applica questo tipo di ingegnerizzazione, solitamente, il sistema produttivo in considerazione viene visto come un insieme di flussi energetici e di materia.

Seguendo quanto riportato da Dincer e Rosen in [93] alcuni metodi per uno studio sostenibile possono essere:

- Life Cycle Assesment (LCA): strumento analitico utilizzato per valutare l'impatto ambientale dei prodotti e delle loro diverse fasi nel processo di produzione, aiutando a progettare in modo da soddisfare i principali criteri di sostenibilità;
- Environmental Impact Assesment (EIA) o Valutazione di Impatto Ambientale (VIA): strumento utile per valutare il potenziale impatto ambientale di una attività con lo scopo di definire se i processi in analisi siano nocivi per l'ambiente e che impatto abbiano, nell'analisi vengono evidenziati i modi per ridurre al minimo tali impatti;
- Ecological Footprint: costituisce un'analisi e quindi uno strumento per stimare il consumo di risorse ed i requisiti principali di smaltimento dei rifiuti di una porzione di popolazione o di un'economia in termini di utilizzo del suolo produttivo corrispondente (Land Use - LU);
- Sustainable Process Index (SPI): fornisce una misura della sostenibilità del processo di produzione di un prodotto che viene misurata in m² di terreno; questa viene valutata stimando la superficie totale richiesta per ottenere le materie prime,

l'energia di processo (dal sole), la costruzione di impianti ed infrastrutture e quanto richiesto per lo smaltimento dei rifiuti;

- Material Flux Analysis (MFA): è uno strumento analitico che tiene conto dei flussi di materiale e li quantifica all'interno di un sistema definito; può essere utilizzata per effettuare un confronto tra diverse soluzioni e per fornire quella più favorevole per l'ambiente;
- Risk Assessment (RA) o Analisi di Rischio: stima la probabilità di impatti potenziali ed il grado di incertezza sia nell'impatto sia nella probabilità che si verifichi l'evento considerato:
- Analisi exergetica: stima la qualità di un flusso energetico o di materia che rappresenta la quota realmente utile di energia o materia. In un processo di conversione dell'energia si ha una degradazione della qualità dell'energia stessa; questo strumento può essere utile per migliorare la qualità dei dati utili per un'analisi LCA.

Oltre all'elevata attenzione sull'aspetto tecnologico ed ingegneristico, sicuramente è necessaria una valutazione attenta da un punto di vista della *performance* economica della produzione di biocarburanti. Questa è influenzata da numerosi fattori sociali ed economici esterni, difficlmente prevedibili come ad esempio la variazione del prezzo dei combustibili fossili, del costo dell'energia, dal clima dell'ambiente in cui si situa l'impianto e non per ultime le scelte politiche che verranno effettuate negli anni a venire nei diversi Stati.

3.2 Life Cycle Assessment?

L'analisi del ciclo di vita di prodotti e processi (*Life Cycle Assessment* - LCA) è una procedura standardizzata nella serie ISO 14000, relativa alla gestione ambientale (in particolare le norme che trattano dell'analisi LCA sono la ISO 14040:2006 [94] e la 14044:2006 [95], quest'ultima sostituisce le precedenti versioni dalla ISO 14041 alla ISO 14043 [96–98]) e consente di valutare le interazioni che ha il prodotto o il processo con l'ambiente e, quindi il suo relativo impatto ambientale nel suo ciclo vita.

Per ciclo vita si intende l'insieme delle fasi interconnesse tra loro che costituiscono il sistema di produzione del prodotto dall'acquisizione delle materie prime o dalla generazione delle risorse naturali, fino allo smaltimento finale. Sono quindi essenziali i flussi che riguardano il prodotto nella sua totalità.

Si considerano tutti i singoli passaggi e processi che coinvolgono il prodotto (o il servizio) considerato: dall'estrazione della materia prima necessaria alla produzione fino alla sua eliminazione finale (analisi "Cradle to Grave" - dalla culla alla tomba) [99].

Essendo l'analisi basata sui flussi risulta di fondamentale importanza la definizione del sistema e, quindi, dei suoi confini. La scelta di questo parametro è determinante per il risultato, così come l'unità funzionale che costituisce la prestazione quantificata di un sistema di prodotto, utilizzata come unità di riferimento in uno studio di valutazione del ciclo di vita. Il sistema di prodotti è l'insieme di unità di processo interconnesse da flussi di prodotto intermedi. La descrizione del sistema analizzato comprende l'unità di processo, i flussi elementari, i flussi di prodotto ed i flussi di prodotto intermedi.

L'analisi LCA ha come obiettivo quello di costituire un supporto per:

- identificare le metodologie per migliorare gli aspetti in relazione all'ambiente dei prodotti;
- consentire valutazioni che aiutino nelle scelte le organizzazioni governative e non;
- permettere la scelta di indicatori relativi alla tutela ambientale ed alla produzione;
- mettere in relazione gli impatti del prodotto (o processo) analizzato con la funzione del prodotto stesso.

La valutazione del Ciclo Vita si compone di quattro fasi principali [94] come mostrato in Figura 3.1:

- 1. Definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione;
- 2. Analisi dell'inventario (LCI *Life Cycle Inventory*), inventario di inquinanti e materie prime;
- 3. Valutazione dell'impatto (LCIA Life Cycle Impact Assessment);
- 4. Interpretazione dei risultati.

Si riportano in seguito alcune delle definizioni ed operazioni fondamentali per effettuare l'analisi LCA in modo corretto e non ambiguo.

Obiettivo dello studio La definizione degli obiettivi include la motivazione dell'analisi: si deve stabilire senza ambiguità quali siano l'applicazione prevista e le motivazioni che inducono a realizzare lo studio ed il tipo di pubblico a cui è destinato. Fondamentale è definire precisamente i confini del sistema;

Campi di applicazione Devono essere considerati:

- funzione, unità funzionale e flusso di riferimento;
- sistema con suoi confini;
- requisti di qualità dei dati utilizzati;

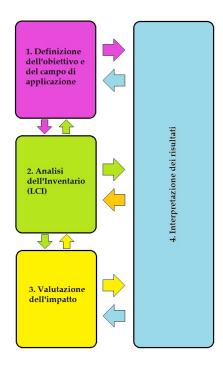


Figura 3.1: Schema delle fasi e delle operazioni per LCA, rielaborazione da ISO 14040

Funzione ed unità funzionale Il sistema può presentare molte funzioni possibili e la funzione *target* dipende dall'obiettivo dello studio e dal campo di applicazione e costituisce il riferimento a cui relazionare (normalizzare) i flussi di materia ed energia in ingresso ed in uscita;

Categorie di dati I dati raccolti servono per quantificare i flussi in ingresso ed uscita da ogni unità di processo; si considerano:

- energia, materie prime, materiali ausiliari;
- prodotti;
- emissioni e relativi aspetti ambientali.

La raccolta dei dati presuppone una completa conoscenza di ogni unità di processo.

3.2.1 Definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione

In questa prima fase è necessario specificare l'obiettivo dello studio ed il suo campo di applicazione in base alle motivazioni ed ai destinatari dell'LCA: si deve stabilire senza ambiguità quali siano l'applicazione prevista e le motivazioni che inducono alla realizzazione dello studio ed il tipo di pubblico a cui è destinato. Non ci si deve limitare

alla definizione ed alla descrizione dell'unità funzionale ma si devono anche considerare i criteri per stabilire i confini del sistema, fondamentali poiché andranno a determinare i processi unitari inclusi o esclusi dal ciclo vita. Questi devono risultare in accordo con l'obiettivo dello studio.

Per definire i confini del sistema sono emersi negli anni due differenti approcci riconosciuti [100]:

- consequential modelling;
- attributional modelling

Quando viene descritto l'obiettivo ed il campo di applicazione si deve includere altresì la metodologia per la valutazione dei potenziali impatti ambientali e le categorie di impatto considerate nello studio.

3.2.2 Analisi dell'inventario LCI

In questa seconda fase si realizza la modellizzazione del sistema prodotto, la raccolta dati accompagnata dalla loro descrizione e dalla loro verifica. Si devono quindi avere tutti i dati in input ed in output da ciascuna unità di processo componente il sistema considerato.

I dati in input di norma sono flussi materiali e di energia mentre quelli in output sono espressi sotto forma di emissioni in atmosfera, scarichi reflui e produzione di rifiuti. Si devono considerare anche scambi ed interventi quali la radiazione o l'utilizzo del territorio (*Land Use* - LU). Tutti i dati vanno riferiti all'unità funzionale (definita nella prima fase) e vengono riportati in tabelle, il risultato è quello di un inventario (LCI) che fornisce informazioni delle interazioni che sono espresse sotto forma di flussi elementari dall'ambiente e verso l'ambiente esterno da tutte le unità di processo.

I requisiti e la struttura per il formato dei dati sono elencati nella ISO/TS 14048; si possono utilizzare gli standard PTD (*Product Data Technology*) uniformando il formato dei dati.

3.2.3 Valutazione dell'impatto

Lo scopo di questa fase è quello di fornire ulteriori informazioni per valutare i risultati dell'analisi LCI per comprendere al meglio il loro significato ambientale.

3.2.4 Interpretazione dei risultati

Nella fase finale vengono riassunti e discussi i risultati della seconda e della terza fase e costituiscono il nucleo per potere effettuare le scelte e le conclusioni in accordo con lo scopo iniziale dello studio.

3.2.5 Alcune considerazioni su LCA

Gli standard ISO sopra citati forniscono unicamente delle linee guida generiche, lasciando al singolo esperto numerosi gradi di libertà su cui potere agire. Questo spesso rende difficoltoso o impossibile il confronto tra i diversi studi, anche se riguardanti lo stesso argomento.

Come si può notare la fase di definizione degli obiettivi e il campo di applicazione dell'analisi hanno diversi gradi di discrezionalità che spesso rappresentano un problema per potere effettuare un confronto tra diverse analisi LCA.

Il confronto tra diversi studi LCA è possibile se e solo se questi vengono effettuati a parità di assunzioni, obiettivi e se il contesto di studio risultano equivalenti [94].

Quindi, una delle maggiori problematiche riscontrate per questa analisi è il confronto tra più analisi differenti. Non risulta infatti possibile se la funzione obiettivo definita non sia la medesima o, ad esempio, se sono diversi i confini del sistema considerato.

Nonostante sia definita dagli standard ISO sopracitati, l'analisi LCA presenta alcune limitazioni tra cui la natura delle assunzioni adottate per effettuare le valutazioni, i modelli utilizzati per analizzare l'inventario e la valutazione dell'impatto ambientale, la scala su cui si è effettuata l'analisi e l'accuratezza e la qualità dei dati impiegati per effettuare i calcoli [99].

Come riportato nell'introduzione stessa della ISO 14040 quello dell'LCA non è sempre il metodo più appropriato da adottare in tutte le situazioni. Infatti, di norma non considera gli aspetti sociali od economici del prodotto e del suo processo di produzione anche se viene utilizzata anche per valutazioni in questi campi.

3.3 Applicazioni LCA alla produzione di biocarburante e confronto con carburante fossile

In letteratura esistono numerosi lavori che valutano l'analisi di ciclo vita di prodotto nella produzione di biocarburanti da microalghe.

Lardon *et al.* in [101] analizza la produzione di biodiesel dalla specie microalgale *Chlorella Vulgaris* in due diverse condizioni, coltura tradizionale e con basso contenuto di azoto con due differenti tipologie di estrazione lipidica (a secco e non), si riassumono alcuni dei risultati ottenuti dallo studio nella Tabella 3.1 dove si può notare dell'alta richiesta energetica necessaria per produrre 1 kg di biodiesel, ben superiore rispetto al potere calorifico inferiore del combustibile stesso (37.9 MJ kg⁻¹). Per la condizione di coltivazione a basso contenuto di azoto si vede come sia meno energivora ma il prodotto che si ottiene ha una resa inferiore. Dallo studio viene sottolineato come si debba sviluppare ulteriormente la ricerca tecnologica per trovare una soluzione meno energivora per l'estrazione lipidica (che costituisce il 90% circa del fabbisogno energetico di processo produttivo nel caso a secco- 70% con acqua). I fertilizzanti e la costruzione

dell'impianto hanno un peso rilevante nel consumo energetico complessivo nel processo a cui viene imputato il ruolo di colli di bottiglia per la realizzazione in ampia scala e di competitività rispetto ai carburanti fossili, anche se su molti aspetti tra cui quello non irrilevante della sostenibilità ambientale risulta di gran lunga vantaggioso rispetto al combustibile fossile.

Tabella 3.1: Alcuni risultati dell'analisi LCA di Lardon *et al.* per la produzione di 1 kg di biodiesel dalla *Chlorella Vulgaris*

	Men	nutrimento normale		a basso contenuto di N		
	UdM	a secco	con acqua	a secco	con acqua	
- Coltura e raccolta microalgale						
massa algale	kg	5.93	8.39	2.70	3.81	
CO_2	kg	10.4	14.8	5.32	7.52	
elettricità	MJ	7.5	10.6	4.0	5.7	
- Essicazione						
calore	MJ	81.80		37.10		
elettricità	MJ	8.52		3.9		
- Estrazione olio						
calore	MJ	7.10	22.40	3.20	10.20	
elettricità	MJ	1.50	8.40	0.71	3.9	
- Transesterificazione						
metanolo	g	114	114	114	114	
calore	MJ	0.90	0.90	0.90	0.90	
- Energia totale						
consumata	MJ	106.4	41.4	48.9	19.8	
prodotta	MJ	103.8	146.8	61.0	86.0	
bilancio	MJ	-2.6	105.4	12.1	66.2	

Sempre per quanto riguarda la specie *Chlorella Vulgaris*, Collet *et al.* nel suo lavoro [102] svolge un'analisi LCA per la produzione di bioetanolo da cui emerge come il maggiore impatto della produzione provenga dal consumo di energia elettrica, che è stimata essere cinque volte superiore a quella necessaria per la produzione di biodiesel dalla stessa specie microalgale, giungendo alla conclusione che produrre il bioetanolo dalla coltivazione della *Chlorella V.* abbia ancora un livello tecnologico non adatto nonostante i benefici a livello ambientale rispetto ai combustibili fossili. Viene proposta come soluzione quella di un impianto in cui il prodotto primario sia il biodiesel, proveniente dall'estrazione lipidica e che dai residui si produca il bioetanolo. Il metodo LCA è stato utilizzato anche nell'ambito del progetto BioRobur [103] il cui scopo è quello della produzione di idrogeno da biogas attraverso un processo di auto-*reforming* termico mediante sistemi catalitici innovativi. In questo studio viene messo a confronto questo processo con quelli classici del *reforming* del vapore e dell'idrolisi dell'acqua per

la produzione di idrogeno ed emerge come la soluzione proposta sia più sostenibile da un punto di vista ambientale ma, come nel processo del *reforming* classico il componente più critico sia il compressore che deve portare il sistema ad una pressione di 20 MPa.

Bennion *et al.* [104] ha valutato l'impatto ambientale di due differenti tecnologie termochimiche (liquefazione idrotermica e pirolisi) per la conversione della biomassa microalgale in biocarburante attraverso un'analisi LCA *Well To Pump* (WTP) comprendente quindi dalla crescita delle alghe alla pompa di rifornimento, utilizzando dati sperimentali e di letteratura con l'obiettivo di studiare il processo di produzione su scala industriale, confrontando l'impatto ambientale dei due diversi processi termochimici.

Una distinzione riguardo alla valutazione del ciclo vita dei biocarburanti che si riscontra in letteratura [32] è quella tra approccio attribuzionale (ALCA - Attributional Life Cycle Assessment) ed approccio consequenziale (CLCA - Consequential Life Cycle Assessment). Il primo considera gli impatti direttamente correlati al sistema analizzato, attribuendoli alle relative attività che compongono il sistema stesso, risulta utile come strumento di quantificazione degli impatti. Il secondo, invece, è sicuramente più complesso poiché include la valutazione dei possibili scenari what if associati al sistema ma di cui è difficile fornire una esatta quantificazione (è più utile per le scelte politiche a lungo termine); in questo modo vengono prese in considerazione le conseguenze indirette come ad esempio la variazione della domanda o eventuali miglioramenti tecnologici o potenziali impatti che può causare la coltivazione di biomassa per la produzione di biocarburanti sugli altri settori che utilizzano il terreno, gli effetti sulla produzione di alimenti, etc.. Tuttavia, anche gli approcci ALCA e CLCA non trovano pieno accordo nella comunità scientifica come si riscontra nei lavori di McManus et al. [105] e di Kim et al. [106]. Inoltre non possono essere confrontati i diversi studi svolti nelle due diverse forme poiché presentano metodologie differenti, rispondendo effettivamente a diversi quesiti.

Ciò che si può affermare con sicurezza è che una delle problematiche che principalmente si riscontrano nei diversi studi LCA sui biocarburanti è la loro difficile confrontabilità, infatti gli standard ISO non forniscono istruzioni dettagliate su come affrontare i problemi critici che si verificano quando si affrontano tali studi come ad esempio gli impatti LUC (*Land Use Change*) associati alla produzione della biomassa o come quantificare la contabilizzazione del carbonio di origine *bio*.

3.3.1 Ulteriori considerazioni LCA

Oltre all'analisi LCA, in numerosi lavori in letteratura come ad esempio [107–110] viene utilizzata l'analisi ELCA (*Exergetic Life Cycle Analysis*), ritenuta da molti autori come strumento più utile per quantificare il problema dell'esaurimento delle risorse naturali. In [110] viene evidenziato come questa analisi, sviluppata inizialmente in [111], possa essere utilizzata per calcolare il consumo delle risorse naturali e per quantificare l'esaurimento di queste.

Nel lavoro di Čuček *et al.* [112] emerge come all'interno della valutazione del ciclo vita della produzione da biocarburanti sia necessario, oltre all'impatto in termini di gas serra confrontato con quello derivante dai carburanti di origine fossile (che in numerosi altri lavori come ad esempio [48, 81, 113] viene valutata positivamente), una analisi dell'impatto (*footprint*) di:

- Carbonio: tutto il carbonio emesso in atmosfera durante l'intero ciclo vita del processo;
- Acqua: il volume di acqua complessivamente utilizzato sia direttamente sia indirettamente, ed anche il quantitativo di acqua eventualmente inquinata dal processo;
- Energetica: di questa ne esistono molte definizioni;
- Emissioni: la quantità totale di emissioni in ambiente dovute alla specifica attività antropica in analisi;
- Azoto: quantitativo totale di azoto reattivo rilasciato in ambiente;
- Terreni: somma delle superfici necessarie per produrre le materie prime in ingresso del processo;
- Biodiversità: perdita di biodiversità, misurata in superficie di terra persa;

Ovviamente si deve cercare il tipo di produzione che consenta una ottimizzazione che implichi la minor impronta possibile per tutte le voci sopra elencate, esistono numerosi lavori riguardo la produzione di biocarburanti che, però, nella maggior parte dei casi non considerano tutte queste voci ma soltanto alcune [49].

Nel *review* [114] emerge come la maggiore incertezza negli studi LCA dei biocombustibili liquidi sia dovuta principalmente ai quattro fattori sottoriportati e che la convenienza dei biocarburanti nel settore dei trasporti per quanto riguarda le emissioni di GHG sia da studiare caso per caso, senza potere giungere ad un risultato generale univoco:

- 1. specie clima-alteranti prese in considerazione nei calcoli;
- 2. ipotesi per le emissioni di N₂O;
- 3. metodo di allocazione per la stima dei coprodotti;
- 4. dinamica del carbonio del suolo.

3.4 Analisi tecnico-economica?

In letteratura si trovano anche numerosi lavori, si citano ad esempio [115–117] sull'analisi tecnico-economica degli impianti per la produzione di biocarburanti, in cui vengono studiati diversi scenari insieme ad analisi di sensibilità per identificare lo scenario ottimale (studi comparativi). Ovviamente i costi di produzione dipendono da molteplici fattori come la scelta della biomassa lavorata, i processi che devono essere effettuati su questa, la posizione geografica e sul mercato, la quantità prodotta, le politiche commerciali e di sovvenzioni dei Paesi produttori e acquirenti, *etc.*.

Per queste analisi vengono utilizzati alcuni indicatori comuni come ad esempio il tempo di *payback* e l'ammortamento dell'impianto, i costi totali di produzione, il tasso di rendimento al netto delle imposte, il punto di pareggio, *etc.*.

In [118] vengono definite le seguenti grandezze fondamentali per la valutazione:

- Il tasso di rendimento al netto delle imposte , con cui ci si riferisce al valore dell'utile al netto delle imposte relativo all'investimento totale di capitale; indica quindi la redditività complessiva (spesso è propio la funzione obiettivo della valutazione economica).
- Il costo totale di produzione , comprende al suo interno sia i costi di produzione indiretti sia quelli diretti, i costi di produzione giornalieri li racchiudono infatti entrambi; ovviamente ad un aumento di questo costo corrisponde un aumento del valore di pareggio e quindi un aumento del prezzo di vendita del prodotto.
- Il valore di pareggio, è il prezzo che consente di pareggiare con le entrate l'esborso per la produzione.
- Il valore attuale netto , valore dell'utile, in seguito all'applicazione di tasse ed agevolazioni, sull'ammortamento annuale e la deduzione dall'investimento iniziale di capitale.

Alcune problematiche che vengono riscontrate in questo metodo di valutazione per la produzione di biocarburanti consistono nella non esistenza di impianti su grossa scala pre-esistenti (la valutazione economica per un impianto pilota può differire di molto rispetto al valore della produzione in ampia scala) come parametro di confronto e, da cui deriva una grande incertezza su questa valutazione (come sottolineato in [119]) serve valutare in modo attento ed accurato due variabili fondamentali quali:

- l'intera catena di produzione nei minimi dettagli;
- il bilancio energetico e di massa di tutta la filiera.

3.5. CONCLUSIONI 67

Un'ulteriore problematica di questo tipo di valutazione è di essere per lo più economica, senza considerare i benefici a livello ambientale e sociale che, come già discusso, costituiscono uno dei nuclei principali per lo sviluppo di tecnologie per la produzione di carburanti di derivazione non fossile.

Si riscontra l'utilizzo dell'analisi tecnico-economica nel caso di impianti pilota, come ad esempio nel progetto BioRobur [120], in cui questa tipologia di analisi permette di potere effettuare un confronto tra il costo dell'idrogeno prodotto dallo specifico impianto ed il costo massimo soglia imposto dalla Comunità Europea. In questo studio viene utilizzato un biogas da rifiuti solidi urbani (RSU) prodotto in biodigestori (con caratteristiche simili al gas naturale), per formare idrogeno (prevenendo la formazione di metano, che ha un $GWP_{100}=21$ e, quindi, con maggiore impatto serra), in alternativa al metodo tradizionale di produzione di idrogeno dello *steam reforming*. Dai dati emerge come risulti più conveniente produrre idrogeno dal carbone fossile che, però, risulta inadatto dal punto di vista ambientale. L'analisi tecnico-economica quindi, non tiene in considerazione le questioni ambientali; è utile per la valutazione economica degli impianti per nuove produzioni e tecnologie ma va affiancato ad altri strumenti che ne possano tenere conto.

3.5 Conclusioni

Come è emerso dalle sezioni precedenti, nonostante in letteratura siano presenti numerosi lavori che analizzano e comparano tra loro in modo critico il *Life Cycle Assesment* dei biocarburanti, i risultati che da questi ne derivano non conducono ad una visione convergente dei processi e delle scelte ottimali. Infatti, spesso i risultati sono anche molto discordanti tra loro. Infatti l'analisi LCA risulta essere uno strumento molto complesso che entra in tre differenti settori quali l'economia, l'ingegneria e la politica. Spesso si dimentica questo approccio complicato e viene percepito come uno strumento in grado di dare risposte definitive a domande complesse (come può essere quella dello studio dei biocarburanti) mentre i risultati che si ottengono sono in realtà dipendenti da più fattori quali l'obiettivo dello studio, le ipotesi adottate, la modellizzazione, il metodo e gli stumenti utilizzati e non risultano sempre banali da comunicare a chi si occupa delle politiche decisionali [32].

Ciò implica che il metodo dell'analisi di ciclo vita, pur rappresentando di per sè un approccio interessante rispetto ad i suoi obiettivi ed al suo fondamento teorico, non appare però un metodo efficace per definire un indicatore univocamente accettato o accettabile anche dagli economisti e dai *decision-makers*.

Come appare evidente dalla sintesi dei limiti del metodo LCA e dalle problematiche riscontrate per quanto riguarda l'analisi tecnico-economica della produzione di biocarburanti sviluppati in questo Capitolo, risulta necessaria l'introduzione di un indicatore più facilmente condivisibile da differenti tecnici quali economisti, ingegneri, *etc.*. La sua

costruzione si deve necessariamente fondare su una grandezza fisica che consenta sia di sviluppare un approccio di ottimizzazione ingegneristica sia di esprimere una visione condivisa economica dei processi considerati.

Nel capitolo seguente si inizierà a presentare proprio la strutturazione termodinamica di un nuovo possibile indicatore.

Capitolo 4

Analisi exergetica

4.1 Introduzione

Il metodo dell'analisi exergetica attraverso la conservazione della massa ed i principi della conservazione dell'energia e del secondo principio della termodinamica consente l'analisi, la progettazione ed il miglioramento dei sistemi (energetici e non). L'utilizzo dell'exergia costituisce uno strumento utile al raggiungimento di un uso più efficiente delle risorse energetiche. Inoltre permette di identificare dove, di che entità e di che tipologia siano le perdite del processo analizzato [93].

Attraverso l'analisi exergetica si riescono ad identificare correttamente le inefficienze del sistema. Non si può affermare lo stesso per quanto riguarda l'analisi energetica di primo principio che, invece, consente di individuare i soli trasferimenti di energia verso l'ambiente come inefficienze termodinamiche [121].

Originariamente l'analisi exergetica è stata introdotta per migliorare l'efficienza di macchine termiche e/o processi industriali ma si è rivelata un mezzo utile per affrontare anche gli effetti ambientali associati all'esaurimento delle risorse e alle emissioni di gas serra, in particolare quelli relativi alle fonti energetiche non rinnovabili [122].

L'analisi energetica costituisce il metodo classico per determinare in che modo venga utilizzata l'energia in un processo relativo al trasferimento o alla conversione dell'energia. Si basa sui bilanci energetici e, quindi, sul primo principio della termodinamica e valuta le efficienze energetiche (come ad esempio le perdite di calore). Non si riescono però a determinare le degradazioni che subiscono le diverse energie coinvolte nei processi o le risorse coinvolte, l'utilità o la qualità delle energie e dei flussi di massa che costituiscono le interazioni tra sistema ed ambiente. L'analisi exergetica, basandosi sia sul primo sia sul secondo principio, consente di sopperire alle limitazioni imposte da un'analisi di primo principio. Infatti, attraverso l'exergia, si riescono ad individuare chiaramente i siti dove avviene la degradazione della qualità dell'energia in un processo e non solo: si possono quantificare, ad esempio, la qualità del calore di un flusso perso verso

l'ambiente esterno ed identificare le efficienze realmente significative da un punto di vista dell'ottimizzazione dei processi e dei componenti che costituiscono il sistema, le cause e le vere entità delle perdite in termini exergetici.

Si riporta nella Tabella 4.1 un confronto tra l'analisi energetica e quella exergetica, riadattata da [123].

Tabella 4.1: Confronto tra l'analisi energetica e l'analisi exergetica

Analisi Energetica	Analisi Exergetica	
Non dipende dall'ambiente esterno ma solo dai flussi di materia ed energia coinvolti	Dipende dai flussi di materia ed energia coinvolti ma anche dall'ambiente esterno	
L'energia è conservata per tutti i processi, considera solo il primo principio	L'exergia è conservata solo per i processi reversibili, considera primo e secondo principio	
L'energia non è zero anche quando è in equilibrio con l'ambiente	L'exergia è nulla quando è in equilibrio con l'ambiente	
Solo quantitativa	Quantitativa e qualitativa	
L'energia non può essere né distrutta né prodotta: viene trasformata da una forma all'altra	In un processo reversibile l'exergia non può essere né distrutta né prodotta: in un processo reale può essere solo consumata (distrutta)	
L'energia compare in diverse forme (cinetica, potenziale, lavoro, calore) ed è misurata in queste forme	L'exergia compare in diverse forme (cinetica, potenziale, lavoro, exergia termica) ed è misurata come lavoro o come abilità di produrre lavoro	

E' necessario pianificare ed analizzare con attenzione il consumo di energia in tutti i settori data l'esauribilità ed i potenziali effetti collaterali di un utilizzo imprudente delle risorse energetiche, sia da un punto di vista economico-sociale, sia da un punto di vista ambientale. Proprio per queste motivazioni Dincer in [124] propone l'analisi exergetica come strumento di valutazione in quanto consente:

- di valutare l'impatto dell'utilizzo delle risorse energetiche sull'ambiente;
- di promuovere un utilizzo più efficiente di queste;
- di verificare i luoghi/componenti/processi in cui si hanno le maggiori perdite e ne consente una quantificazione;

- di valutare quanto miglioramento delle inefficienze possa implicare la riprogettazione di un sistema esistente;
- di distinguere la qualità delle risorse energetiche impiegate;
- di consentire uno sviluppo sostenibile, dovuto ad un apporto più sostenibile delle risorse energetiche stesse.

4.2 Dal Primo e Secondo Principio della Termodinamica alle Irreversibilità

Uno degli obiettivi principali dell'ingegneria termica è quello di riuscire ad utilizzare al meglio le risorse energetiche disponibili e la relazione termodinamica tra irreversibilità (*Entropy Generation*) e distruzione di lavoro disponibile (*Available Work*), seguendo la notazione introdotta da Adrian Bejan in [125].

Considerando un sistema aperto, con un ingresso ed una uscita, in contatto con un numero n di sorgenti termiche (termostati) a temperatura T_i , posto in un ambiente a temperatura T_0 e pressione p_0 , il Primo ed il Secondo Principio della Termodinamica possono essere scritti come [125]:

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{VC} = \sum_{i=0}^{n} \dot{Q}_{i} - \dot{W} + \sum_{in} \dot{m}_{in} \left(h_{in} + \frac{v_{in}^{2}}{2} + gz_{in} + e_{ch,in}\right) +
- \sum_{out} \dot{m}_{out} \left(h_{out} + \frac{v_{out}^{2}}{2} + gz_{out} + e_{ch,out}\right)$$
(4.1)

dove E è l'energia del sistema considerato, ed il primo membro rappresenta la variazione di energia nel tempo per il volume di controllo VC, \dot{W} è la potenza tecnica (considerata in tutte le sue forme: meccanica, chimica, elettrica, magnetica), \dot{Q} è la potenza termica scambiata, \dot{m} è la portata in massa, h è l'entalpia specifica, v la velocità del flusso, z è la quota, e_{ch} l'energia chimica specifica ed i pedici in e out si riferiscono rispettivamente all'ingresso ed all'uscita dal sistema.

Utilizzando la definizione di metalpia $h^{\circ} = h + \frac{v^2}{2} + gz$ e di energia totale specifica $e = h^{\circ} + e_{ch}$ si può riscrivere la Relazione (4.1) in modo più compatto come segue [125]:

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{VC} = \sum_{i=0}^{n} \dot{Q}_i - \dot{W} + \sum_{in} \dot{m}_{in} e_{in} - \sum_{out} \dot{m}_{out} e_{out}$$
(4.2)

Mentre, per quanto riguarda il Secondo Principio della Termodinamica, si può scrivere [125]:

$$\dot{S}_{gen} = \left(\frac{dS}{dt}\right)_{VC} - \sum_{i=0}^{n} \frac{\dot{Q}_i}{T_i} - \sum_{in} \dot{m}_{in} \ s_{in} + \sum_{out} \dot{m}_{out} \ s_{out} \ge 0$$
 (4.3)

dove $\dot{S}_{\rm gen}$ è il *rate* di generazione di entropia (generazione di entropia nel tempo), dS/dt la variazione di entropia nel tempo (accumulo di variazione di entropia all'interno del volume di controllo VC), \dot{Q}/T trasferimento di entropia nel tempo dovuto allo scambio termico, e le sommatorie il flusso di entropia netto dal volume di controllo dovuto al flusso di massa.

Ogni processo, interazione, ciclo, avvengono in un tempo specifico τ che può essere considerato il tempo di vita del fenomeno in analisi [126], si può, quindi, scrivere:

$$\Delta E = \int_0^{\tau} \frac{dE}{dt} dt = \sum_{i=0}^n Q_i - W + \sum_{in} \int_0^{\tau} \dot{m}_{in} \left(h_{in} + e_{k,in} + e_{p,in} + e_{ch,in} \right) dt + \\ - \sum_{out} \int_0^{\tau} \dot{m}_{out} \left(h_{out} + e_{k,out} + e_{p,out} + e_{ch,out} \right) dt$$
(4.4)

dove ΔE è la variazione dell'energia totale, Q_i il calore scambiato con la sorgente i-esima, W il lavoro scambiato complessivamente, \dot{m} la portata in massa, h l'entalpia specifica, e_k l'energia cinetica per unità di massa, e_p l'energia potenziale per unità di massa, e_{ch} l'energia chimica per unità di massa. Integrando, ora, il secondo principio nel tempo si ottiene:

$$\Delta S = \int_0^{\tau} \frac{dS}{dt} dt = \sum_{i=0}^n \frac{Q_i}{T_i} + \sum_{in} \int_0^{\tau} \dot{m}_{in} \, s_{in} \, dt + \\ - \sum_{out} \int_0^{\tau} \dot{m}_{out} \, s_{out} \, dt + S_{gen}$$
(4.5)

dove dS/dt è il *rate* della variazione di entropia, T_i la temperatura assoluta dell'*i*-esima riserva di temperatura, Q_i il calore scambiato con la riserva *i*-esima di temperatura, s l'entropia specifica, S_{gen} la variazione di entropia dovuta alle irreversibilità (generazione di entropia), i pedici in ed out rispettivamente ingresso ed uscita.

Mettendo a sistema le Equazioni (4.1), (4.3), moltiplicando il Secondo Principio per la temperatura assoluta dell'ambiente esterno T_0 e sottraendo dal Primo Principio si ottiene:

$$\dot{W} = -\frac{d}{dt} \left(E - T_0 S \right) + \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right) \dot{Q}_i + \sum_{in} \dot{m}_{in} \left(h_{in}^{\circ} + e_{ch,in} - T_0 \, s_{in} \right) +$$

$$- \sum_{out} \dot{m}_{out} \left(h_{out}^{\circ} + e_{ch,out} - T_0 \, s_{out} \right) - T_0 \, \dot{S}_{gen}$$

$$(4.6)$$

L'Equazione (4.6) integrata nel tempo può essere scritta come:

$$\int_{0}^{\tau} \frac{d}{dt} (E - T_{0} S) dt = -W + \sum_{i=0}^{n} \left(1 - \frac{T_{0}}{T_{i}} \right) Q_{i} - T_{0} S_{gen} +
+ \sum_{in} \int_{0}^{\tau} \dot{m}_{in} \left(h_{in} + e_{k,in} + e_{p,in} + e_{ch,in} - T_{0} s_{in} \right) dt +
- \sum_{out} \int_{0}^{\tau} \dot{m}_{out} \left(h_{out} + e_{k,out} + e_{p,out} + e_{ch,out} - T_{0} s_{out} \right) dt$$
(4.7)

che può essere riscritta in modo più compatto ricordando che l'energia per unità di massa $e = h + e_k + e_p + e_{ch} = h^{\circ} + e_{ch}$, W il lavoro sviluppato da ogni processo, p_0 la pressione dell'ambiente esterno, V il volume del sistema, si ottiene:

$$W = \sum_{in} \int_{0}^{\tau} \dot{m}_{in} (e_{in} - T_0 s_{in}) dt - T_0 S_{gen} - \Delta \left(E + p_0 V - T_0 S \right) +$$

$$- \sum_{out} \int_{0}^{\tau} \dot{m}_{out} (e_{out} - T_0 s_{out}) dt + \sum_{i=0}^{n} \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right) Q_i$$

$$(4.8)$$

Considerando un processo reversibile, si ha $\dot{S}_{gen}=0$ e dalla Equazione (4.6) e può essere trovata la potenza massima sviluppata dal processo \dot{W}_{rev} ottenendo:

$$\dot{W}_{\text{rev}} = -\frac{d}{dt} \left(E - T_0 S \right) + \sum_{i=1}^{n} \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right) \dot{Q}_i + \sum_{in} \dot{m}_{in} \left(h_{in}^{\circ} - T_0 s_{in} \right) +$$

$$- \sum_{cut} \dot{m}_{out} \left(h_{out}^{\circ} - T_0 s_{out} \right)$$
(4.9)

Integrata nel tempo, in condizioni di completa reversibilità $S_{gen}=0$, l'Equazione (4.8) si può scrivere come:

$$W_{\text{rev}} = \sum_{in} \int_{0}^{\tau} \dot{m}_{in} (e_{in} - T_0 s_{in}) - \Delta \left(E + p_0 V - T_0 S \right) +$$

$$- \sum_{out} \int_{0}^{\tau} \dot{m}_{out} (e_{out} - T_0 s_{out}) dt + \sum_{i=0}^{n} \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right) Q_i$$
(4.10)

L'Equazione (4.6) può essere riscritta brevemente come nelle equazioni (4.11) e (4.12) [127]:

$$\dot{W} = \dot{W}_{\text{rev}} - T_0 \, \dot{S}_{\text{gen}} \tag{4.11}$$

$$\dot{W}_{\text{rev}} - \dot{W} = T_0 \, \dot{S}_{\text{gen}} > 0$$
 (4.12)

Combinando il Primo ed il Secondo Principio per un sistema operante in modo irreversibile, si ottiene la relazione in cui è ben visibile come una quota parte di lavoro venga persa e risulti proporzionale alla generazione di entropia nel tempo.

Il lavoro perso a causa delle irreversibilità W_{λ} è detto lavoro disponibile perso (o semplicemente lavoro perso):

$$W_{\lambda} = W_{\text{rev}} - W \tag{4.13}$$

La potenza persa \dot{W}_{λ} è proporzionale alla generazione di entropia nel tempo, come si può vedere dalla Equazione(4.14), conosciuta come teorema di Gouy-Stodola [125]:

$$\dot{W}_{\lambda} = T_0 \, \dot{S}_{\text{gen}} \ge 0 \tag{4.14}$$

Si evidenzia la differenza sostanziale tra \dot{W} (od il suo limite $\dot{W}_{\rm rev}$) e \dot{W}_{λ} : il primo può assumere sia valori positivi sia negativi, il secondo può essere solo positivo nel caso di trasformazioni irreversibili $\dot{W}_{\rm rev} \geq \dot{W}$.

Mettendo a sistema l'Equazione (4.8) e l'Equazione (4.10), si può ottenere il significato fisico della generazione di entropia come mostrato in Equazione (4.15):

$$S_{gen} = \frac{W_{\text{rev}} - W}{T_0} = \frac{W_{\lambda}}{T_0} \tag{4.15}$$

dove W_{λ} è il lavoro perso a causa degli attriti, viscosità e qualsiasi altra fonte di irreversibilità e dissipazioni ed S_{gen} è la generazione di entropia causata da queste fonti di irreversibilità.

Attraverso la Equazione (4.15) si può interpretare la generazione di entropia da un punto di vista meccanico, che è calcolabile attraverso la Equazione (4.8).

4.3 Exergia

L'introduzione del termine exergia si deve a Rant [128] anche se il concetto di per sè può essere attribuito a Gibbs con la sua definizione di energia disponibile [129].

Alla base del concetto di exergia c'è l'esigenza di avere una grandezza che consenta un confronto oggettivo tra forme diverse di energia e quella di considerare il ruolo fondamentale dell'ambiente esterno sulle trasformazioni termodinamiche [130].

L'exergia di un sistema termodinamico rappresenta il massimo lavoro utile (lavoro all'albero, etc.) teorico ottenibile quando il sistema viene portato in equilibrio termodinamico con l'ambiente esterno con il quale interagisce. L'exergia totale può essere suddivisa in [131]:

 exergia fisica dovuta alla variazione di temperatura e pressione del sistema rispetto a quella dell'ambiente esterno; l'exergia fisica può essere quindi suddivisa ulteriormente in: 4.3. EXERGIA 75

- exergia termica: in relazione alle variazioni di temperatura, si calcola partendo da un generico stato di temperatura T e di pressione p considerando una trasformazione isobara alla pressione p, fino ad arrivare alla temperatura dell'ambiente T_0 ;

- exergia meccanica: in relazione alle variazioni di pressione, si calcola considerando una trasformazione isoterma alla temperatura T_0 , fino ad arrivare alla pressione dell'ambiente p_0 ;
- exergia chimica dovuta alla variazione della composizione chimica del sistema rispetto a quella dell'ambiente esternol'exergia chimica può essere suddivisa ulteriormente in:
 - exergia reattiva: associata alle reazioni chimiche;
 - exergia non reattiva: associata ad un processo non reattivo, come ad esempio una espansione, un miscelamento, etc;
- exergia cinetica dovuta alla velocità relativa del sistema rispetto a quella dell'ambiente esterno;
- exergia potenziale dovuta alla quota relativa misurata tra il sistema e l'ambiente esterno;

L'exergia può essere conservata solo quando tutti i processi coinvolti tra il sistema e il suo ambiente sono reversibili, in tutti gli altri casi una certa quantità di exergia viene distrutta (processi irreversibili). Quindi, nei processi tutte le imperfezioni (perdite di energia, degradazione della qualità dell'energia o utilità) possono essere quantificate attraverso questa grandezza, come ad esempio perdita di lavoro all'albero o perdita di potenzialità nel produrre lavoro.

Come per l'energia, l'exergia può essere trasferita o trasportata attraverso i confini del volume di controllo considerato. Per ogni flusso energetico attraverso la superficie di controllo esiste un corrispondente flusso exergetico. L'analisi exergetica prende in considerazione le diverse forme e quantità di energia come ad esempio calore e lavoro: nel caso del lavoro all'albero il flusso exergetico è pari al lavoro all'albero stesso mentre per il caso del calore è funzione della temperatura alla quale avviene, in relazione alla temperatura dell'ambiente esterno [93].

L'exergia è il massimo lavoro utile ottenibile da un sistema di conversione energetica quando viene portato all'equilibrio termodinamico con il suo ambiente esterno; in alternativa si può definire come il minimo lavoro che teoricamente dovrebbe essere richiesto per formare una quantità di materia da sostanze presenti nell'ambiente termodinamico e per portare questa materia ad uno stato specifico. Quindi l'exergia costituisce una misura della deviazione dello stato del sistema dallo stato del suo ambiente esterno.

L'ambiente termodinamico, detto anche ambiente di riferimento, indicato con il pedice 0, è di fondamentale importanza; si tratta di un ampio sistema, in equilibrio termodinamico, ad una certa temperatura T_0 ed una certa pressione p_0 , con una determinata composizione chimica, che rimangono costanti durante i processi che lo coinvolgono. L'ambiente termodinamico è privo di irreversibilità e la sua exergia è pari a zero. Ovviamente l'ambiente modellizzato non è identico all'ambiente esterno fisico (da considerare per le analisi di carattere ambientale) ma, deve avere caratteristiche più vicine possibili a questo. In molti casi, però, l'arbitrarietà della scelta è stata considerata una difficoltà, quindi in letteratura, a volte, viene considerato un "ambiente standard".

L'exergia è, quindi, una misura dell'abilità di un sistema di causare cambiamenti dovuta al suo non completo equilibrio stabile rispetto all'ambiente di riferimento. Si può evincere che [132]:

- 1. L'exergia di un sistema in completo equilibrio con il suo ambiente è nulla;
- 2. L'exergia non segue legge di conservazione alcuna;
- 3. Un sistema ha un'exergia proporzionale al livello di disequilibrio con il suo ambiente;
- 4. Qualsiasi perdita di qualità dell'energia porta ad un consumo di exergia.

L'exergia totale, in assenza di effetti di tensioni superficiali, effetti di campi magnetici ed elettrici può essere scritta come nella (4.16):

$$Ex_{\rm sis} = Ex_{\rm sis}^{\rm ph} + Ex^{\rm ch} + Ex^{\rm cin} + Ex^{\rm pot} = m \left[ex_{\rm sis}^{\rm ph} + ex^{\rm ch} + ex^{\rm cin} + ex^{\rm pot} \right]$$
(4.16)

Dove Ex è l'exergia, m la massa del sistema considerato ed ex l'exergia specifica.

Relativamente al j-esimo flusso di materia il flusso di exergia fisico $\dot{E}x_j^{\rm ph}$ si può scrivere, dalla :

$$\dot{E}x_{j}^{\text{ph}} = \dot{m} e x_{\text{sis}}^{\text{ph}} = \dot{m} [(h_{j} - h_{0}) - T_{0} (s_{j} - s_{0})]$$
 (4.17)

Dove \dot{m} è la portata in massa, ex, h ed s rispettivamente exergia, entalpia ed entropia specifiche. L'exergia fisica può essere suddivisa ulteriormente in una componente termica ed una meccanica:

$$e_j^{\text{ph}} = [(h_j - h_{j,X}) - T_0 (s_j - s_{j,X})]_{p=\text{cost}} + + [(h_j - h_{j,0}) - T_0 (s_j - s_{j,0})]_{T_0 = \text{cost}}$$
(4.18)

Lo stato X è definito alla pressione operativa p ed alla temperatura dell'ambiente esterno T_0 .

4.3. EXERGIA 77

Per quanto riguarda l'exergia chimica, questa rappresenta il massimo lavoro utile ottenibile dal sistema, considerato alla temperatura T_0 e la pressione p_0 , portato in equilibrio con l'ambiente. Quindi risulta indispensabile per calcolare l'exergia chimica conoscere, non solo la temperatura e la pressione ma anche la composizione dell'ambiente. Come già specificato, l'ambiente fisico reale non si trova in equilibrio, quindi è necessario modellizzare un ambiente di riferimento. Di solito si utilizzano valori standard di exergia chimica tabulati per sostanze in un ambiente in condizioni standard ($T_{\rm rif}$ =298.15 K, $p_{\rm rif}=1.013\times10^5$ Pa). L'exergia chimica di una miscela di N gas ideali può essere scritta come:

$$\bar{e}_{\text{mix, id}}^{\text{ch}} = \sum_{k=1}^{N} x_k \bar{e}_k^{\text{ch}} + \bar{R} T_0 \sum_{k=1}^{N} x_k \ln(x_k)$$
 (4.19)

Dove con \bar{e}_k^{ch} si indica l'exergia chimica molare della kesima sostanza ed x_k la frazione molare della kesima sostanza nel sistema alla temperatura T_0 .

Per le soluzioni liquide, l'exergia chimica si può scrivere attraverso l'utilizzo di coefficienti di attività γ_k :

$$\bar{e}_{\text{soluz}}^{\text{ch}} = \sum_{k=1}^{N} x_k \bar{e}_k^{\text{ch}} + \bar{R} T_0 \sum_{k=1}^{N} x_k \ln(\gamma_k x_k)$$
 (4.20)

L'exergia chimica standard delle sostanze non presenti in ambiente può essere calcolata considerando una reazione reversibile della sostanza in analisi con altre sostanze di cui siano conosciute le exergie chimiche standard.

La variazion dallo stato 1 allo stato 2 di exergia totale per un sistema chiuso $\Delta Ex = Ex_2 - Ex_1$.

$$\Delta Ex = Ex_{Q_{1,2}} + Ex_{W_{1,2}} - Ex_{D} \tag{4.21}$$

Dove l'exergia $Ex_{Q_{1,2}}$ è quella associata con il trasferimento di calore $Q_{1,2}$, mentre l'exergia $Ex_{W_{1,2}}$ è quella associata al trasferimento di energia dovuto al lavoro $W_{1,2}$. Una parte dell'exergia fornita ad un reale sistema di conversione dell'energia è distrutta dalle irreversibilità interne al sistema; quindi l'exergia non si conserva nei processi reali. L'exergia distrutta del k-esimo componente si può scrivere come:

$$Ex_{D,k} = T_0 S_{\text{gen},k} = T_0 m_k s_{\text{gen},k}$$
 (4.22)

Le irreversibilità sono sia interne al sistema sia dovute agli scambi con l'ambiente esterno.

In condizioni stazionarie il bilancio exergetico per il k-esimo componente può essere scritto come:

$$\dot{E}x_{\text{fuel},k} = \dot{E}x_{P,k} + \dot{E}x_{D,k} \tag{4.23}$$

in cui $Ex_{P,k}$ è l'exergia prodotta nel tempo e $Ex_{fuel,k}$ quella del carburante (ovvero la risorsa exergetica spesa nel k-esimo componente per generare il prodotto).

4.3.1 Efficienze energetica ed exergetica

Nel 1824, Sadi Carnot introduce il concetto di motore ideale operante in un ciclo reversibile senza dissipazioni: il motore converte tutto il calore fornito in lavoro, senza irreversibilità. Carnot dimostrò che [133]:

- 1. I motori ideali operanti tra le stesse due riserve di calore alle temperature T_1 e T_2 , dove $T_1 > T_2$, hanno lo stesso rendimento ideale $\eta_C = 1 T_2/T_1$ (ricordando che il rendimento di una macchina termica sia definito come il rapporto tra lavoro utile che la macchina realizza ed il calore fornito al sistema);
- 2. Qualsiasi altro motore operante tra le stesse due temperature avrà un rendimento η che sarà sempre $\eta < \eta_C$.

Quindi esiste un limite superiore per qualsiasi conversione del calore in lavoro.

Per quantificare le irreversibilità dei processi reali (dissipativi) Clausius introduce il concetto di entropia; nel 1889 Gouy e nel 1905 Stodola provano (indipendentemente) che l'exergia persa è proporzionale alla generazione di entropia.

L'efficienza exergetica si basa sul secondo principio della termodinamica, come le altre efficienze serve per valutare le *performances* dei processi che coinvolgono il sistema in analisi.

Considerando un volume di controllo in stato stazionario si possono scrivere l'energia E e l'exergia Ex in ingresso (pedice in), rispettivamente nella (4.24) e nella (4.25):

$$E_{\rm in} = E_{\rm out, \, prodotto} + E_{\lambda} \tag{4.24}$$

$$Ex_{\rm in} = Ex_{\rm out, prodotto} + Ex_{\lambda} + Ex_{\rm distrutta}$$
 (4.25)

dove il termine prodotto si riferisce all'effetto utile (lavoro all'albero, calore o altri flussi), nell' Equazione (4.25) vengono identifcate le perdite che hanno diversa natura: il primo termine di perdita si riferisce alla cessione all'ambiente mentre il secondo alle irreversibilità interne.

4.4 Generazione di Entropia ed Exergia

Come visto nel primo paragrafo, attraverso la Equazione (4.15) è possibile interpretare la generazione di entropia da un punto di vista meccanico, calcolabile attraverso la Equazione (4.8).

Introducendo l'exergia si possono scrivere le equazioni dei flussi exergetici come segue:

1. Il flusso exergetico dovuto al flusso di massa J_{ex} :

$$J_{ex} = \int_0^{\tau} \dot{m} \left(e - T_0 \, s \right) dt \tag{4.26}$$

2. Il trasferimento di exergia dovuto allo scambio termico Ex_Q :

$$Ex_Q = \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right)Q_i \tag{4.27}$$

3. L'accumulo di exergia non di flusso *B*:

$$B = (E + p_0 V - T_0 S) (4.28)$$

4. L'exergia chimica Ex_{ch} :

$$Ex_{ch} = \sum_{j} n_j \ (\mu_j - \mu_{j,0}) \tag{4.29}$$

dove n_j numero di moli della sostanza j-esima e μ_j potenziale chimico della sostanza j-esima

Introducendo le relazioni precedenti nella Equazione (4.8) e nella Equazione (4.10) si ottengono rispettivamente la Equazione (4.30) e la Equazione (4.31):

$$W_t = \sum_{i} J_{ex,i} + \sum_{j} Ex_{Q_j} - T_0 S_{gen} - \Delta B$$
 (4.30)

$$W_{t,\text{rev}} = \sum_{i} J_{ex,i} + \sum_{j} Ex_{Q_j} - \Delta B \tag{4.31}$$

Da quanto emerge dalle relazioni ottenute il lavoro può essere espresso in termini di flussi exergetici ed exergia, il lavoro perso per le irreversibilità può essere considerato come l'exergia persa dal sistema, detta indisponibilità (unavailability) del sistema A_{λ} , la generazione d'entropia esprime l'indisponibilità del sistema in relazione alla temperatura dell'ambiente esterno T_0 , riscrivendo l'Equazione (4.15) che riporta nuovamente al teorema di Gouy-Stodola:

$$S_{gen} = \frac{W_{t,rev} - W_t}{T_0} = \frac{W_{\lambda}}{T_0} = \frac{A_{\lambda}}{T_0} = \frac{1}{T_0} \left(Ex_{in} - Ex_{out} - W_t \right)$$
 (4.32)

Infine si può scrivere la generazione di entropia come nella Equazione (4.33):

$$T_{0}S_{gen} = \sum_{i} \int_{0}^{\tau} \dot{m}_{i} \left(h_{i} + e_{k,i} + e_{p,i} + e_{ch,i} \right) dt + \sum_{\ell} \int_{0}^{\tau} \dot{n}_{\ell} \nu_{\ell} \left(g_{\ell}^{\oplus} - ex_{ch,\ell}^{\oplus} \right) dt +$$

$$- \sum_{j} \left(1 - \frac{T_{0}}{T} \right) Q_{j} - W_{t} - \int_{0}^{\tau} \frac{d}{dt} \left(E - T_{0}S \right) dt$$

$$(4.33)$$

dove g è la funzione di Gibbs specifica molare della reazione considerata, \dot{n} il flusso molare, ex_{ch} l'exergia chimica $ex_{ch} = \sum_k^N \nu_k \big(g_k^\oplus - ex_{ch,k}^\oplus\big)$ dove \oplus rappresenta le condizioni standard e ν il coefficiente stechiometrico associato nella reazione chimica.

La generazione di entropia è per definizione una quantità sempre positiva nei processi irreversibile e, al più nulla nei processi reversibili, per cui si può scrivere (4.34) da cui si può vedere come la variazione dell'accumulo dell'exergia non di flusso, risulta sempre dovuta ai flussi in massa, chimici, dalle reazioni, dal trasferimento di exergia dovuti agli scambi termici e dalla conversione dell'energia in lavoro [126]:

$$\int_{0}^{\tau} \frac{d}{dt} (E - T_{0} S) dt \ge \sum_{in} \int_{0}^{\tau} \dot{m}_{in} \left(h_{in} + e_{k,in} + e_{p,in} + e_{ch,in} - T_{0} s_{in} \right) dt + \\
- \sum_{out} \int_{0}^{\tau} \dot{m}_{out} \left(h_{out} + e_{k,out} + e_{p,out} + e_{ch,out} - T_{0} s_{out} \right) dt + \\
+ \sum_{\ell} \int_{0}^{\tau} \dot{n}_{\ell} \nu_{\ell} \left(g_{\ell}^{\oplus} - e x_{ch,\ell}^{\oplus} \right) dt - \sum_{j} \left(1 - \frac{T_{0}}{T} \right) Q_{j} - W_{t} \tag{4.34}$$

4.5 Exergoeconomia

L'exergoeconomia è quel settore dell'ingegneria, all'interno della termoeconomia che correla valutazioni termodinamiche basate sull'analisi exergetica con principi economici; l'obiettivo è quello di fornire informazioni utili alla progettazione e sul costo effettivo del sistema in analisi, non ottenibili da valutazioni di primo e secondo principio (energetiche ed exergetiche) ed economiche separate [131].

La termoeconomia, attraverso la combinazione applicata di termodinamica ed economia consente di giungere a risultati che le due analisi separatamente non riescono a fornire; ciò è reso possibile dall'utilizzo del Secondo Principio della termodinamica ed exergia. Quest'ultima è alla base dell'allocazione dei costi economici tra risorse e prodotti coinvolti nei processi industriali e della valutazione economica delle irreversibilità termodinamiche [134].

Se da un processo viene ricavato un unico prodotto, il suo costo di produzione sarà dato dalla somma dei costi complessivi (bilancio di costi), mentre nel caso di una produzione combinata di più prodotti si devono distribuire i costi tra tutti i prodotti generati; la grandezza che consente una distribuzione corretta tra questi è l'exergia. In un sistema cogenerativo (produzione di potenza e calore) calcolare i costi proporzionali alle energie di potenza meccanica e termica prodotte non ha senso, è necessario attribuirle alle loro exergie che ne rispecchiano il loro effetto utile. Se si prendesse come riferimento l'energia si attribuirebbero dei costi eccessivamente elevati alla potenza termica e si sottostimerebbero quelli della potenza meccanica.

La termoeconomia, quindi si propone come obiettivi [134]:

- il calcolo dei costi di tutti i flussi del processo in analisi;
- l'analisi dei costi dei processi di formazione e dei flussi all'interno del processo;
- la valutazione dei costi della distruzione di exergia e delle perdite che avvengono nel processo;
- l'ottimizzazione della performance di ogni componente dell'impianto e del sistema nel suo complesso

Il termine exergoeconomia è stato coniato nel 1984 da G. Tsatsaronis per differenziare il suo approccio dalla termoeconomia, termine più generale che indica qualsiasi combinazione tra analisi termodinamiche ed economiche. La grandezza fondamentale dell'analisi exergoeconomica è l'exergia [121], considerata dall'autore come unico modo razionale di attribuire costi monetari alle interazioni del sistema con il suo ambiente esterno e alle cause di inefficienze termodinamiche all'interno del sistema stesso. Questo approccio prende anche il nome di *exergy costing*. Quindi, nel caso in cui non sia applicato il costo exergetico, sarebbe preferibile utilizzare il termine termoeconomia. L'exergoeconomia si compone di un'analisi exergetica, un'analisi economica ed una valutazione exergoeconomica.

Per potere valutare come migliorare un sistema dal punto di vista termodinamico, exergetico, economico ed ambientale è necessario identificare:

- le inefficienze termodinamiche ed i processi che le causano;
- i costi associati a queste inefficienze ed a tutti gli accessori;
- le possibili modifiche per migliorare le efficienze ed i costi effettivi associati a queste e per ridurre l'impatto abientale del sistema in analisi.

4.6 Irreversibilità per un sistema vivente

I processi irreversibili rappresentano uno degli argomenti principali di studio nell'analisi termodinamica del comportamento dei sistemi aperti, fondamentali per la progettazione, lo sviluppo e l'ottimizzazione dei processi e dei componenti che li costituiscono [126, 135]. Come precedentemente discusso lo studio delle irreversibilità è molto utile poiché consente di esprimere le dissipazioni utilizzando la generazione di entropia, rendendo così computabile la disequazione dell'enunciato del Secondo Principio della Termodinamica per mezzo di equazioni di bilancio entropico [136, 137].

Risulta, quindi, possibile utilizzare l'exergia per la progettazione per ottenere la maggiore efficienza al minimo costo con la tecnologia a disposizione, a seconda delle

condizioni economiche e legali ma anche considerando le conseguenze etiche, ecologiche e sociali. Infatti [126]:

- 1. E' possibile valutare l'impatto dell'utilizzo della risorsa energetica sull'ambiente;
- 2. E' possibile stimare un utilizzo delle risorse energetiche più efficiente e valutare le inefficienze e le perdite energetiche identificandole e quantificandole;
- 3. E' possibile valutare se si possano realizzare processi più efficienti riducendo le inefficienze con la tecnologia a disposizione.

I bilanci dinamici delle interazioni tra i sistemi ed il loro ambiente sono le cause di qualsiasi effetto in Natura per cui lo scambio di energia è la forza motrice dei comportamenti dei sistemi naturali e la loro evoluzione nel tempo è guidata dalla diminuzione della loro energia libera nel minor tempo possibile [127, 138–148].

Per un sistema aperto, qualsiasi variazione in termini energetici può essere espressa attraverso:

- 1. Flussi di materia che attraversano la superficie di controllo determinando variazioni di energia interna, cinetica, chimica, potenziale, etc.;
- 2. Scambi di calore;
- 3. Lavoro eseguito da o sul sistema;

e, quindi, qualsiasi processo, interazione, ciclo avvenga in un tempo definito τ , considerato il suo tempo-vita ed in qualsiasi processo od interazione durante questo tempo, la variazione di energia ΔE può essere scritta attraverso il Primo Principio della Termodinamica per i Sistemi Aperti:

$$\Delta E = \sum_{i} Q_{i} - W + \sum_{j} \int_{0}^{\tau} \dot{m}_{i} (h_{j} + e_{k,j} + e_{p,j} + e_{ch,j}) dt$$
 (4.35)

dove Q è il calore scambiato [kJ], W il lavoro compiuto [kJ], \dot{m} la portata in massa [kg s⁻¹], h l'entalpia specifica [kJ kg⁻¹], ed e l'energia specifica [kJ kg⁻¹]; i pedici k, p e ch indicano rispettivamente cinetica, potenziale e chimica mentre i e j sono relativi agli scambi di calore e di massa.

La variazione di energia porta ad una conseguente variazione di entropia ΔS [kJ K⁻¹], esprimibile attraverso il Secondo Principio della Termodinamica:

$$\Delta S = \sum_{i} \frac{Q_i}{T_i} + \sum_{j} \int_0^{\tau} \dot{m}_i s_i dt + S_g \tag{4.36}$$

dove T è la temperatura assoluta di ogni i-esima sorgente [K], s è l'entropia specifica [kJ kg $^{-1}$ K $^{-1}$], $S_g = W_{\lambda}/T_0$ [kJ K $^{-1}$] è la variazione di entropia dovuta alle irreversibilità (generazione di entropia) [127, 138–144] e W_{λ} è il lavoro perso [kJ].

Mettendo a sistema la Equazione (4.35) con la Equazione (4.36) si ottiene:

$$W_t = \Delta B + \sum_{\alpha} J_{ex,\alpha} + \sum_{\beta} Ex_{Q,\beta} - T_0 S_g \tag{4.37}$$

dove:

- W_t è il lavoro netto svolto durante il processo [kJ];
- $\Delta B = E + p_0 V T_0 S$ rappresenta l'accumulo di exergia non di flusso [kJ];
- $J_{ex} = \int_0^{\tau} \dot{m} (e T_0 s) dt$ è l'exergia di flusso dovuto al flusso di massa [kJ];
- $Ex_Q = Q(1 T_0/T)$ è il trasferimento di exergia associato allo scambio termico [kJ];

ed il pedice 0 si riferisce all'ambiente, mentre p è la pressione [Pa] e V il volume [m³]. Il lavoro perso W_{λ} può essere ottenuto come [127]:

$$W_{\lambda} = \frac{Ex_{in} - Ex_{out} - W}{T_0} \tag{4.38}$$

dove Ex rappresenta l'exergia [kJ] ed i pedici in e out rispettivamente entrante ed uscente. Per cui la relazione finale utile alle nostre analisi diventa:

$$T_{0}S_{g} = \sum_{j} \int_{0}^{\tau} \dot{m}_{i} \left(h_{j} + e_{k,j} + e_{p,j} + e_{ch,j} \right) dt + \sum_{\ell} \int_{0}^{\tau} \dot{n}_{\ell} \nu_{\ell} \left(g_{\ell}^{\oplus} - e x_{ch,\ell}^{\oplus} \right) dt +$$

$$- \sum_{i} \left(1 - \frac{T_{0}}{T} \right) Q - W_{t} - \int_{0}^{\tau} \frac{d}{dt} \left(E - T_{0} S \right) dt$$

$$(4.39)$$

dove g rappresenta il potenziale specifico di gibbs molare [kJ mol $^{-1}$], $ex_{ch} = y(\mu - \mu_0)_{T_0,p_0}$, y frazione molare, \dot{n} flusso molare, ν coefficiente stechiometrico, μ potenziale chimico e \oplus implica condizioni standard.

La vita può essere considerata come un processo integrato che interessa i sistemi viventi e il loro ambiente circostante, infatti esiste un continuo scambio di informazioni e, quindi di flussi sia nel tempo, sia nello spazio [149]. Questo conferisce ai sistemi viventi la caratteristica di sistemi aperti, poiché scambiano massa, energia, exergia con l'esterno [150], portando ad una variazione di entopia [151].

Dai risultati ottenuti nelle analisi dei sistemi viventi [149], si può comprendere come un sistema vivente possa esistere se e solo se:

- 1. esiste una conversione di una fonte exergetica in entropia;
- 2. il sistema vivente si trova in uno stato lontano dall'equilibrio termodinamico (sistema dissipativo di non-equilibrio);
- 3. è suddivisibile in sottosistemi, quindi risulta un processo organizzato, realizzato mediante la cooperazione dei sottosistemi.

I sistemi viventi, attraverso lo scambio di informazioni tra subunità (sottosistemi) sono in grado di svolgere i processi autopoietici per realizzare stati stazionari [149]. Le reazioni biochimiche che avvengono all'interno degli organismi viventi sono in grado di produrre o consumare metaboliti esterni e di mantenere le concentrazioni dei metaboliti interni a certi livelli [152]. Schrödinger [153] sottolinea come per i sistemi viventi sia necessario uno stato a bassa entropia. Per un sistema vivente è possibile affermare [149, 151]:

- 1. può essere studiato come un sistema aperto poiché scambia massa ed energia attraverso la sua superficie di controllo continuamente;
- 2. scambia continuamente informazioni con il suo ambiente esterno;
- 3. non risulta in equilibrio poiché presenta un elevato contenuto exergetico;
- 4. aumenta o mantiene la quantità di exergia poiché trasporta prodotti entropici che possono superare o uguagliare la produzione di entropia delle materie prime ingerite, fonti di energia libera che ne fanno diminuire l'entropia interna;
- 5. mantiene le sue basi strutturali per accumulare l'exergia acquisita, conservando così materia.

Esprimendo il principio della generazione di entropia per i sistemi viventi, si può affermare che [151]:

- 1. per un sistema aperto reale non lineare è necessario considerare una risposta non lineare:
- 2. ogni processo ha un tempo di vita proprio τ finito;
- 3. non è possibile sapere cosa accada istante per istante nell'intervallo $[0, \tau]$ ma si può avere accesso a tutte le informazioni su cosa avvenga in seguito al processo di durata τ ;
- 4. le equazioni di bilancio entropico rappresentano un bilancio dei flussi entropici ed energetici.

Il principio formulato da Gouy ed applicato da Stodola per la progettazione di sistemi reali (principio di Gouy-Stodola) risulta un passaggio fondamentale per l'analisi [154–156].

Un sistema in grado di assumere più configurazioni tenderà ad assumere (o tornare a) quella che massimizza il *rate* di dissipazione dei gradienti energetici che la promuovono [152]. L'entropia consente di quantificare l'evoluzione di un sistema verso stati sempre con maggiore probabilità mentre la generazione di entropia descrive le sue irreversibilità. Il principio di generazione di entropia per i sistemi viventi può essere riassunto come segue [154]:

- se un sistema vivente non cresce nello spazio ma evolve nel tempo, allora la sua generazione di entropia risulterà massima: il sistema varia la sua configurazione interna;
- se un sistema vivente evolve anche nello spazio la sua generzione di entropia può avere un minimo o un massimo locale a seconda che sia prevalente la coponente spaziale o temporale: avviene una variazione dei suoi parametri di controllo.

I sistemi viventi possono essere visti come reattori chimici in cui avvengono determinate reazioni chimiche prestabilite, con una precisa successione.; per valutare la generazione di entropia, all'origine delle irreversibilità si devono considerare [157]:

1. Il flusso termico dovuto al gradiente di temperatura che fornisce la componente:

$$S_{g,tf} = \int_0^{\tau_1} dt \int_V dV \, \mathbf{J}_q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T}\right) = -\int_0^{\tau_1} dt \int_V dV \, \frac{\mathbf{J}_q}{T^2} \cdot \nabla T \tag{4.40}$$

dove $S_{g,tf}$ è la componente di generazione di entropia dovuta al flusso termico [kJ K⁻¹], t il tempo [s], τ_1 è la durata del processo [s], V è il volume del sistema (vivente) [m³], \mathbf{J}_q è il flusso termico e T la temperatura [K]. Per esempio per una cellula, considerando $\mathbf{J}_q = v_{th} U$ (dove v_{th} è la velocità molecolare termica [m s⁻¹], U l'energia interna della cellula [kJ]) la generazione di entropia diventa [157]:

$$S_{g,tf} \approx \frac{U \, v_{th}}{T^2} \, \frac{\delta T}{L} \tag{4.41}$$

dove L rappresenta la lunghezza caratteristica della cellula stessa (diametro [m]). Per esempio per una cellula sana $\delta T=0$, quindi questa componente di generazione di entropia si annulla, mentre per una cellula cancerosa il suo valore massimo si raggiunge quando δT è di circa 0.4° C [158]; attraverso la (4.41) è possibile ottenere la massima variazione per la componente di generazione di entropia per effetti termici e, consente di ottenere informmazioni riguardo il diverso comportamento di cellule sane e cancerose.

2. La corrente diffusiva dovuta al gradiente di potenziale chimico fornisce la componente:

$$S_{g,dc} = -\int_0^{\tau_2} dt \int_V dV \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \nabla \left(\frac{\mu_i}{T}\right)$$
 (4.42)

dove τ_2 è la durata del processo diffusivo, μ_i il potenziale chimico dell'i-esima specie, $\mathbf{J}_i = \rho_i(\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_{CM})$ il flusso diffusivo dell'i-esimo componente, ρ_i la sua concentrazione all'interno del sistema vivente, \mathbf{v}_i la sua velocità e $\mathbf{v}_{CM} = \sum_i \rho_i \mathbf{v}_i/\rho$ la velocità del centro di massa del fluido presente all'interno della cellula, con ρ densità totale. Per una cellula si ha [159]: $\mathbf{J} \approx \bar{\rho} \, \bar{\mathbf{v}}_{th}$, dove $\bar{\rho}$ indica la concentrazione, $\nabla(\mu/T) \approx \bar{\mu}/L$, con $\bar{\mu}$ valore medio del potenziale chimico, per cui la sua componente di generazione di entropia si può scrivere come:

$$S_{g,dc} \approx \frac{\bar{\mu}\,\bar{\rho}\,v_{th}}{d_m}\,\frac{V_m}{T} \tag{4.43}$$

dove V_m e d_m corrispondono al volume ed allo spessore della membrana.

3. Il gradiente di velocità ed il relativo sforzo viscoso forniscono la componente di generazione di entropia seguente:

$$S_{g,vg} = -\int_0^{\tau_3} dt \int_V dV \sum_{ij} \frac{\partial_i v_j \Pi_{ji}}{T}$$
(4.44)

dove τ_3 è la durata del processo, Π_{ji} il tensore degli sforzi che per una cellula diventa:

$$S_{g,vg} \approx \frac{4\pi}{Td} \bar{\eta} \left(v_{CM} \bar{r} \right)^2 \tag{4.45}$$

con d_e spessore del citoplasma e \bar{r} raggio medio della cellula.

4. Il tasso di reazione dovuto all'affinità chimica fornisce la componente:

$$S_{g,cr} = \int_0^{\tau_4} dt \int_V dV \sum_n N_n \frac{\Delta G_n^0}{T}$$
 (4.46)

dove τ_4 è la durata del processo, N il numero n—esimo della reazione e ΔG^0 l'affinità, valutata come variazione della funzione standard di Gibbs; per una cellula i processi proteolitici e lipolitici, così come le reazioni cataboliche fanno aumentare la generazione di entropia, per cui nelle cellule cancerose la generazione di entropia risulta più elevata rispetto a quella delle cellule sane [160].

La somma delle componenti sopra descritte fornisce la generazione di entropia totale per un sistema vivente che, quindi, risulterà essere pari a:

$$S_g = S_{g,tf} + S_{g,dc} + S_{g,vg} + S_{g,cr} (4.47)$$

4.7 Cumulative Exergy Consumption (CExC)

Szargut nel 1987 propone un'estensione della teoria di Chapman dell'Energy cost [161] in cui introduce l'analisi exergetica denominandola Cumulative Exergy Consumption (CExC) [162, 163] in modo da potere determinare il consumo, in termini exergetici, di combustibili e degli altri vettori energetici in tutta la fase produttiva, dall'estrazione delle materie prime alla produzione dei prodotti finali, osservando come una analisi energetica non sia sufficiente poiché non considera la qualità dell'energia impiegata (derivante dal Secondo Principio della Termodinamica). In [162] inoltre vengono valutati e forniti i valori per l'exergia chimica di formazione standard di 49 elementi, utili per il calcolo exergetico delle materie prime utilizzate nei processi produttivi e viene proposto l'indicatore grado cumulativo di perfezione (CDP).

Quindi Szargut applica il concetto, già introdotto precedentemente da Prigogine, dell'informazione contenuta nell'exergia persa, fondamentale per l'ottimizzazione dei processi produttivi. L'indice CExC esprime la somma dei valori di exergia delle risorse naturali fornite al sistema in tutta la catena produttiva per unità del prodotto in analizzato. La CExC dei prodotti di ogni processo è pari alla somma di CExC dei semilavorati più l'eccesso di risorse naturali estratte dall'ambiente.

Viene fornito, così, una misura di tutte le risorse naturali, coincidente con il loro valore exergetico. Il consumo di risorse non naturali avviene durante tutto il processo produttivo, dall'estrazione alla fabbricazione finale ed il suo valore exergetico cumulato (CexC) può essere un buon indicatore per la misura dell'esaurimento delle risorse naturali non rinnovabili ($Ecological\ cost$), espresso in termini exergetici [164].

Per la maggior parte delle analisi exergetiche dei processi in letteratura, le exergie delle materie prime vengono calcolate attraverso il metodo proposto da Szargut *et al.*, quantomeno per il calcolo delle exergie chimiche standard. Ad esempio nel lavoro di Dewulf *et al.* [165] la *Cumulative Exergy Consumption* viene definita come fattore chiave per la valutazione dei diversi impatti sull'ambiente e calcolare il costo exergetico relativo a tre differenti tipologie di produzione di biocarburanti di prima generazione.

4.8 Extended Exergy Accounting Method (EEA)

Nel 1999 E. Sciubba ha introdotto un nuovo metodo per ottenere un formalismo unificato in cui vengono integrati sia il metodo exergetico sia quello termoeconomico, chiamato *Extended Exergy Accounting* (EEA), rilevante poiché permette di confrontare quantitativamente grandezze non energetiche come il lavoro e l'impatto ambientale (ed è proprio per questo che lo rende "esteso").

Questo nuovo approccio coinvolge la grandezza *Extended Exergy* che è la somma delle exergie fisiche, investite ed aggiunte di un flusso che viene utilizzata nel calcolo del bilancio exergetico [166]. In questo modo vengono aggiunti al bilancio exergetico dei

costi non energetici come ad esempio il lavoro o le spese per il risanamento ambientale, il loro valore è indifferentemente considerato come exergetico o monetario (si ha una equivalenza tra kJ kg⁻¹ e tra \$ kg⁻¹ e tra kJ kW⁻¹ e \$ kW⁻¹). E' un metodo utile alla progettazione ed all'ottimizzazione di prodotti e processi.

Il sistema di analisi dell'EEA permette di quantificare con una unica grandezza fisica (exergia) diverse quantità che, apparentemente, potrebbero sembrare non correlabili come materiali utilizzati, energia, lavoro e capitale e di dare una interpretazione del presunto impatto ambientale attraverso i "costi di bonifica" [167].

In questo contesto può essere evidenziato come un flusso in uscita per avere impatto zero sull'ambiente debba essere portato all'equilibrio con l'ambiente di riferimento prima di venire scaricato in ambiente e come la quantità minima di exergia per realizzare questo equilibrio attraverso trasformazioni ideali sia proporzionale all'exergia fisica del sistema. Quindi l'exergia fisica di un flusso di scarico risulta una misura del loro potenziale impatto ambientale.

Definito l'ambiente di riferimento, a cui è associato il pedice 0, il calcolo dell'exergia fisica riferita ad un certo stato 1 viene calcolata come [166]:

$$ex_1 = h_1 - h_0 - T_0(s_1 - s_0) + \sum_i (\mu_i c_i - \mu_0 c_0)$$
(4.48)

in cui ex exergia specifica fisica per unità di massa, h entalpia per unità di massa, T temperatura assoluta, s entropia specifica per unità di massa, μ potenziale chimico per unità di massa, c_i concentrazione relativa della specie i-esima.

Per un processo P l'efficienza di processo ε_P può essere calcolato come il rapporto del flusso exergetico in uscita e la sommatoria dei flussi in ingresso che hanno contribuito a generarlo [166]:

$$\varepsilon_P = \frac{\dot{E}x_{out}}{\sum \dot{E}x_{in}} \tag{4.49}$$

dove Ex_{out} è il flusso exergetico complessivo in uscita, Ex_{in} flusso exergetico in ingresso, entrambi espressi in termini di potenze.

Il costo exergetico specifico ($W_i n \ W_{out}^{-1}$) del flusso in uscita c_{ex} viene definito come la quantità in ingresso necessaria (utilizzata) per generare l'*output*, ovvero il reciproco dell'efficienza di processo ε_P :

$$c_{ex} = \varepsilon_P^{-1} = \frac{\sum \dot{E} x_{in}}{\dot{E} x_{out}} \tag{4.50}$$

Come precedemente sottolineato, la novità principale di questo approccio è quella di fornire ad ogni prodotto/processo una misura dell'exergia investita (*Invested Exergy*) pari alla somma delle variabili non energetiche utilizzate nella generazione del prodotto, in particlare vengono considerate la forza lavoro ed il capitale in termini exergetici, così come l'introduzione di un "costo ambientale".

Per quanto riguarda il flusso exergetico dovuto al lavoro, si considera un sistema in cui vengono inclusi all'interno sia il settore domestico, sia quello della produzione e si assume il flusso exergetico globale della forza lavoro Ex_L possa considerarsi come generato per intero all'interno del settore domestico dove il flusso in ingresso deve essere maggiore di Ex_L (l'efficienza di conversione all'interno del settore domestico non può essere pari al 100%) e che fluisca per intero all'interno del settore della produzione. Se quest'ultimo settore avesse un comportamento ideale (non realistico, deve avvenire una distruzione exergetica), il flusso netto di risorse in ingresso nel sistema (domestico unito alla produzione) deve essere maggiore del flusso exergetico netto in uscita. Nell'interazione società ed ambiente è questo il flusso che sostiene i lavoratori ed è l'equivalente del loro contributo exergetico [168].

Quindi, per il lavoro, si può calcolare la quota elemento di exergia di ogni parte componente la società $e_{L,\,\rm settore}$, come la risorsa exergetica media annuale nel settore considerato $Ex_{in,\,\rm settore}$ suddiviso per il numero di ore di questo $n_{h\,\rm lavoro,\, settore}$, misurata in J $h^{-1}yr^{-1}$:

$$e_{L, \text{ settore}} = \frac{Ex_{in, \text{ settore}}}{n_{h \text{ lavoro, settore}}}$$
 (4.51)

Capitolo 5

Indicatori, Energia e correlazioni con Sviluppo Sostenibile

Il periodo storico che stiamo vivendo rappresenta un importante crocevia nel quale le scelte che faremo influiranno in modo preponderante nello sviluppo, nella società e nella vita nei prossimi secoli.

Per ora il risultato della società contemporanea, sembra essere solo un continuo aumento della forbice esistente tra chi ha potere di acquisto e chi non ne ha ed un aumento del degrado ambientale, ecologico e socio-economico. Questo sistema di grandi disparità createsi sembra molto difficile da sovvertire.

L'inizio della crescita dell'impatto umano sull'ambiente è avvenuto specialmente quando l'Europa ha cominciato ad incrementare sempre maggiormente il suo sviluppo tecnologico e ha portato avanti le sue imprese coloniali. Dagli anni '50 c'è stato un *boom* nello sfruttamento con un relativo peggioramento delle condizioni ambientali a causa dello sviluppo tecnologico, industriale ed economico che hanno comportato anche [169]:

- La perdita del 65% del terreno arabile;
- La desertificazione del 15% delle terre emerse;
- L'introduzione di sostanze tossiche a lungo termine nell'ambiente;
- L'estinzione di alcune specie animali, che continua ad aumentare di anno in anno;
- Aumento continuo della temperatura media globale;
- Il buco nello strato protettivo dell'ozono.

Inoltre da un punto di vista economico-sociale, il 20% della popolazione mondiale detiene circa 200 volte più di quanto abbia il restante 80% [169]. Ciò implica, tra i diversi aspetti all'ordine del giorno nelle politiche Europee quotidiane, un continuo flusso

di persone in migrazione dalle regioni più povere a quelle più ricche. Sicuramente è necessario un nuovo approccio per affrontare i problemi legati alla sostenibilità.

Il termine sviluppo sostenibile è stato introdotto per la prima volta dal Rapporto Bundtland della Commissione Mondiale per l'Ambiente e lo Sviluppo nel 1992 [170, 171] ed è definito come: "sviluppo che incontra i bisogni del presente senza compromettere la possibilità delle generazioni future di andare verso i loro bisogni" [10].

Tutto ciò che concerne la sostenibilità è di natura interdisciplinare, quindi, da un punto di vista delle aziende sono stati sviluppati più approcci per quanto riguarda la Responsabilità Sociale d'impresa (*Corporate Social Responsibility*- CSR) al fine di fornire soluzioni per la sostenibilità in relazione al valore economico, agli aspetti sociali, all'industria e al livello tecnologico, all'impatto ambientale delle risorse di prodotti e servizi.

In questo contesto è stata introdotta l'analisi LCA, che pone le sue basi sull'utilizzo in maniera efficiente delle risorse in ogni fase del processo per la creazione di prodotti e servizi [172], analizzando la progettazione, la produzione, la distribuzione, l'utilizzo e il fine vita dei prodotti.

Questo approccio, però, deve essere messo in relazione con la CSR per considerarne la sostenibilità economica, ambientale e sociale che le dinamiche aziendali devono tenere in considerazione. I processi e la produzione sostenibili da un punto di vista ambientale devono altresì garantire un mantenimento del capitale dell'impresa e non penalizzarla dal punto di vista della concorrenza. Non deve però limitarsi alla sostenibilità ambientale e, quindi, quanto riguarda l'impatto ed il rischio dei processi e dei flussi che riguardano la produzione (risorse ed emissioni) ma anche una sostenibilità sociale, legata al contributo apportato per quanto concerne benessere sociale e benessere dei lavoratori.

Da quanto enunciato sopra si può comprendere come effettivamente il campo di ricerca sulla sostenibilità sia molto ampio e coinvolga più discipline come l'economia, l'ingegneria e le scienze sociali. Ognuna di queste discipline ha i suoi metodi ed approcci specifici per sviscerare il problema ma, per trovare una soluzione che le raggruppi tutte insieme si deve avere un metodo generale, un approccio unificato.

Per ottenere tale risultato si può pensare di introdurre un indicatore che faccia emergere sia le necessità economiche, sia l'ottimizzazione proveniente da un approccio ingegneristico e che riesca a considerare anche le implicazioni sociali.

L'ONU ha proposto gli Obiettivi di Sviluppo Sostenibile (*Sustainable Development Goals*- SDGs), con validità 2015-2030, insieme di obiettivi pensati, promossi e votati al fine di promuovere uno sviluppo sostenibile per il futuro internazionale, come anticipato nella Sezione 1.2.6. Gli SDGs presentano 167 *target* raggruppati in 17 obiettivi principali [173]:

- 1. Povertà zero: porre fine ad ogni povertà nel mondo;
- 2. Fame zero: porre fine alla fame, raggiungere la sicurezza alimentare, migliorare la nutrizione e promuovere un'agricoltura sostenibile;

- 3. Salute e benessere: assicurare la salute ed il benessere per tutti e per tutte le età;
- 4. Istruzione di qualità: fornire un'educazione di qualità, equa ed inclusiva, offrendo una opportunità di apprendimento per tutti;
- 5. Uguaglianza di genere: emancipazione;
- 6. Acqua pulita ed igiene: garantire a tutti la disponibilità e la gestione sostenibile di acqua e servizi igienico-sanitari;
- 7. Energia pulita ed accessibile: assicurare la disponibilità di servizi energetici accessibili, affidabili, sostenibili e moderni per tutti;
- 8. Lavoro dignitoso e crescita economica: promuovere una crescita economica inclusiva, sostenuta e sostenibile, un'occupazione piena e produttiva e un lavoro dignitoso per tutti;
- 9. Industria, Innovazione ed Infrastrutture: costruire infrastrutture solide, promuovere l'industrializzazione inclusiva e sostenibile e favorire l'innovazione:
- 10. Riduzione delle disuguaglianze: ridurre le disuguaglianze all'interno e tra i Paesi;
- 11. Città e comunità sostenibili: creare città sostenibili e insediamenti umani che siano inclusivi, sicuri e solidi;
- 12. Consumo e produzione responsabili: garantire modelli di consumo e produzione sostenibili;
- 13. Agire per il clima: adottare misure urgenti per combattere il cambiamento climatico e le sue conseguenze;
- 14. La vita sott'acqua: conservare e utilizzare in modo sostenibile gli oceani, i mari e le risorse marine per uno sviluppo sostenibile;
- 15. La vita sulla Terra: proteggere, ristabilire e promuovere l'utilizzo sostenibile degli ecosistemi terrestri, gestire le foreste in modo sostenibile, combattere la desertificazione, bloccare e invertire il degrado del suolo e arrestare la perdita di biodiversità;
- 16. Pace, giustizia ed Istituzioni forti;
- 17. Partnership per il raggiungimento degli obiettivi: rafforzare le modalità di attuazione e rilanciare il partenariato globale per lo sviluppo sostenibile.

A questi 17 obiettivi ambiziosi, divisibili nei 167 *target* sono stati affiancati una serie di 330 indicatori che, però, sono stati messi in discussione dal punto di vista della qualità dell'informazione che forniscono [174] nonostante abbiano implicato un lavoro tecnico molto grande e faticoso. Per come presentati e sviluppati gli obiettivi principali SDG delineano una linea guida per il quadro politico a livello mondiale che, però risulta molto ambiguo con alcuni degli indicatori proposti con dubbie basi solide dal punto di vista scientifico [174].

Nel 1990 l'organizzazione intergovernativa di Paesi Sviluppati OECD (*Organisation for Economic Co-operation and Development*, in Italia nota come OCSE - Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico), si è proposta di utilizzare come mezzo di monitoraggio (ma allo stesso tempo anche di divulgazione) gli indicatori. All'inizio, infatti, era essenziale disporre di uno strumento che aiutasse ad avere una stima statistica delle situazioni di singole realtà che potessero essere di aiuto per le scelte future e nel redarre i nuovi programmi e le nuove strategie da adottare.

Questa Organizzazione Internazionale, infatti, ha come scopo quello della collaborazione tra i trenta Stati membri per affrontare le nuove sfide mondiali per quanto riguarda le tematiche economiche, sociali ed ambientali che comporta la globalizzazione: i diversi governi cercano di trovare soluzioni alle problematiche comuni, identificare nuove pratiche utili a livello globale di vario genere. Inoltre si occupa della diffusione delle statistiche e della ricerca condotta all'interno dell'Organizzazione stessa su questioni economiche, politiche, sociali ed ambientali, così come le convenzioni, le linee guida adottate e gli standard concordati dai suoi membri.

L'OECD propone e considera la seguente definizione di indicatore: "parametro, o valore derivato da parametri, che fornisce informazioni su un dato fenomeno".

Il grande vantaggio che introducono gli indicatori è quello di riuscire ad illustrare sinteticamente ed il più possibile i fenomeni coinvolti nello studio. Gli indicatori vengono infatti costruiti *ad hôc*, per scopi ben definiti.

I principali obiettivi di un indicatore sono [10, 175]:

- ridurre il numero di parametri richiesti per fornire un'informazione;
- comprendere al loro interno aspetti e/o problemi del fenomeno analizzato che non hanno una immediata lettura:
- includere informazioni nei campi dell'ingegneria e delle scienze sociali che possono aiutare a livello decisionale per raggiungere gli obiettivi della sostenibilità;
- evidenziare i rischi di una determinata azione per evitare battute d'arresto economiche, problemi sociali o ambientali;
- semplificare i processi comunicativi dell'informazione.

Anche se nell'utilizzo comune i termini indice ed indicatore vengono utilizzati indistintamente, esiste una importante differenza tra i due: l'indicatore esprime un valore relativo ad una data caratteristica mentre il termine indice corrisponde ad un insieme di più indicatori che messi in relazione tra loro in forma differente forniscono un parametro semplificato, di più facile comprensione.

In letteratura sono già presenti molti indicatori per la sostenibilità [175, 176], in cui vengono riassunti molti indicatori ambientali, suddivisi per macro-tematiche. Soltanto in [176] sono presenti centinaia di indicatori, ognuno dei quali atto a monitorare un aspetto, dalla *Carbon Footprint* all'utilizzo dei terreni.

Per un approccio efficace, quindi, è necessario un sottoinsieme di indicatori che soddisfi i tre criteri fondamentali sottolineati dall'ONU [175]:

- 1. Devono riguardare aspetti rilevanti per lo sviluppo sostenibile in un maggior numero di Paesi possibile;
- 2. Devono fornire informazioni critiche per potere indirizzare in maniera corretta le decisioni politiche;
- 3. Devono potere essere calcolati dalla maggior parte dei Paesi con dati che non siano di troppo difficile reperimento, con tempi e costi ragionevoli.

Il risultato che ne emerge è un *set* di più di sessanta indicatori che, dal punto di vista ingegneristico sono ulteriori vincoli da aggiungere a quelli tecnici, senza considerare che non ci sia sempre una compatibilità tra i due tipi di vincoli [177]. Serve dunque un nuovo approccio, razionale, alle politiche sostenibili basato su una maggiore interazione tra esperti in più settori per potere realizzare una progettualità efficace, con risultati altrettanto efficaci.

5.1 Energia ed efficienza

Per raggiungere gli obiettivi dello sviluppo sostenibile SGDs, sicuramente un ruolo determinante e fondamentale è ricoperto dall'energia utilizzata. I Paesi che si stanno adoperando maggiormente per il loro raggiungimento sono in continuo mutamento, soprattutto per quanto riguarda i loro sistemi energetici per consentire una corretta pianificazione attraverso programmi e strategie energetiche.

L'energia ed il suo utilizzo hanno un impatto sugli sviluppi sociali ed economici e sull'ambiente [14]; in particolare l'impegno per l'ambiente porta sempre più ad una riduzione:

- delle emissioni in atmosfera di CO₂;
- dei consumi, che si traduce in:

- maggiore efficienza energetica;
- maggiore risparmio energetico.

Considerando gli aspetti globali che influenzano il settore energetico, non possono essere trascurati:

- una previsione in continua crescita dell'aumento della popolazione mondiale ed una sua conseguente urbanizzazione;
- un aumento continuo degi standard di vita ed il relativo incremento della domanda energetica, in particolare nei Paesi in via di sviluppo;
- il crescente aumento delle emissioni in atmosfera di gas ad effetto serra.

E' fondamentale comprendere come l'attenzione che si pone oggiogiorno nel miglioramento dell'efficienza energetica e del risparmio energetico non implichi necessariamente un minore utilizzo di risorse energetiche nel futuro. La freccia del tempo, se si considera quanto avvenuto fino ad oggi, punta verso un maggiore utilizzo di risorse energetiche come combustibili e, quindi, verso un maggiore flusso di potenza prodotto e speso. Come evidenziato da Bejan in [178] due affermazioni sono certe: i flussi di potenza non avvengono in maniera omogenea nel globo, quindi la produzione ed il consumo risultano distribuiti non uniformemente nel pianeta; la tecnologia riguardo alla produzione di energia è in continua evoluzione verso efficienze maggiori.

Da un punto di vista termodinamico, bruciando una massa pari ad un chilogrammo di combustibile in una macchina, si creano due flussi energetici distinti, quello che fornisce il lavoro utile e quello che, invece, viene dissipato sotto forma di calore verso l'ambiente esterno. Ad un aumento di efficienza corrisponde, a pari quantità di combustibile bruciato, un aumento del flusso di lavoro utile (ed una conseguente diminuzione del flusso di calore dissipato). Solo a quantità di lavoro fissata, però, si può concludere che un aumento di efficienza implichi anche una riduzione del consumo di combustibile.

Da un punto di vista economico e conseguentemente sociale il dibattito risulta molto complesso; è noto, ad esempio, il paradosso di Jevons [179], nato dall'osservazione secondo cui il miglioramento tecnologico atto a migliorare l'efficienza nello sfruttamento di una risorsa possa indurre ad un aumento del consumo di quella stessa risorsa e non ad una sua diminuzione come ci si potrebbe aspettare. L'aumento dell'efficienza implica una diminuzione dei costi che può portare ad un aumento dei consumi (quest'ultimo dipende dall'elasticità della domanda). In presenza di una domanda rigida si dovrebbe avere una diminuzione nei consumi mentre, per una domanda elastica, in cui oscillazioni di prezzo producono aumenti nel consumo della risorsa finale, si ha anche un aumento del consumo della risorsa primaria (effetto *rebound*). Jevons, nel 1865, osserva come in Inghilterra, dopo l'avvento del motore a vapore di Watt alimentato sempre a carbone ma più efficiente rispetto a quello già esistente di Newcomen, sia aumentato il consumo di

carbone nonostante ne sia diminuita la quantità richiesta per produrre lo stesso lavoro. In tal modo il carbone diventa così una risorsa più redditizia dell'epoca implicando un suo maggiore consumo.

Negli ultimi anni la tematica dell'efficienza energetica ha assunto una rilevanza tale in termini di politica strategica (correlata a benefici competitivi di natura sia commerciale ed industriale sia di sicurezza degli approvvigionamenti energetici sia di riduzione delle emissioni di CO₂) da potersi ritenere essa stessa alla stregua di una fonte energetica non esauribile e molto pregiata [14].

Al termine efficienza energetica sono state attribuite diverse definizioni, in alcuni casi non rigorose, soprattutto nell'uso quotidiano. Il concetto, in modo semplificato, può essere espresso come l'ottenimento di uno stesso risultato (pari *output*) con un minore consumo di risorse. Questo implica inoltre l'ottenimento di un beneficio in termini di costi. Quindi, in generale, si può definire l'efficienza energetica ε attraverso la (5.1), considerando a parità di produzione (o di servizio prodotto), una minore quantità di energia spesa:

$$\varepsilon = \frac{Out}{E_{in}} \tag{5.1}$$

dove Out rappresenta l'output utile di processo e E_{in} l'energia introdotta nella realizzazione del processo stesso. E' necessario, dunque, avere una stessa quantità di riferimento per ottenere un risultato coerente e confrontabile; questo, a seconda del processo che si consideri può essere differente. Nel campo della produzione industriale, ad esempio, ci si potrà riferire ad una pari quantità di prodotto. Si deve definire, inoltre, a cosa ci si riferisca effettivamente quando si parla di output utile di processo e di energia introdotta nel processo.

Gli indicatori costituiscono un mezzo utile per rilevare i mutamenti dell'efficienza energetica di un processo che, indipendentemente dalla sua natura, risulta definita dal comportamento dei consumi energetici in funzione di un parametro produttivo specifico per il processo esaminato. A volte la determinazione di questo parametro può essere effettuata attraverso formule matematiche che esprimono la fisica del problema ma, spesso, si deve procedere deduttivamente attraverso un concatenamento di misure differenti.

All'interno della relazione tra consumi energetici e parametri di produzione esiste sempre una quota fissa (che gli economisti denominano costo fisso) di cui si deve comprendere se si tratti di un costo evitabile o, comunque, riducibile. La quota fissa di un dato consumo può essere data da:

- caratteristiche intrinseche di processo (ad esempio utilizzo di motori a velocità costante);
- processi che hanno un consumo fisso praticamente indipendente dalla produzione considerata;

 malfunzionamento di un macchinario coinvolto nel processo che provoca perdite energetiche continue.

Per valutare la quota fissa dei consumi relativi alla produzione si può calcolare il rapporto tra la quota di consumi fissa e quella totale. Il 100% di questa grandezza implica un valore nullo di produzione e decresce all'aumentare del volume produttivo.

Adottando la suddivisione effettuata da M.G. Patterson [180] si possono distinguere quattro differenti tipologie di indicatori:

- Termodinamici confrontano l'energia realmente impiegata con quella teorica del processo;
- 2. **Fisico-termodinamici** si tratta di indicatori che presentano solitamente un *input* in unità di misura energetiche ed un *output* misurato in unità fisiche;
- 3. **Economico-termodinamici** l'*output* è di solito misurato in termini di prezzo di mercato mentre l'*input* in unità di misura energetiche;
- 4. **Economici** misurano le variazioni di efficienza energetica solo in termini di prezzo di mercato, ovvero con grandezze economiche (monetarie).

5.1.1 Indicatori termodinamici

Gli indicatori termodinamici sono quelli che risultano forse più familiari agli ingegneri per esprimere una variazione di efficienza; solitamente per la loro determinazione vengono adoperati i valori delle funzioni di stato del processo in esame, considerando in particolare l'ambiente in cui quest'ultimo avviene (come ad esempio pressione, temperatura, concentrazione, composizione chimica, etc.); si ottengono così dei risultati univoci ed oggettivi. Se si ha un processo dinamico che comporta una variazione nei valori delle funzioni di stato, misurabile anch'essa univocamente. Gli indicatori termodinamici, però, risultano meno impiegati rispetto a quanto ci si possa aspettare poiché non forniscono sufficienti informazioni per agli utenti finali richiedenti il servizio.

Efficienza di primo principio

L'efficienza di primo principio $\eta_{\rm I}$ per una macchina termica semplice (che scambia calore - necessariamente - con due sorgenti termiche, a due differenti temperature T_1 e $T_2=T_0$, con $T_1>T_2$) è data dal rapporto tra l'effetto utile (lavoro W o potenza termica \dot{W} ottenuta) e la spesa effettuata per ottenerlo (calore Q_1 o potenza termica \dot{Q}_1), considerando le grandezze in valore assoluto:

$$\eta_{\rm I} = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} - \frac{T_0 S_g}{Q_1}$$
(5.2)

che, per una macchina semplice reversibile, coincide con il rendimento di Carnot η_C :

$$\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{5.3}$$

L'utilizzo dell'efficienza di primo principio, però, esclude dalla trattazione la qualità dell'energia poiché si tratta di un'efficienza strettamente energetica. Non viene effettuata una distinzione tra le risorse energetiche di alta qualità come l'energia elettrica e quelle di minore qualità, meno utili e produttive che, quindi, vengono considerate omogenee in termini qualitativi. Per le macchine termiche si riescono a definire i calori ed i lavori sotto forma di salti entalpici applicando il Primo Principio della Termodinamica e sotto determinate ipotesi.

Efficienza di secondo principio

Per considerare la differenza qualitativa dell'energia in *input* si può trasformare il salto entalpico in ingresso, evitando così un confronto tra diverse qualità di risorse energetiche in ingresso.

Se un processo può considerarsi a temperatura e pressione costanti, la diminuzione dell'energia libera di Gibbs ΔG corrisponde al massimo lavoro ottenibile dal dato processo:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{5.4}$$

Dove ΔG è la variazione di energia libera di Gibbs, ΔH la variazione di entalpia, T la temperatura assoluta, ΔS la variazione di entropia.

Un'altra soluzione per considerare la non omogeneità della qualità dell'energia primaria in ingresso è quella di calcolare l'efficienza di secondo principio di un processo $\eta_{\rm II}$ riferendosi al minimo quantitativo di energia ideale richiesta per compiere lavoro:

$$\eta_{\text{II}} = \frac{\eta_{\text{I}}}{\eta_{C}} = \frac{1 - \frac{T_{2}}{T_{1}} - \frac{T_{0} S_{g}}{Q_{1}}}{1 - \frac{T_{2}}{T_{1}}} = 1 - \frac{T_{2} S_{g}}{Ex_{in}}$$
(5.5)

In questo secondo caso, anche se solo idealmente, il valore del rendimento può coincidere con il valore unitario.

Quindi, questo rapporto indica quanto ci si discosti, nel processo di conversione in questione rispetto a quello ideale. Tale approccio può essere utile per valutare un miglioramento tecnologico e a quanto risparmio energetico si possa ottenere da questo ma, rimane comunque un metodo troppo distante dalla realtà; non tiene inoltre conto degli *input* energetici indiretti. Non offre la possibilità di discernere tra quanto investire per ottimizzare la macchina affinché migliori l'efficienza energetica e l'energia persa nel processo coinvolto nel miglioramento della macchina stessa.

5.1.2 Indicatori fisico-termodinamici

Una problematica che si riscontra nell'utilizzo degli indicatori termodinamici è quella inerente al non disporre dell'informazione immediata utile al consumatore finale od acquirente, ovvero il non presentare direttamente l'efficienza in termini di prodotto del processo considerato. Si sono così introdotti gli indicatori fisico-termodinamici, definiti come il rapporto tra prodotto finito (espresso in unità fisiche, utili al consumatore finale a seconda del processo in esame) ed energia utilizzata in ingresso per il processo. Oltre ad essere più graditi lato consumatore presentano un vantaggio rispetto agli indicatori economici poiché invarianti nel tempo a differenza dei prezzi di mercato. Si tratta, dunque, di un'informazione oggettiva e permanente nel tempo.

Anche per quanto riguarda questo tipo di approccio, però, si riscontrano alcune problematiche, come ad esempio l'esistenza di *output* diversi da uno stesso *input* (ad esempio per il settore alimentare da uno stesso ingrediente iniziale si possono ricavare diversi prodotti finiti che impossibilitano il successivo confronto).

5.1.3 Indicatori economico-termodinamici

In questo caso si tratta di indicatori ibridi: l'energia in ingresso è espressa attraverso parametri termodinamici mentre gli *output* sono espressi in unità economiche (monetarie). Entrando in gioco la sfera economica, i confronti non potranno essere in termini assoluti ma strettamente dipendenti dal settore, dall' istante temporale, dal Paese, dalla tipologia di prodotto, etc. considerati. Un esempio può essere la misura dell'efficienza energetica di un Paese, calcolata come rapporto tra energia e Prodotto Interno Lordo (PIL). Questa efficienza, però, dal punto di vista tecnico non è molto accurata poiché variabile con altri fattori come: cambiamenti del mix energetico o del mix economico, energia per la sostituzione della manodopera.

5.1.4 Indicatori economici

In questo ultimo approccio sia l'energia in ingresso, sia l'output, sono espressi in termini economici (monetari). Si possono superare così alcune delle criticità relative agli indicatori termodinamici derivanti dalle differenti qualità energetiche coinvolte nel processo. Le problematiche legate a questa tipologia di indicatori nascono anche se si è cercato di ricorrere all'utilizzo di prezzi unitari ideali (arbitrari) per quantificare l'energia in ingresso nel processo considerato e di cui si vuole valutare l'efficienza energetica; oltre alla difficoltà nel calcolare il prezzo ideale rimane l'aspetto negativo della sua instabilità nel tempo. In aggiunta risulta non più un indicatore di efficienza energetica ma un indicatore economico a tutti gli effetti. Nel 1981 la *Joint Economic Committee of the Congress of the United States* (JEC) propose come indicatore di efficienza energetica il rapporto tra il valore monetario dell'energia nazionale in ingresso [\$] ed il GDP [\$].

5.2 Il prodotto interno lordo- *PIL*- come output

A livello nazionale viene spesso utilizzato un indicatore macro-economico come valore di riferimento di *output*: il Prodotto Interno Lordo (PIL, in inglese GDP (*Gross Domestic Product*)), nonostate risulti di difficile impiego per un'analisi tecnica dell'efficienza energetica che invece si focalizza su criticità puntuali; inoltre, il PIL può essere calcolato diversamente a seconda dello stato di riferimento.

Riassumendo la sua definizione ed il suo principale utilizzo [181]: il PIL è la misura dell risultato finale dell'attività produttiva (avente come *output* un determinato prodotto, ovvero beni e servizi che possono avere una valoorizzazione in un processo di scambio), riferito ad un dato periodo (di solito l'anno) di un dato Paese. Non risultano, quindi, nel PIL tutte quelle attività a titolo gratuito o che implichino l'autoconsumo. Inoltre le attività economiche devono essere svolte all'interno del Paese. Se le lavorazioni vengono effettuate all'estero da parte di imprese nazionali non possono essere incluse nel PIL, mentre sono considerate quelle prodotte nel Paese da parte di operatori esterni. Il PIL, inoltre, non considera gli scambi di prodotti intermedi, poiché il loro valore è racchiuso nel valore finale del prodotto. Generalmente per determinare l'andamento di un'economia si utilizza la crescita del PIL a prezzi costanti (i dati sul PIL sono diffusi in termini di variazioni percentuali). A seconda della variazione quantitativa del PIL, congiuntamente all'evoluzione di altre variabili economiche si identificano le fasi dei cicli economici. Se è in atto una recessione si ha una diminuzione significativa del PIL per un determinato periodo temporale.

Il PIL non è direttamente utilizzabile per effettuare confronti tra diversi paesi poiché viene stimato nella valuta nazionale, serve quindi applicare prima un tasso di cambio del periodo di riferimento. Generalmente, in realtà, si utilizzano i tassi di cambio a parità di potere d'acquisto (uguagliando il livello dei prezzi dei Paesi a confronto), rendendo la valutazione immune alle oscillazioni dei cambi. Per avere un'informazione sul grado di sviluppo relativo di nazioni differenti si divide il PIL per la popolazione (*pro capite*).

Un'altra variabile utilizzata spesso in economia è il Prodotto Nazionale Lordo (PNL) che considera tutto ciò che viene prodotto da operatori Nazionali, all'interno ed all'esterno del loro Paese, escludendo quanto viene prodotto dagli operatori esteri. Quando una grandezza è considerata come lorda implica che il valore della produzione sia calcolata al lordo degli ammortamenti (deprezzamento del capitale fisico intervenuto nel periodo considerato; per non ridurre tale grandezza si prevede di destinare una parte di produzione per il suo reintegro). Se si escludono dal PIL gli ammmortamenti si ha il Prodotto Interno Netto (PIN).

Il PIL oltre ad essere utilizzato come grandezza di riferimento per gli andamenti economici del Paese considerato può essere calcolato sia per la domanda (lato acquirenti) sia per l'offerta (lato produttori) sia facendo riferimento ai redditi che remunera distribuendo il ricavato delle vendite.

- **lato domanda** esplicita le diverse componenti della spesa; si ottiene sommando i consumi, gli investimenti fissi lordi (al lordo degli ammortamenti) e le esportazioni nette (sottraendo alle esportazioni le importazioni). Gli investimenti netti sono pari alla variazione dello *stock* di capitale economico;
- lato offerta somma l'apporto al PIL del Paese fornito da ogni impresa; infatti, il PIL, può essere interpretato come la somma del valore aggiunto di tutte le produzioni, stimando gli scambi a prezzo di mercato che includono le imposte sulla produzione e l'IVA;
- remunerazione dei fattori della produzione somma dei redditi da lavoro dipendente e del risultato lordo di gestione dell'economia, oltre alle imposte di produzione e all'IVA al netto dei contributi alla produzione. Si devono includere, inoltre, le parti di prodotto generate dall'economia sommersa che devono essere stimate ed inglobate alla quantità prodotta dal mercato regolare.

Il dibattito sull'utilizzo del PIL come indicatore di sviluppo e benessere di un Paese è argomento di discussione da più di cinquanta anni ormai per le problematiche legate all'individuazione della distribuzione del reddito, della sostenibilità ambientale dovuta alla crescita (esiste l'eventualità in cui quest'ultima porti ad un impoverimento delle risorse naturali del Paese), anche se quasi la totalità delle valutazioni riguardanti un Paese vengono effettuate su base PIL.

Già nel 1968, Robert Kennedy, nel suo discorso all'Università del Kansas [182], fece emergere l'inadeguatezza del PIL come parametro per misurare il benessere *«it measures everything except that which is worthwhile*», sottolineando come a fronte del valore - molto elevato - del PIL americano di allora (800×10^{12} \$), si dovessero considerare tutti gli aspetti negativi racchiusi al suo interno come ad esempio l'inquinamento, le guerre, le disuguaglianze, *etc.* producenti ricchezza ma che non si può dire comportino benessere per la popolazione.

Nel 2007, durante la conferenza mondiale "*Beyond GDP*", l'allora presidente della Commissione Europea J.M. Barroso affermò: «non è possibile affrontare le sfide del futuro con gli strumenti del passato: è ormai tempo di andare oltre il PIL».

La problematica del PIL non è stata riscontrata unicamente dalla classe dirigente ma anche da numerosi economisti nel corso degli anni. Secondo il Nobel per l'Economia Joseph Eugene Stiglitz, il PIL non può più costituire una misura corretta e, soprattutto, completa del benessere di un Paese in quanto si riferisce soltanto all'aspetto materiale, distorcendo la misura - molto più complessa - del benessere (che comprende anche altre voci come ad esempio la salute, il tasso di istruzione, l'ambiente, *etc.*). Secondo l'economista non può esistere un singolo indicatore che possa catturare e, quindi, rappresentare qualcosa di così complesso come la società attuale. Cercando di fare questa operazione attraverso il solo valore del PIL si può arrivare a grandi fraintendimenti [183].

In [184] viene spiegato come l'avere adottato una metrica inadeguata o, quantomeno insufficiente (PIL) abbia portato a scelte da parte dei decisori molto carenti in determinati settori. Attraverso una visione non basata unicamente sul PIL probabilmente si sarebbe potuta prevedere e, quindi- forse- arginare la lunga crisi del 2008 con cui ancora adesso stiamo relazionandoci.

Con nuovi riferimenti, e quindi, indicatori più ad ampio spettro si avrebbero a disposizione dei nuovi stumenti di diagnostica, identificando i problemi prima del loro insorgere, aiutando i Paesi a non essere impreparati ed a organizzarsi con i giusti stumenti.

Negli anni sono stati introdotti alcuni indicatori che cercano di inglobare le informazioni sopra citate come ad esempio l'indice di Felicità Interna Lorda (FIL), l'Indice di Sviluppo Umano (ISU), l'Indice di Benessere Sostenibile (ISEW), l'indice SDG (Sustainable Developing Goals Index) che misura attraverso vari indici la distanza dagli obiettivi di sviluppo sostenibile del Paese considerato.

5.2.1 PIL e Indicatori di Sostenibilità

Il problema evidenziato nel terzo capitolo del Report della *Commision on the Measurement of Economic Performance and Social Progress* [183] è proprio quello dello sviluppo sostenibile e dei problemi legati all'ambiente. Queste questioni, da un punto di vista degli economisti, risultano essere di difficile approccio, poiché si tratta di stabilire, attraverso un indicatore, cosa possa accadere alle prossime generazioni, tenendo conto di molteplici variabili, la maggior parte delle quali non di facile previsione. Ciò che è certo è che il PIL non sia rappresentativo per tutte le dimensioni coinvolte. Lo sfruttamento delle risorse attuato al giorno d'oggi lascia un'impronta indelebile per le generazioni future, ma non solo. Anche il livello tecnologico, l'utilizzo delle fonti rinnovabili, la qualità dell'aria, *etc.* rappresentano parametri fondamentali, quindi vengono definiti come necessari gli *indicatori fisici* dedicati alle questioni ambientali e più "tecniche".

Viene effettuata una macro-categorizzazione degli indicatori di sviluppo sostenibile suddivisi in:

- 1. *Dashboard* approccio molto diffuso riguardo gli indicatori di sviluppo sostenibile che consiste nella raccolta di più indicatori (svolto da diversi enti/organizzazioni/Paesi) che direttamente od indirettamente sono correlati allo sviluppo socio-economico ed ambientale. Costituisce uno strumento utile poiché consente di mettere in evidenza una lista iniziale di variabili rilevanti nell'analisi di sostenibilità. Si distingue tra impatto di sostenibilità:
 - Debole in cui buone prestazioni in alcuni frontii possono compensare le basse prestazioni in altri, si utilizzano di norma indici monodimensionali;

 Forte in cui si mantengono separate qualità e quantità di diversi aspetti, specie ambientali, sono costituiti normalmente grandi serie statistiche separate.

La problematica principale che si riscontra utilizzando questi *set* di indicatori è la loro eterogeneità ed il fatto che esista tra questi una gerarchia, spesso si perde il loro rapporto di causalità e, quindi, la loro relazione con lo sviluppo sostenibile. Non riescono a presentare la peculiare caratteristica che ha segnato il successo del PIL: non esiste un unico parametro di confronto che consenta un paragone immediato. Un esempio, è quello di un set di indicatori considerati dall'Eurostat per la sostenibilità, mostrato in Tabella 5.1.

- 2. **Indici compositi** si tratta di un metodo per sintetizzare le numerose informazioni fornite dagli indici monodimensionali delle *dashboards*, cercando di ridurre ad un unico valore le tematiche rilevanti e fondamentali. Alcuni esempi di questi indicatori sono:
 - Environmental Sustainability Index ESI che contiene cinque settori principali, utilizzando complessivamente 76 variabili: il sistema ambientale (comprende il suo stato di salute globale), stress ambientale (effetto dell'attività antropica sull'ambiente), vulnerabilità dell'uomo (esposizione degli abitanti a modifiche ambientali causate dall'uomo), capacità sociale ed istituzionale (capacità di promuovere azioni efficaci alle sfide ambientali) e gestione globale (cooperazione con enti e altri Paesi per gestire i problemi di natura ambientale);
 - *Environmental Performance Index* **EPI** costituisce una forma ridotta dell'ESI, fondato su 16 indicatori, più orientato alle scelte politiche.

La problematica che presentano questa tipologia di indici è quella di portare ad un risultato ambiguo, è difficile individuare un valore di soglia per affermare che effettivamente lo stato in oggetto si stia muovendo verso una politica sostenibile poiché al loro interno comprendono un mix troppo elevato di fattori che può portare ad un bilancio complessivo non corretto.

3. Indici che correggono il PIL partendo dalla nozione convenzionale di PIL vengono apportate delle modifiche per tenere conto dei fattori di sviluppo sostenibile. Alcuni esempi di questi sono il Sustainable Measure of Economic Welfare - SMEW, Measure of Economic Welfare - MEW, Index of Sustainable Economic Welfare - ISEW, Genuine Progress Indicator - GPI, il sistema System of Environmental Economic Accounting - SEEA che prova a fondere parametri economici ed ambientali in un quadro comune, cercando di misurare l'effetti dell'economia sull'ambiente e viceversa. Questo sistema presenta quattro macro-categorie: la prima considera dati puramente fisici (flussi di

materiali ed energia), la seconda considera aspetti rilevanti per la questione ambientale, la terza considera le attività ambientali associando parametri fisici a quelli economici, l'ultima tiene conto di come adattare le prime tre in termini strettamente economici (monetari) per valutare l'impatto dell'economia sull'ambiente. Si ottiene così quello che spesso viene definito come *Green GDP*. Quest'ultimo indice, però, presenta molte controversie poiché introduce molte ipotesi per scenari futuri legate all'ambiente che introducono possibilità speculative per cui non viene preso in considerazione.

Tabella 5.1: Dashboard di alcuni indicatori di sostenibilità, fonte Eurostat

Tematica	Indicatore correlato		
Sviluppo socio-economico	Tasso di crescita di PIL pro-capite		
Produzione e consumo sostenibile	Produttività delle risorse		
Inclusione sociale	Tasso di rischio di povertà		
Cambiamenti demografici	Tasso di impiego di lavoratori adulti		
Salute pubblica	Aspettativa di vita alla nascita		
Sviluppo gostanihila	Emissioni totali di gas serra		
Sviluppo sostenibile	Consumi da fonti rinnovabili		
Trasporto sostenibile	Consumo energetico nei trasporti		
Partnership globale	Assistenza ufficiale allo sviluppo (ODA)		

5.3 Alcuni indicatori termodinamici/ambientali

Nel lavoro di Sciubba vengono analizzati nel dettaglio alcuni degli indicatori ambientali e ne vengono sottolineati i principali limiti, quasi sempre derivanti dal fatto che nei calcoli dei flussi dell'energia utilizzata non venga mai presa in considerazione la loro qualità energetica; i risultati si possono riassumere come segue [185]:

- 1. MTA (*Material Throughput Analysis* or *Material Inventory Analysis*): indicatore che si fonda sul considerare che lo stile di vita di una comunità possa essere misurato attraverso i flussi di materiale equivalenti utilizzati per produrre i beni e quanto necessario per prosperare e svilupparsi. Questo metodo ha come *input/output* una grande quantità di dati, inoltre è necessario conoscere i processi nei minimi dettagli, non considera inoltre il Secondo Principio della Termodinamica e, quindi, tratta tutte le forme di energia come se avessero la stessa qualità e non ne considera la loro degradazione;
- 2. **EEn** (*Embodied Energy*): indicatore che fornisce una misura diretta dell'impatto ambientale, consierando la quantità di energia utilizzata per realizzare un prodotto

sia in termini di energia impiegata, sia in termini di lavoro svolto per il suo ottenimento. Non include però in alcun modo il Secondo Principio della Termodinamica e quindi ai diversi flussi energetici non viene assegnato il valore in termini di qualità energetica effettivamente utilizzata;

3. *The transformity*: l'energia viene considerata ma partendo da un assunto differente sintetizzabile in "tutta l'energia che utilizziamo ha una derivazione solare" per cui i flussi di massa ed energia vengono messi in relazione e calcolati come energia solare equivalente spesa per ottenere i prodotti. Sono necessari, dunque, appositi coefficienti (detti proprio *transformities*) per riuscire a calcolare i flussi energetici. Inoltre non si tratta di una misura exergetica ma sempre di Primo Principio.

5.4 EROI- Energy Return On Investment

L'indicatore Energy Return On Investment è stato introdotto per la prima volta da Cleveland et al. [186], ed è definito come mostrato in Equazione (5.6), ovvero come il rapporto della quantità di energia ricavata da un processo $E_{\rm ottenuta}$ e la quantità di energia necessaria (od il suo equivalente da qualche altra fonte) per ottenerla $E_{\rm richiesta\ per\ ottenerla}$, se il rapporto risulta essere inferiore all'unità questo implica che la spesa è maggiore rispetto al guadagno, quindi il processo che si sta considerando non risulta interessante così come considerato.

$$EROI = \frac{E_{\text{ottenuta}}}{E_{\text{richiesta per ottenerla}}}$$
 (5.6)

Ricorda molto l'indicatore di bilancio utilizzato in economia dell'Indice di Redditività del Capitale Investito (ROI) che esprime la redditività e l'efficienza economica della gestione, ovvero quantifica il rendimento del capitale investito o meglio il tasso di rendimento del capitale investito [187]. E' dato dal rapporto tra il risultato operativo ed il totale del capitale investito operativo netto. Dove il numeratore è il risultato della gestione caratteristica, in cui non vengono presi in considerazione i ricavi e gli oneri dovuti alla gestione straordinaria mentre a denominatore si trova la somma di tutti gli investimenti e gli esborsi dovuti agli investimenti caratteristici dell'attività, al netto di ammortamenti e/o accantonamenti [188].

Per quanto riguarda l'EROI esistono alcuni problemi riguardo alla sua univocità date le diverse definizioni del termine a denominatore e, quindi, al suo reale potenziale utilizzo come mezzo di comparazione universale [189, 190].

L'EROI è un indicatore che viene molto utilizzato nel campo dei combustibili, viene adoperato nella maggior parte delle analisi LCA svolte nel campo dei *biofuels* come parametro finale per verificare la effettiva convenienza/inconvenienza a livello energetico dei processi di produzione ma, come sottolineato in molti lavori in letteratura, tra cui

quelli di Murphy *et al.* [191], viene calcolato in modo tale da fare propendere il risultato in un verso o in un altro a seconda dell'obiettivo dello studio, includendo o escludendo determinati apporti energetici a seconda dei casi. Risulta quindi un indicatore poco oggettivo, nonostante i tentativi di renderlo il più oggettivo possibile come ad esempio [192].

5.5 Net Energy Ratio- NER

Un altro parametro utilizzato in macroeconomia come indicatore (indipendente dal punto di vista monetario) per valutare un processo di trasformazione di energia è *Net Energy Ratio NER* ed è definito come il rapporto tra la produzione totale di energia e l'energia primaria non rinnovabile associato al ciclo vita del sistema [193]. La problematica legata a questo indicatore è il sistema di riferimento o, meglio il volume di controllo identificato nell'analisi e dall'unità funzionale scelta. E' possibile un confronto tra processi se e solo se le condizioni applicate ai sistemi sono simili e, quindi, effettivamente confrontabili.

5.6 Intensità Energetica: *IE*

L'intensità energetica IE costituisce un indicatore statistico riguardo la rilevanza del consumo di energia in un dato sistema economico. Questa grandezza può essere interpretata come il consumo di energia necessaria per produrre un'unità di reddito [194]. Un valore elevato di intensità energetica implica un alto costo della conversione dell'energia in reddito. L'*Intensità Energetica* IE, quindi, è un indicatore di quanto l'energia possa portare benefici all'economia di un Paese ed è definito come il rapporto tra l'energia primaria totale utilizzata (comprendente tutti i flussi energetici utilizzati da un Paese per produrre l'energia necessaria) ed il Prodotto Interno Lordo del Paese in analisi (PIL):

$$IE = \frac{E}{PIL} \tag{5.7}$$

Si può vedere in questo modo quanto efficacemente una economia stia utilizzando i combustibili ed i flussi energetici.

In molti casi l'aumento dell'efficienza energetica all'interno nei maggiori settori produttivi di un Paese porta ad una diminuzione dell'intensità energetica e, spesso, sono stati considerati in letteratura come equivalenti. E' importante sottolineare, però, come il miglioramento dell'efficienza energetica sia *uno dei* fattori che può portare ad un miglioramento dell' IE ma come questi due parametri non coincidano in assoluto, come emerge dal report OECD [195] vi sono numerosi elementi che vanno al di là dell'effi-

cienza energetica come ad esempio il clima, la tipologia dell'output, l'esternalizzazione di beni prodotti da industrie ad alta intensità energetica, *etc.*.

L'utilizzo dell'indicatore Intensità Energetica risulta essere più indicativo rispetto all'utilizzo di energia *pro capite* poiché quest'ultimo indicatore dipende in ampia misura dal reddito *pro capite* e non tiene conto delle perdite energetiche ma solo del consumo effettivo.

Per misurare l'IE si utilizza l'approvvigionamento di energia primaria di un Paese per unità di Prodotto Interno Lordo che, quindi si riferisce a tutta l'energia prodotta all'interno di una Nazione prima di essere convertita (greggio, carbone, idroelettrica, gas naturale, etc.) con il vantaggio di includere al suo interno anche l'energia persa durante le conversioni.

Da un punto di vista più ingegneristico, come sottolineato dal *U.S. Department of Energy's Office of Energy Efficiency and Renewable Energy* (EERE) [196], l'Intensità Energetica misura quanta energia è richiesta per unità di *output*, quindi, come a valori di questa grandezza minori corrisponda un utilizzo minore di risorse energetiche e come l'Efficienza Energetica migliori quando per un dato livello di *output* o di servizio fornito venga ridotta la quantità di energia immessa per il risultato desiderato.

Quindi miglioramenti nell'efficienza energetica si possono riflettere nell'Intensità Energetica, ovviamente, però, il miglioramento dell'efficienza di un sistema non è la sola variabile da considerarsi per una riduzione del fattore di Intensità Energetica. Quest'ultima disperde inoltre le informazioni sui singoli settori di interesse ma aiuta gli esperti di economia globale a comprendere come si stia evolvendo la produzione ed il consumo. La distinzione tra l'indicatore economico e quello più propriamente tecnico è fondamentale quando più tecnologie o prodotti sono alla base del confronto. Inoltre si possono avere dei cambiamenti nell'utilizzo energetico di tipo strutturale, comportamentale e temporale. Questi possono portare a valori differenti dell'Intensità Energetica che non comportano un miglioramento dell'efficienza stessa dei processi.

Ad esempio il passaggio di un'economia dal settore dell'industria pesante (ad alta intensità energetica) alla produzione industriale di minor consumo energetico causerebbe una diminuzione dell'IE che non avrebbe nulla a che fare con un miglioramento dell'efficienza energetica. Oppure ad un aumento della temperatura globale corrisponderebbe un minore consumo energetico per il riscaldamento ma maggiore per il raffrescamento che non implica un miglioramento dell'efficienza ma una variazione dell'Intensità Energetica. Allo stesso modo un aumento demografico, soprattutto nei paesi sviluppati, comporterebbe un maggior consumo energetico, non correlabile con l'efficienza di produzione energetica.

Un'altra interpretazione dell'indicatore viene fornita dall'IEEJ (*The Institute of Energy Economics, Japan*) [197], per cui viene considerato un indice di conservazione dell'energia o meglio di "risparmio energetico nazionale", dove si intende la riduzione di energia immessa a parità di lavoro ottenuto. Sebbene al risparmio energetico venga

spesso associato all'efficienza energetica tecnologica, si deve considerare che possa anche essere dovuto ad una variazione del comportamento dei consumatori, variazione dello stile di vita, cambiamenti della struttura industriale. Ciò che emerge dai dati è indicativo del potenziale di crescita, soprattutto per le economie emergenti, se il calcolo del PIL viene convertito a parità di potere d'acquisto.

Rapportare l'energia primaria al PIL, nonostante si ottenga un'unità di misura monetaria a denominatore, che fisicamente non coincide con la quantità di lavoro prodotta, risulta comodo poiché si tratta di una grandezza calcolata dalla maggior parte dei governi che stima l'economia di un Paese, quindi, facilmente reperibile. Per contro l'interpretazione del risultato della "quantità di lavoro ottenuta" diventa più difficile. Si può vedere allora il PIL come la quantità di produzione del Paese. In economia, la quantità di lavoro o capitale è spesso impiegata come fattore in *input* necessario per la produzione.

Un esempio si ha nell'indicatore di Produttività del Lavoro in cui il PIL viene rapportato all'unità di lavoro (lavoratore o orario di lavoro) e viene adoperato come grandezza di output rappresentativa della produzione. Quindi con un ragionamento analogo, viene definito l'indicatore Produttività Energetica PE, reciproco dell'Intensità Energetica IE, in cui l'energia viene considerata il fattore in input:

$$PE = \frac{PIL}{E} = \frac{1}{IE} \tag{5.8}$$

Uno dei fattori che influisce molto nel confronto tra i diversi Paesi a livello di Intensità Energetica o di Produttività energetica è il valore del PIL a cui ci si riferisce. Il PIL viene utilizzato a prezzi costanti di un anno di riferimento per evitare l'impatto dell'inflazione ed è convertito ad una valuta universale, solitamente il dollaro internazionale, che ha lo stesso valore del dollaro americano riferito ad un anno specifico (la Banca Mondiale $The\ World\ Bank$ presenta i dati aventi come riferimento l'anno 2011 mentre l' $European\ Environmental\ Agency$ quelli del 2010 in milioni di euro), è più opportuno non utilizzare il PIL nominale ma quello valutato in base al potere d'acquisto (PIL_{PPA}) la cui stima si basa sui valori dei prezzi relativi rapportati al costo della vita e all'inflazione per i diversi Paesi.

Dallo studio di Peralta-Alva *et al.* [198] emerge come le tecnologie di risparmio energetico siano quelle che influiscono maggiormente nel creare divergenze tra i valori di Intensità Energetica industriale dei diversi paesi, mentre il prezzo dell'energia ed il mix di produzione industriale ricoprano un ruolo secondario. Inoltre, viene sottolineato come alla riduzione dell'Intensità Energetica sia correlato un miglioramento dell'efficienza economica ed una riduzione delle emissioni di gas serra, relazione trovata empiricamente dai dati per diversi Paesi.

L'European Environmental Agency fornisce un'ulteriore interpretazione dell'Intensità Energetica come indice del disaccoppiamento tra consumo energetico e crescita economica che, in caso di disaccoppiamento assoluto (mantenimento dell'energia utilizzata costante e PIL in crescita) implica un minore impatto sull'ambiente con i benefici che ne

possono derivare, anche per l'economia a livello sociale raggiungendo così sia obiettivi economici sia ambientali [199]. Che il disaccoppiamento derivi dalla riduzione della richiesta energetica o da un miglioramento dell'efficienza tecnologica o da un loro mix in prima istanza è indifferente ai fini ambientali poiché questi ultimi dipendono dall'utilizzo energetico complessivo (che vanno però differenziati per tipologia di combustibile e di tecnologia impiegate nella conversione dell'energia primaria).

In Tabella 5.2 si riportano i valori dell'indicatore IE forniti dalla World Bank per alcune Nazioni o Luoghi di potenziale interesse.

5.7 Produttività del lavoro: PL

La Produttività del Lavoro PL è un indicatore economico e sociale in quanto permette di misurare la crescita dinamica di un'economia, la competitività e gli standard di vita dell'economia in questione, aiuta a spiegare le basi economiche per la crescita economica e per lo sviluppo sociale [200].

$$PL = \frac{PIL}{n_{tot}} \tag{5.9}$$

dove PL è la Produttività del Lavoro che misura l'efficienza del lavoro in un Paese, il valore del PIL utilizzato di norma è quello a parità di potere d'acquisto PIL_{PPA} e n_{tot} è il numero totale di ore lavorate che riflette il tempo e la capacità della forza lavoro che può essere scritto come la sommatoria delle ore lavorate $n_{h,i}$ dall'i-esimo lavoratore $n_{w,i}$: $n_{tot} = \sum_i n_{w,i} \cdot n_{h,i}$.

Si può avere una crescita economica di un Paese sia per un aumento dell'occupazione, sia per uno svolgimento del lavoro più efficace da parte di coloro che sono occupati o per una combinazione di questi due fattori.

Si potrebbe anche utilizzare al denominatore il numero di personale impiegato (l'EUROSTAT fornisce anche questo tipo di dato) o il prodotto del numero di ore lavorate per il numero di lavoratori complessivo ma di norma si preferisce fare riferimento al solo numero di ore lavorate per eliminare la differenza tra le diverse tipologie di impiego come il *full-time* ed il *part-time*.

In Tabella 5.3 si riportano i valori dell'indicatore PL forniti dalla World Bank per alcune Nazioni o Luoghi di potenziale interesse.

5.8 Costruzione di un indicatore composto: indice

Per la costruzione dell'indicatore proposto, si sono seguite le indicazioni presenti nel manuale dell'OECD *Handbook on Constructing Composite Indicators- Methodology and User Guide* [201].

Tabella 5.2: Dati rielaborati dalla World Bank dell'indicatore Intensità energetica IE espressi in MJ $\$_{PIL_{PPA}}^{-1}$, anno di riferimento 2011

Luogo/					IE					
Paese	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Mondo	6.041	5.886	5.796	5.779	5.796	5.663	5.587	5.487	5.285	5.132
Africa										
Sub-Sah.	8.426	8.199	8.095	7.906	7.723	7.608	7.474	7.272	7.107	7.047
Amer. Lat.&										
Caraibi	4.166	4.013	3.989	4.034	4.015	3.921	3.973	3.938	3.928	3.824
Area Euro	4.338	4.138	4.110	4.069	4.129	3.900	3.899	3.880	3.686	3.670
OECD	5.331	5.216	5.135	5.090	5.106	4.915	4.819	4.780	4.605	4.486
Sud Asia	5.392	5.269	5.284	5.349	5.128	5.022	4.967	4.778	4.750	4.556
UE	4.458	4.243	4.196	4.133	4.210	3.976	3.963	3.909	3.696	3.662
Argentina	4.631	4.303	4.353	4.503	4.251	4.101	4.159	4.175	4.344	4.340
Australia	890.9	6.049	6.049	5.960	5.864	5.760	5.488	5.346	5.151	5.031
Belgio	5.695	5.413	5.535	5.440	5.699	5.214	4.984	5.164	4.782	4.741
Brasile	3.903	3.889	3.906	3.783	3.891	3.803	3.893	3.940	4.044	4.130
Canada	8.373	8.257	8.246	8.177	8.012	7.968	7.739	7.662	7.647	7.341
Cina	9.974	9.447	8.889	8.694	8.679	8.502	8.190	7.851	7.104	9.690
Danimarca	3.435	3.325	3.257	3.280	3.419	3.122	3.002	3.055	2.651	2.607
Emirati Arabi	4.148	4.363	5.002	5.335	5.402	5.354	5.325	5.220	5.268	5.080
Fed. Russa	9.361	8.649	8.412	8.576	8.731	8.782	8.695	8.457	8.346	8.413
Finlandia	7.423	6.950	6.629	6.825	7.252	008.9	6.654	6.564	6.701	998.9
Francia	4.740	4.578	4.589	4.525	4.577	4.315	4.317	4.311	4.082	4.102
Germania	4.471	4.099	4.099	4.068	4.115	3.773	3.772	3.832	3.640	3.603
Giappone	4.924	4.775	4.642	4.684	4.735	4.404	4.233	4.206	3.871	3.742
Grecia	3.621	3.505	3.540	3.579	3.552	3.786	4.055	3.682	3.706	3.723
Italia	3.523	3.461	3.451	3.409	3.434	3.301	3.263	3.199	2.978	3.072
Portogallo	3.691	3.627	3.527	3.587	3.397	3.364	3.289	3.339	3.275	3.344
Regno Unito	4.012	3.769	3.729	3.669	3.740	3.401	3.465	3.353	3.069	3.017
Spagna	3.912	3.823	3.656	3.486	3.483	3.462	3.549	3.368	3.308	3.327
Sudafrica	9.578	9.734	10.161	10.117	699.6	9.335	9.005	8.837	9.034	8.699
Svizzera	2.871	2.621	2.663	2.741	2.587	2.460	2.457	2.519	2.260	2.195
U.S.A.	6.369	6.368	6.222	6.085	6.072	5.910	5.693	5.676	5.621	5.408

riferimento 2011 Tabella 5.3: Dati rielaborati dalla World Bank dell'indicatore Produttività del Lavoro PL espressi in $\$_{PIL_{PPA}}$ · h^{-1} , anno di

Luogo/ Paese	2006	2007	2008	2009	PL 2010	2011	2012	2013	2014	2015
Mondo	27784	28862	29400	29128	30347	31170	31833	32460	33172	33861
Africa Sub-Sah.	8269	8592	8787	8830	9082	9202	9255	9412	9598	9612
Amer. Lat.& Caraibi	29741	30675	31204	30269	31483	32306	32570	33008	32861	32444
Area Euro	84663	85668	85371	83065	85182	86373	86217	86587	87396	88406
Sud Asia	8903	9620	9951	10595	11420	12015	12555	13058	13694	14426
UE	77264	78344	78071	75991	77881	79163	79028	79460	80138	81197
Argentina	40408	43211	44587	41504	45803	46784	45871	46582	45362	45836
Australia	79820	80257	81064	82159	81938	82400	84571	86149	87835	88339
Belgio	100026	100633	99977	98280	99480	101055	100874	100510	101570	10265
Brasile	28081	29358	30142	29786	31707	32833	33268	33734	33431	32248
Canada	79794	79450	78978	77918	79210	80519	80972	81871	83496	83608
Cina	11209	12704	13952	15207	16778	18327	19730	21230	22763	24324
Danimarca	88985	89688	87997	86288	89910	91188	91758	92576	93355	93899
Emirati Arabi	139944	122271	108828	91175	83929	85130	87215	91176	93453	96007
Fed. Russa	42887	45404	47578	44835	46426	47748	48984	49847	50217	49099
Finlandia	86767	89464	88768	84041	87037	88283	86736	87024	86799	87449
Francia	89178	89774	88710	86931	88431	90194	90241	90923	92271	93191
Germania	87230	88009	87915	83011	85505	86555	86373	85869	86612	87630
Giappone	71829	72476	71844	68904	72076	72246	73458	74248	73926	74461
Grecia	72598	74310	73309	70840	69076	67594	68594	69736	69767	68221
India	8883	9716	10096	10879	11944	12657	13269	13849	14614	15491
Italia	96055	96942	95679	92453	95044	95756	93734	94495	94855	95073
Portogallo	55131	56422	56309	56327	58360	59237	59237	60015	59564	59836
Regno Unito	77883	79102	77670	75217	76312	77226	77278	77759	78378	78950
Spagna	74058	74961	76441	78613	79767	80461	81811	82637	82836	83351
Sudafrica	39325	40418	40086	40771	43332	44049	44010	43769	43772	42782
Svizzera	99609	101482	101217	98360	102508	101735	101368	102052	102310	101663
	102081	103962	103762	104652	107881	108672	109146	109761	110434	11158

Si definisce un indicatore come una misura qualitativa o quantitativa derivante da una serie di osservazioni rappresentative del fenomeno che si sta analizzando. Sono strumenti che riescono sinteticamente a fornire un andamento e/o un'informazione riguardo al fenomeno in studio. Possono dunque essere utilizzati a livello economico, politico, sociale, tecnico.

Un indicatore composto è così chiamato poiché al suo interno contiene più indicatori semplici e fornisce una informazione maggiore, non ottenibile attraverso un indicatore semplice, coprendo spesso settori multidisciplinari e multidimensionali, questi di solito riguardano competitività, sostenibilità, società, aspetti socio-economici in relazione ad altre problematiche dovute alla globalizzazione e così via, con lo scopo di facilitare chi deve effettuare delle scelte per il futuro.

Un indicatore composto, a rigore, dovrebbe essere chiamato indice poiché aggregato di più indicatori semplici, in grado di fornire un'informazione sintetica su diversi aspetti riguardanti il fenomeno, a livello metodologico costituisce una combinazione matematica di una serie di indicatori singoli.

Le caratteristiche principali di un indicatore composto sono [202]:

- possono essere utilizzati per sintetizzare problemi complessi multidimensionali inerenti più ambiti distinti, risultano, quindi, comodi per aiutare coloro i quali debbano effettuare delle decisioni riguardo il fenomeno analizzato;
- forniscono una visione generale e risultano più pratici rispetto a tanti singoli indicatori che risultano tutti insieme più difficili da interpretare; risulta quindi più facile attribuire un significato ad un indice;
- sono di più facile comprensione anche per l'ampio pubblico che, con un unico valore, può riuscire a confrontare più semplicemente i dati;
- possono aiutare in uno snellimento dell'elenco degli indicatori, includendo più informazioni utili.

Ovviamente esistono anche degli aspetti negativi legati agli indicatori composti come ad esempio il rischio di dare informazioni fuorvianti se mal costruiti, poco robusti o mal interpretati. La robustezza di un indicatore può essere testata attraverso un'analisi di sensibilità. Gli indicatori composti non dovrebbero mai portare i decisori a conclusioni semplicistiche e, solitamente, per giungere a conclusioni di tipo politico questi devono essere utilizzati assieme ai sotto-indicatori; inoltre servono parametri di giudizio per la scelta dei sotto-indicatori, del modello, degli indicatori ponderali. Affinché risulti una analisi statisticamente significativa la quantità di dati necessaria per un indicatore composto è maggiore (servono anche i dati per i sottoindicatori).

5.8.1 Intensità energetica per ora lavorata: *EL*

In questo paragrafo si espongono i principi con cui si è costruito l'indicatore proposto e conforme con le principali linee guida fornite dall'OECD.

Da un punto di vista fisico, con il prodotto tra due grandezze fisiche si riesce ad esprimere l'interazione (come ad esempio avviene per l'interazione tra le masse nella legge di gravitazione universale di Newton o come avviene per le cariche elettriche nella legge di Coulomb), quindi, per analogia appare evidente che sia possibile esprimere l'interazione anche in questo contesto, ovvero tra il costo dell'utilizzo delle risorse energetiche per unità di miglioramento della redditività ed il costo del lavoro. Infatti, utilizzando il concetto dell'analogia, è possibile interpretare la Produttività del Lavoro PL [\$ h⁻¹] come flusso volumico di denaro (intendendo tutto ciò che sia valuta come un volume fisico, quindi il \$ per analogia è assimilabile ad un volume m³), mentre l'Intensità Energetica IE [J \$⁻¹] come densità denarica di energia. Si riporta in Tabella 5.4 il confronto con grandezze fisiche ed in Figura 5.1 l'analogia delle grandezze coinvolte.

	Fisica			Economia	
Grandezza	Unità di misura	Significato	Grandezza	Unità di misura	Significato
Portata volumica: G_V	$\mathrm{m}^3~\mathrm{s}^{-1}$	Flusso in volume	Produttività del lavoro: PL	$$h^{-1}$$	Flusso volumico di denaro
Densità in massa: ρ	${\rm kg}~{\rm m}^{-3}$	Densità	Intensità energetica IE	J \$ ⁻¹	Densità denarica di energia
Portata in massa:	${ m kg~s^{-1}}$	Massa nell'unità di tempo	Intensità energetica per IE	$ m Jh^{-1}$	Energia per tempo di lavoro

Tabella 5.4: Schema dell'analogia fisico-economica

Così, effettuando il prodotto tra l'Intensità Energetica IE e la Produttività del Lavoro PL si ottiene un indice dell'energia primaria totale utilizzata per ora lavorata EL che può essere interpretata in un contesto più ampio, poiché rappresentante di un'interazione di grandezze propriamente appartenenti a più discipline. Al suo interno, infatti, comprende sia grandezze strettamente economiche-sociali sia energetiche.

Quindi si ottiene l'indicatore cercato:

$$EL = IE \cdot PL = \frac{E}{PIL} \frac{PIL}{n_{tot}} = \frac{E}{n_{tot}}$$
 (5.10)

che consente di esprimenre un significato per quanto riguarda anche la sostenibilità.

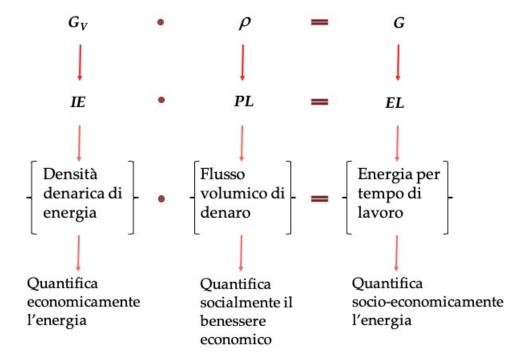


Figura 5.1: Schematizzazione dell'analogia delle diverse grandezze utilizzate nella costruzione del nuovo indicatore

E'interessante notare come la grandezza principale su cui si basano le maggiori scelte politiche per l'economia e la politica di un Paese (PIL) venga meno, senza che però sparisca il valore commerciale (prezzo) dell'energia che è una informazione racchiusa all'interno della quantità di energia primaria utilizzata che è sempre associabile al suo costo.

In Tabella 5.5 si riporta il calcolo per l'indicatore EL ottenuto attraverso i dati della World Bank per IE e PL.

La grandezza EL può essere ottimizzata affinché il costo energetico per ora lavorata venga minimizzato e, quindi, può essere considerata come un punto di partenza per una analisi più ampia, sia a livello energetico, economico e sociale.

Da un punto di vista termodinamico, però, emerge subito come si faccia riferimento, anche in questo caso, all'energia primaria consumata e come in nessun modo compaia la qualità dell'energia che si sta utilizzando. Risulta quindi opportuno introdurre una analisi di secondo principio all'indicatore trovato.

Tabella 5.5: Dati rielaborati dalla World Bank e ottenuti attraverso la (5.10) espressi in MJ·h⁻¹

Luogo/ Paese	2006	2007	2008	2009	EL 2010	2011	2012	2013	2014	2015
Mondo	167831	169880	170403	168335	175900	176521	177858	178116	175314	173758
Africa Sub-Sah.	69678	70447	71134	69811	70142	70002	69171	68443	68207	67736
Amer. Lat.& Caraibi	123908	123110	124463	122104	126402	126659	129406	129991	129074	124067
Area Euro	367278	354530	350880	337953	351681	336862	336139	335946	322120	324475
Sud Asia	48004	50690	52578	56672	58565	60345	62357	62391	65048	65725
UE	344470	332420	327581	314080	327864	314777	313226	310622	296220	297326
OECD	425121	420308	411805	400914	412773	401350	395132	394787	383525	377338
Argentina	187118	185930	194081	186908	194715	191842	190769	194485	197060	198934
Australia	484374	485482	490325	489704	480467	474597	464155	460562	452434	444449
Belgio	569666	544747	553382	534651	566907	526865	502743	519065	485752	486701
Brasile	109609	114164	117747	112693	123359	124855	129512	132907	135191	133193
Canada	668117	656029	651232	637119	634636	641606	626632	627263	638513	613806
Cina	111808	120010	124016	132208	145616	155822	161598	166687	161716	162732
Danimarca	305689	298251	286571	283012	307364	284722	275444	282796	247482	244789
Emirati Arabi	580491	533475	544369	486447	453348	455818	464396	475981	492332	487756
Fed. Russa	401452	392710	400220	384506	405362	419296	425930	421534	419094	413084
Finlandia	644036	621803	588431	573547	631188	600341	577131	571258	581667	556673
Francia	422715	410978	407101	393332	404769	389211	389532	391922	376651	382258
Germania	390023	360768	360398	337696	351880	326573	325784	329029	315303	315738
Giappone	353695	346074	333504	322742	341290	318135	310970	312308	286184	278660
Grecia	262856	260442	259498	253548	245339	255911	278115	256769	258569	253995
India	50295	53512	56153	61432	63940	66235	68994	69090	72487	73286
Italia	338396	335473	330207	315218	326416	316120	305834	302249	282471	292084
Portogallo	203513	204643	198586	202029	198252	199274	194858	200415	195048	200111
Regno Unito	312472	298166	289603	275968	285418	262634	267785	260713	240533	238217
Spagna	289689	286588	279474	274026	277791	278537	290337	278305	274027	277339
Sudafrica	376653	393444	407321	412467	418966	411201	396292	386803	395422	372171
Svizzera	285935	265994	269563	269629	265162	250280	249041	257093	231268	223107
II S A	655927	661985	645655	636761	655105	642237	621367	623008	620764	603470

5.9 Costruzione di un nuovo Indicatore Termodinamico, Economico, Sociale e Ambientale

La termodinamica presenta, quindi, un gran numero di applicazioni ed una integrazione di molte metodologie per l'analisi dei flussi energetici, materiali ed economici [203–220]. Molte applicazioni dell'analisi exergetica sono state sviluppate nei settori della *Cleaner Production*, dell'*Industrial Ecology* e dell'analisi LCA per l'analisi dell'esaurimento delle risorse, delle attività della produzione [207]. Tutte le metodologie proposte per la valutazione dei costi e dei benefici, però, sono ancora sottoposti ad un'analisi critica, senza che si riesca ad arrivare ad un modello efficace, completo e condiviso [221–223].

Sciubba, ad esempio, sottolinea come nel Secondo Principio della Termodinamica sia insito il concetto della negazione dell'auto-mantenimento di un processo in uno stato "sostenibile" senza avvalersi di un continuo apporto di exergia e della sua distruzione [168].

E' possibile, dunque, applicare concetti termodinamici ai sistemi socio-economici, basandosi sull'analisi delle irreversibilità. Non è sufficiente una analisi energetica poiché questa non tiene in considerazione dell'informazione riguardo alla qualità dell'energia impiegata, ottenibile soltanto mediante un'analisi di secondo principio. Il Secondo Principio della Termodinamica implica l'impossibilità della conversione di tutto il calore in lavoro utile. Servono quindi dei parametri che aiutino nella valutazione della massima quantità di lavoro ottenibile da un dato sistema attraverso diverse fonti energetiche. Questo parametro può essere l'exergia, ovvero l'energia realmente disponibile alla conversione a definite condizioni dell'ambiente esterno; l'informazione che fornisce riguarda anche la qualità dell'energia persa durante il processo considerato.

Le irreversibilità sono fondamentali nel processo di progettazione e di ottimizzazione di componenti e/o di processi. Queste vengono analizzate attraverso il teorema di Gouy-Stodola, con la generazione di entropia che afferma come l'exergia persa in un processo sia proporzionale alla generazione di entropia [126, 135].

L'exergia, come illustrato nel Capitolo 4, è il massimo lavoro all'albero ottenibile da un sistema in relazione al suo ambiente esterno, considerato in equilibrio, ad una certa pressione, una certa temperatura ed una certa composizione chimica. Può essere considerata come misura della capacità di un sistema di causare cambiamenti, dovuta al suo equilibrio instabile in relazione all'ambiente esterno.

L'exergia non è solo uno strumento utile alla progettazione per avere processi/prodotti con maggiore efficienza ad un costo minore [126] ma anche per valutarne le conseguenze sociali, etiche ed ambientali. Infatti:

- permette di valutare l'impatto dell'utilizzo della risorsa considerata sull'ambiente;

- permette di valutare un utilizzo più efficiente delle risorse energetiche, la quantificazione delle perdite e degli scarti;
- permette di progettare un prodotto già esistente riducendo le inefficienze.

Ciò che caratterizza i sistemi aperti sono proprio le interazioni che questi hanno con il loro ambiente esterno. A causa di queste interazioni si ha generazione di entropia legata ad i fussi di massa, di energia, di ioni e flussi chimici in generale. Ma questa generazione di entropia porta con sé alcune informazioni, spesso non considearate, infatti la generazione di entropia può essere vista come una sorta di comunicazione tra sistema e ambiente. L'ambiente presenta nella maggior parte dei casi un vantaggio rispetto al sistema complesso considerato: è più facile da caratterizzare e, spesso, risultano più semplici da misurare le grandezze fondamentali che ne caratterizzano il suo stato. Inoltre la causa di ogni impatto può essere vista come l'interazione stessa tra il sistema ed il suo ambiente.

5.9.1 Equivalent Primary Resource for the Work-Hour

Partendo dall'indicatore Intensità energetica per ora lavorata EL, sviluppato nel Paragrafo 5.8.1 che, come già sottolineato, presenta il limite di considerare l'energia primaria in ingresso, senza considerarne la qualità che può essere introdotta soltanto con l'exergia, si introduce un nuovo indicatore che abbia a numeratore l'exergia in ingresso Ex_{in} .

Quindi, in modo simile a quanto fatto da Sciubba per introdurre nel calcolo exergetico anche risorse non propriamente energetiche nel suo approccio EEA, visto nella Equazione (4.51), si introduce il nuovo indicatore, chiamato *Equivalent Primary Resource for the Work-Hour EPRW H*:

$$EPRWH = \frac{Ex_{in}}{\sum_{i} n_{w,i} n_{h,i}}$$
 (5.11)

dove Ex_{in} è l'exergia in ingresso, n_h il numero di ore lavorate moltiplicate per il numero di lavoratori n_w .

Questo indicatore quantifica il costo exergetico necessario per sostenere le ore di lavoro dei singoli lavoratori ed il conseguente flusso di capitale generato.

5.9.2 Exergy Inefficiency

Per rappresentare in modo efficace anche la maturità tecnologica e, quindi, l'efficienza di un processo o di un sistema ci si deve riferire alla quantità di exergia persa che può essere definita sia come quella persa per irreversibilità del sistema W_{λ} sia quella totale, comprendente sia le irreversibilità del processo sia l'exergia degi scarti in uscita Ex_{λ} .

Dal Teorema di Gouy-Stodola, scritto nell'Equazione (4.32), emerge come l'indisponibilità, ovvero il lavoro perso a causa delle irreversibilità del sistema, possa essere un parametro utile per definire il livello tecnologico di un processo confrontato con l'exergia in ingresso Ex_{in} , quindi si può definire un indicatore termodinamico, *inefficienza exergetica* (Exergy Inefficiency) ε_{λ} che quantifichi quanto influiscano le perdite di processo:

$$\varepsilon_{\lambda} = \frac{W_{\lambda}}{Ex_{in}} = \frac{T_0 \, S_{gen}}{Ex_{in}} \tag{5.12}$$

Ad un valore inferiore di ε_{λ} corrisponde un minor consumo energetico e, quindi, una maggior maturità tecnologica di un sistema produttivo e/o di un settore della produzione.

Unavailability Percentage

La (5.12) può anche essere espressa in termini percentuali come mostrato in (5.13), introducendo la *Unvailability Percentage*:

$$\varepsilon_{\lambda}^{\%} = \frac{W_{\lambda}}{Ex_{in}} 100\% \tag{5.13}$$

5.9.3 Equivalent Wasted Primary Resource for the Work-Hour

Come si è analizzato precedentemente, per avere una rappresentazione della maturità tecnologica e l'efficienza di un processo è più utile riferirsi all'exergia persa o al lavoro perso per irreversibilità nel sistema considerato più che al quantitativo di exergia in ingresso Ex_{in} e, moltiplicando tra loro ε_{λ} e EPRWH emerge proprio come le irreversibilità del sistema diventino un parametro fondamentale per valutare il costo exergetico e, quindi, il livello tecnologico del processo ed il suo effetto sul settore sociale dell'occupazione, rappresentata dal numero di ore lavorate e da quello dei lavoratori; si ottiene così:

$$EPRWH_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot EPRWH = \frac{T_0 S_{gen}}{\sum_{i} n_{w,i} n_{h,i}}$$
 (5.14)

Questa grandezza quantifica il costo dell'exergia persa richiesta per sostenere un'ora di lavoro e generare quindi redditività.

Per analizzare processi strettamente tecnici/tecnologici si intuisce come il parametro di riferimento numero di lavoratori per ore di lavoro non possa essere rappresentativo e, quindi, risulta necessario effettuate un riadattamento al sistema in analisi.

Si deve, quindi, generalizzare il concetto espresso dall'indicatore stesso. Questo risulta innovativo per la sua capacità intrinseca nel potere rispondere a problematiche in settori differenti come ad esempio la sostenibilità, il possibile impatto socio-economico del processo considerato, lo sfruttamento dell'informazione contenuta nell'exergia persa adottando metodi appartenenti all'analisi exergetica ed alla termoeconomia.

La formulazione dell'indicatore introdotto $EPRWH_{\lambda}$, generalizzata al massimo, può essere riscritta come nell'Equazione (5.15), dove EI_{λ} indica l'indicatore ambientale che considera le perdite exergetiche:

$$EI_{\lambda} = \frac{\text{Perdita Exergetica}}{\text{Effetto Desiderato Obiettivo}}$$
 (5.15)

Capitolo 6

Applicazioni

6.1 Introduzione

Negli ultimi venti anni, i problemi legati all'ambiente sono stati introdotti in tutti i campi di ricerca per cercare di arginare i danni prodotti dall'attività antropica negli ultimi secoli. Anche in economia esiste una branca che la analizza rivestendo sempre più nel tempo un ruolo centrale per l'analisi dell'attività politica e sociale, comprendendo problematiche globali come il cambiamento climatico e la continua perdita di biodiversità. Le ricerche in questo campo si focalizzano principalmente sulla valutazione delle risorse ecologiche e sulla progettazione di strumenti politici per gestire tali beni che sono direttamente correlate allo sviluppo sostenibile.

Nel campo ingegneristico, fin dai primi anni '80 l'ottimizzazione dei sistemi energetici e della produzione di potenza è stato il principale obiettivo per il miglioramento dei processi di produzione [224]. Adrian Bejan ha introdotto un nuovo approccio nella massimizzazione della potenza con modelli associati ai motori termici legati alle irreversibilità dovute al trasferimento del calore, arrivando al risultato che ad una massimizzazione della potenza estraibile corrisponda ad una minimizzazione del rate di generazione di entropia \dot{S}_g nel tempo [225], che, in accordo con il teorema di Gouy-Stodola, equivale alla generazione massima di entropia S_g [133, 136, 137].

Quindi la generazione di entropia si è dimostrata uno strumento utile alla progettazione per riconoscere i miglioramenti che si possono ottenere da un sistema e, allo stesso tempo una misura della sostenibilità ambientale. Il processo con minor rate di generazione di entropia risulta più sostenibile poiché realizza la conversione energetica in modo più efficiente [226, 227].

Per validare l'inserimento dei nuovi indicatori proposti nella Sezione 5.9 si sono analizzati dei dati pubblicati in letteratura per diverse differenti applicazioni: dal settore strettamente tecnico con l'analisi di diversi impianti, ai diversi componenti socioeconomici ed energetici di uno Stato, all'efficienza di un Comune ed infine l'applicazione ai biocarburanti.

6.2 Applicazione a diversi impianti di conversione di potenza

In questo paragrafo si applicano gli indicatori presenti nella Sezione 5.9 a quattro impianti e tecnologie reali per la conversione di potenza con la finalità di confrontare le diverse tecnologie impiegate nel settore industriale. Gli impianti considerati sono:

- A Impianto a vapore funzionante con ciclo Rankine, di cui i dati sono stati ricavati in letteratura [228]. L'impianto è privo di surriscaldamenti ed è cogenerativo, produce sia calore sia energia elettrica, con una potenza in uscita pari a 232.60 MW. Dall'analisi exergetica emerge come l'exergia in uscita sia pari a 144.73 MW, quella in ingresso è di 386.10 MW e la potenza elettrica generata è pari a 88.70 MW, l'exergia persa per le irreversibilità associate al processo di combustione, al riscaldamento del fluido di processo, allo scambio termico, etc. è di 241.37 MW meno la potenza generata.
- **B** Si tratta dello stesso impianto visto nel punto **A** ma modificando le condizioni in ingresso nella turbina e riducendo le differenze di temperatura all'interno degli scambiatori; i dati complessivi relativi all'impianto si modificano come segue: exergia in uscita 174.25 MW, quella in ingresso è di 469.03 MW, la potenza elettrica generata è pari a 118.22 MW, l'exergia persa per le irreversibilità associate al processo di combustione, al riscaldamento del fluido di processo, allo scambio termico, *etc.* è di 294.78 MW meno la potenza generata.
- C Si tratta dello stesso impianto visto nel punto A inserendo un surriscaldamento tra il primo ed il secondo stadio della turbina ed aumentando la pressione in uscita dal generatore di vapore; i dati complessivi relativi all'impianto si modificano come segue: exergia in uscita 168.11 MW, quella in ingresso è di 442.78 MW, la potenza elettrica generata è pari a 112.08 MW, l'exergia persa per le irreversibilità associate al processo di combustione, al riscaldamento del fluido di processo, allo scambio termico, etc. è di 274.78 MW meno la potenza generata.
- **D** Impianto operante con un ciclo Rankine subcritico, i dati sono stati reperiti in letteratura [229] e sono di un impianto situato in India a carbone pulito. Vengono prodotti dal generatore 32.00 MW. Il generatore di vapore è a letto fluido con una capacità pari a 140×10^3 kg h⁻¹ di vapore al 100% BMCR (boiler maximum continuous rating). Il condensatore è raffreddato

ad aria, facendo condensare il vapore scaricato dalla turbina. Si considera la composizione del combustibile in massa in ingresso per valutarne l'exergia chimica ed il calore in ingreso è considerato nel bilancio dell'exergia chimica. L'exergia in ingresso totale è pari a 72.26 MW, quella in uscita è di 28.64 MW, la potenza elettrica generata è pari a 32.00 MW, l'exergia persa per le irreversibilità associate al processo di combustione, al riscaldamento del fluido di processo, allo scambio termico, etc. è di 11.62 MW. La temperatura di riferimento considerata è $T_0=293~{\rm K}$ e quella superiore del ciclo pari a $T_H=790~{\rm K}$.

Le principali grandezze coinvolte per i diversi impianti sono riassunte in Tabella 6.1 ed in Figura 6.1 viene mostrato un grafico di confronto tra i valori di *Unavailability* percentage ottenuti.

Impianto	Exergia in ingresso [MW]	Exergia in uscita [MW]	Potenza in uscita [MW]	Exergia persa [MW]	Unavailability percentage %
A	386.10	144.73	88.70	152.67	39.54
В	469.03	174.25	118.22	176.56	37.64
C	442.78	168.11	112.08	162.59	36.72
D	72.26	28.64	32.00	11.62	16.08

Tabella 6.1: Dati e ε_{λ} per i quattro impianti considerati

Come emerge dai dati, esiste una grande differenza nella *Unavailability Percentage* soprattutto per le diverse tecnologie impiegate. Il valore che si ottiene apportando, invece, miglioramenti allo stesso impianto (Impianti A, B e C) è minore (per il secondo del 4.80% e per il terzo del 7.14%) anche se è chiaramente evidente una sua diminuzione, questo porta a concludere, dal punto di vista termodinamico, che ad un miglioramento attraverso l'ottimizzazione termodinamica di processo si giunga ad una minor presenza di exergia persa e, quindi, ad un migliore sfruttamento delle risorse exergetiche.

Il valore che si ottiene tra i tre impianti è confrontabile quando viene effettuata un'ottimizzazione di processo ma, la grande differenza, emerge quando si confrontano tecnologie differenti impiegate per la produzione come negli esempi di energia elettrica.

Si deve comunque considerare che l'utilizzo di una determinata tecnologia implica l'uso di predefiniti processi chimici e fisici; questi presentano un limite superiore di conversione dell'energia. Quindi, il processo di ottimizzazione risulta limitato dalla natura specifica del processo in questione.

Non avendo a disposizione i dati del numero di lavoratori ed i rispettivi turni di lavoro nei diversi impianti, si può comunque effettuare un'analisi ipotizzando di potere ragionare a parità di numero di dipendenti e di ore di lavoro. Il risultato risulta, quindi direttamente proporzionale all'exergia persa durante il processo. Quindi con andamenti del tutto analoghi a quelli riportati in Figura 6.1.

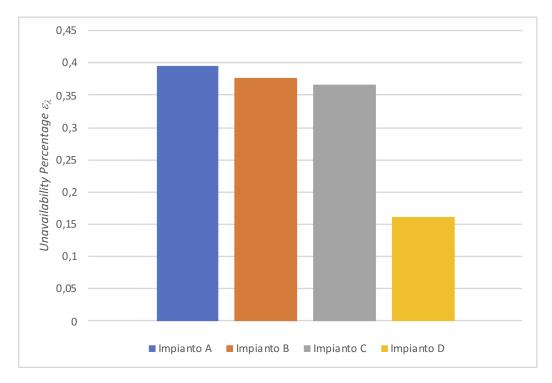


Figura 6.1: Rappresentazione grafica dei valori di *Unavailability Percentage* ottenuti per i diversi impianti, considerando le diverse tecnologie

6.3 Applicazione ad un impianto di distillazione

In questo Paragrafo si considera l'analisi exergetica del processo di distillazione del petrolio, vengono utilizzati i dati presenti in letteratura in [230] in cui due diversi tipi di distillazione vengono messi a confronto (a singolo stadio e a doppio stadio).

Il valore exergetico del petrolio greggio nel suo stato grezzo è basso e, non è possibile una sua applicazione pratica in campo industriale; è costituito da una miscela di idrocarburi, ciascuno dei quali caratterizzato dal proprio peso molecolare, anche dopo la separazione di gas, acqua, H₂S ed altre impurità. Nella raffineria, quindi, avviene la separazione del greggio in:

- miscele di basso peso molecolare come ad esempio il GPL;
- miscele di composti ad elevato peso molecolare (benzina, cherosene, gasolio, olio combustibile, bitume).

Per effettuare la trasformazione da greggio a combustibili di utilizzo industriale sono necessari processi chimici e fisici che avvengono all'interno dei diversi impianti costituenti una raffineria. La separazione nei diversi componenti avviene all'interno delle colonne di distillazione, dopo essere stato desalinizzato e purificato. Le temperature

di lavoro per la distillazione possono arrivare a superare i 400°C ed il greggio allo stato gassoso viene inviato alle colonne di distillazione e fatto condensare a pressioni e temperature differenti; ogni componente presenta infatti un punto di ebollizione differente che è sfruttato per la separazione e la condensazione [231].

All'interno di un impianto per la raffinazione del petrolio si hanno diversi componenti come ad esempio le fornaci, le torri di distillazione, la rete di scambiatori di calore per citarne alcuni. Per l'analisi energetica l'obiettivo è quello di massimizzare la resa dei prodotti che si ottengono dal processo mentre quello dell'analisi exergetica e, quindi, anche da un punto di vista ambientale ed economico l'obiettivo diventa massimizzare l'utilizzo delle risorse energetiche.

Ed è proprio il processo di distillazione uno dei più energivori per tutta l'industria chimica; da un punto di vista exergetico, nelle raffinerie e nelle indusrie chimiche, la distruzione di exergia che avviene in questo processo ammonta a circa un quarto del totale [232].

Nella maggior parte delle raffinerie, il petrolio greggio viene trasformato in due torri distinte: la torre atmosferica in cui avviene la separazione degli idrocarburi più leggeri e quella a vuoto dove, invece, avviene l'estrazione delle frazioni più pesanti [122]. Ciò che si ottiene dall'impianto di distillazione può essere già il prodotto finale o Ia materia prima per altri impianti in cui il risultato viene lavorato.

La distillazione è possibile solo una volta che il petrolio grezzo ha subito i processi di decantazione, di desalificazione e di stabilizzazione, ovvero dopo essere stato purificato con l'eliminazione dell'acqua, dei sali, dei solidi in sospensione e dei gas disciolti contenuti nella miscela. Il prodotto così ottenuto viene riscaldato in una fornace per convezione con i gas esausti caldi provenienti dalla combustione di carburante, quindi le sue frazioni più leggere iniziano a vaporizzare al crescere della temperatura.

Solitamente all'uscita dalla fornace (temperatura compresa tra i 300°C ed i 380°C) si ha una miscela allo stato liquido per il 25% e nello stato di vapore per il 75%. Il petrolio greggio inizia a vaporizzare all'aumentare del calore; tuttavia, allo sbocco, il petrolio grezzo non viene completamente vaporizzato [231].

La carica di greggio può provenire direttamente dai serbatoi di stoccaggio a temperatura atmosferica ma, nella maggior parte dei casi, questo viene pre-riscaldato facendo passare la carica attraverso una serie di scambiatori che utilizzano le elevate temperature dei prodotti delle colonne di distillazione come fluido caldo; la temperatura di uscita della carica da questa serie di scambiatori può anche essere dell'ordine dei 280°C. Si ha poi l'ingresso nella fornace e, solo dopo questi passaggi arriva alla colonna di distillazione atmosferica (operante alla pressione atmosferica o leggermente in pressione, di solito nell'ordine dei 200 kPa). All'interno della colonna sono presenti dei piatti forati per consentire il passaggio del vapore e sono posti a differenti altezze. Per ottenere la separazione si mettono in contatto la fase liquida (che scende dalla testa) e i vapori che risalgono dal fondo; il contatto avviene mediante i piatti. La superficie dei piatti è

costituita da una parte forata e da una con dispositivi che mettono in contatto le due fasi ed una zona di stramazzo, ove il liquido passa al piatto inferiore [233].

Il greggio entra nella colonna di distillazione atmosferica in un piatto posto sopra il fondo, vaporizza ulteriomente quando entra e si innalza. Il liquido viene prelevato dal vassoio inferiore, chiamato il residuo atmosferico. Quando il vapore sale, si raffredda mentre passa attraverso i piatti e viene a contatto con il liquido. Le frazioni grezze si depositano nei piatti della sezione di rettifica; vengono prelevate da quattro tagli laterali liquidi a seconda del punto di ebollizione medio. Il residuo della colonna di distillazione atmosferica viene successivamente riscaldato nuovamente prima di essere inviato alla colonna di distillazione a vuoto, utilizzata per la separazione degli idrocarburi più pesanti e per permettere la distillazione a temperature inferiori [230]. La pressione in questo ambiente di solito è di circa 18 kPa nella parte inferiore e in quella superiore di 10 kPa. Il numero di piatti di questa colonna è di norma molto inferiore a quella della colonna atmosferica.

In Tabella 6.2 si considerano i dati dell'analisi exergetica [230] e le relative *Unavailability percentage* (ε_{λ}) calcolate per il caso a singolo stadio e doppio stadio.

Nel caso a singolo stadio il greggio è prelevato da serbatoi a temperatura ambiente, fatto passare attraverso la fornace e mandato solo alla colonna di distillazione atmosferica mentre in quello a doppio stadio presenta due fornaci e due colonne di distillazione: atmosferica e a vuoto.

I risultati complessivi sono per la distillazione a singolo stadio $419.5~\mathrm{MW}$ forniti alla fornace, nello scambiatore avvengono grandi perdite exergetiche dovute all'elevata differenza di temperatura ingresso-uscita (291.8 MW) abbinato ad una bassa efficienza exergetica (50.5%). Nello scambiatore, quindi, si hanno il 68.0% delle perdite. Nella colonna di distillazione si ha una perdita complessiva di $137.2~\mathrm{MW}$ (21.0% delle quali dovuti all'exergia chimica persa durante il processo di separazione).

Mentre per i risultati della distillazione a doppio stadio $380.3~\mathrm{MW}$ sono forniti alle fornaci, negli scambiatore avvengono gran parte delle perdite exergetiche (rispettivamente $71.5~\mathrm{MW}$ nel primo scambiatore e $48.0~\mathrm{MW}$ nel secondo scambiatore). Le efficienze exergetiche degli scambiatori sono rispettivamente di 74.6% e 78.6% mentre nelle due colonne di distillazione l'exergia persa è di $88.2~\mathrm{MW}$ e di $33.4~\mathrm{MW}$ di cui le perdite di exergia chimica ammontano al 45.0% nel primo stadio e 33.0% nel secondo stadio.

Tabella 6.2: Dati e ε_{λ}	per un impianto ne	l caso in cui la	distillazione a	vvenga a singol	o o
a doppio stadio					

Impianto	Exergia in ingresso [MW]	Exergia in uscita [MW]	Exergia persa [MW]	Unavailability percentage %
Singolo stadio		69.8	429.0	86.0
Doppio stadio		110.9	241.1	68.5

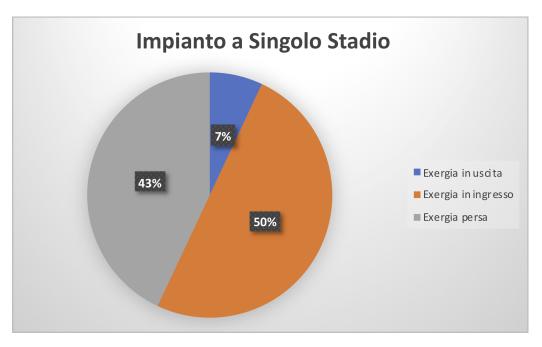


Figura 6.2: Rappresentazione grafica percentuale delle exergie coinvolte per l'impianto a singolo stadio

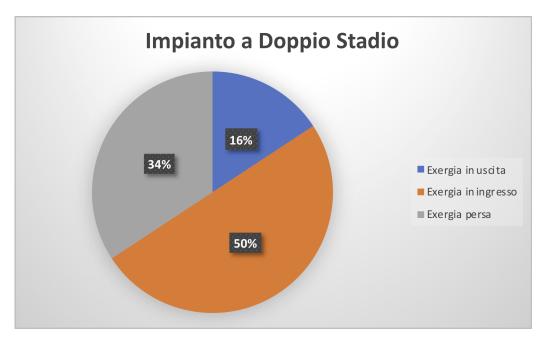


Figura 6.3: Rappresentazione grafica percentuale delle exergie coinvolte per l'impianto a doppio stadio

Dai risultati ottenuti si vede come ad un miglioramento del processo tecnologico corrisponda una minore perdita exergetica nell'intero processo e, quindi come da un'analisi termodinamica possa seguire un processo di ottimizzazione di processo, con un conseguente minore impatto ambientale del processo sull'ambiente. Il Secondo Principio della termodinamica e, quindi, l'analisi exergetica sono molto utili per giungere ad una soluzione che aiuti a diminuire le perdite exergetiche. In Figura 6.2 e Figura 6.3 si mostrano dei grafici a torta riguardanti i flussi exergetici principali.

6.4 Applicazione ai differenti Settori produttivi all'interno di uno Stato

In questo esempio applicativo si vuole valutare la effettiva utilità degli indicatori introdotti nella Sezione 5.9. Si considerano così i diversi Settori Produttivi dell'Italia (dati riferiti al 1990). Il primo *step* per riuscire ad ottenere i valori dell'Inefficienza Exergetica (*Exergy Inefficiency*) è avere i dati relativi all'analisi exergetica per il sistema considerato.

Per l'analisi exergetica di uno Stato è necessario suddividere il sistema nei seguenti settori di:

- 1. Estrazione che comprende quella di materiali preziosi, estrazione da cave, di greggio e gas naturale;
- 2. Conversione, che include al suo interno gli impianti di potenza e di generazione di calore;
- 3. Agricoltura, allevamento, pesca, silvicoltura, caccia ed industrie a queste correlate;
- 4. Industria, industria manifatturiera escluse quelle appartenenti al settore alimentare e di lavorazione del petrolio;
- 5. Servizi per il trasporto;
- 6. Settore terziario e servizi (escluso il trasporto);
- 7. Settore domestico e familiare;

Si devono considerare tutti i flussi esistenti tra questi Settori e con l'ambiente. Ogni Settore è caratterizzato da diversi elementi riassumibili come:

- Risorse, suddivise ulteriormente in primarie (fonti fossili, solari, eoliche, geotermiche, minerarie, metallurgiche, idriche) e secondarie (dovute a lavorazioni successive sulle primarie come la raffinazione del greggio, la lavorazione suli metalli e su quanto estratto);

- Risorse naturali (come quelle prodotte dall'agricoltura, dal legno, dall'allevamento, *etc.*);
- Prodotti (prodotti e servizi ottenuti dall'industria, dal settore terziario e da quello dei trasporti);
- Rifiuti: flussi prodotti dal sistema e forniti all'ambiente di rifiuti organici e non;
- Scarti suddivisi in diversi flussi come ad esempio i gas esausti provenienti dalla combustione, il calore rilasciato all'ambiente dai diversi processi produttivi così come quello diffuso o irradiato;
- Lavoro da parte dell'uomo.

Inoltre, si devono prendere in considerazione per i seguenti fattori le rispettive affermazioni sottoriportate:

- Combustibili fossili ed energie rinnovabili: l'exergia associata ai vettori energetici è considerato essere pari al prodotto di un fattore che ne considera la qualità moltiplicato per la sua capacità di rilasciare calore lorda;
- **Trasporti:** l'exergia associata a questo Settore è legata al vettore di energia primaria, quindi su base fossile;
- Acqua dolce e non: lo stato exergetico di riferimento per l'acqua è assunto essere pari a quello dell'acqua marina di cui l'exergia chimica è considerata essere nulla, mentre quella dell'acqua dolce risulta essere pari a 50 MJ·m⁻³ [234];
- Elementi nutritivi: poiché lo scopo del cibo è quello di fornire energia a chi ne usufruisce, il flusso exergetico considerato è pari al contenuto calorico di questo;
- Materiali per costruzione/produzione: per quantificare il flusso exergetico dovuto a tutti i materiali utilizzati per la costruzione e la generazione di nuovi prodotti se ne considera il loro contenuto in exergia chimica (raccolte in [235]) e lo si moltiplica per la massa di materiale utilizzato nell'anno considerato per ogni processo;
- Carta e legna: il contenuto exergetico della legna per produzione energetica è considerato essere pari a $10.44~{\rm GJ\cdot m^{-3}}$, mentre, per quanto riguarda il legno da costruzione la sua exergia risulta essere pari a $8.00~{\rm GJ\cdot m^{-3}}$, con una densità media pari a $\rho_{\rm legna} = 450~{\rm kg\cdot m^{-3}}$; infine, l'exergia della carta risulta essere pari a $17.00~{\rm GJ\cdot t^{-1}}$.

L'analisi exergetica settore per settore ed il bilancio exergetico dello Stato Italiano sono stati calcolati da Wall et~al. in [236], la popolazione italiana per l'anno di riferimento era di 56.690×10^6 abitanti ed il numero totale degli occupati era di 21.528×10^6 (dati ISTAT).

Le considerazioni di base nell'analisi exergetica della società italiana sviluppata da Wall *et al.* possono essere riassunte come:

- 1. L'afflusso di energia derivante dal Sole nell'Italia è stimata essere pari a circa 1 x 10 PJ·yr⁻¹. Questo flusso può essere convertito principalmente per il riscaldamento dell'acqua nelle abitazioni (considerando un pannello solare medio che può produrre circa 20 m³ annui di acqua calda a 40°C per m² di superficie).
- 2. L'exergia del legno si considera pari a 8.00 GJ·m⁻³, il contenuto exergetico della legna è ipotizzato come se si avesse la totale trasformazione dell'exergia chimica e di quella all'interno della struttura molecolare. La silvicoltura è sfruttata per la produzione di materiali per costruzione, per la produzione della carta, e per combustibile domestico. La quantità di legna tagliata all'interno dei confini Italiani per l'anno di riferimento è stata per la legna da costruzione pari a 0.53 GJ *procapite* mentre quella per la produzione di carbone da legna pari a 0.01 GJ *pro-capite*, per un totale di 1.04 GJ *pro-capite*. Le importazioni di legno, legname, carta sono state pari a 4.79 GJ *pro-capite* mentre le esportazioni di carta si sono attestate all'incirca a 0.46 GJ *pro-capite*. Per quanto riguarda la lignina 5.33 GJ *pro-capite*, insieme a 0.89 GJ *pro-capite* di altri combustibili e 0.44 GJ *pro-capite* di elettricità necessari per la trasformazione in 2.77 GJ *pro-capite* di prodotti utili, in calore ed in carta. L'exergia persa risulta essere pari a circa 3.89 GJ *pro-capite*.
- 3. Per quanto riguarda il settore agricolo e di produzione alimentare si considerano come elementi produttivi la radiazione solare, i fertilizzanti, i mangimi, i combustibili, l'elettricità. L'estensione dei terreni agricoli considerato è di 121500 km², ovvero il 41% della superficie totale. Il contenuto exergitco delle diverse coltivazioni è stimato essere pari a circa 10.00 GJ *pro-capite* ed in aggiunta a questi se ne stimano all'incirca altri residuali all'incirca con lo stesso contenuto exergetico. L'exergia impiegata per la produzione agricola è stata stimata essere pari a 1.59 GJ *pro-capite*, mentre per l'industria alimentare 0.74 GJ *pro-capite*. I dati relativi all'importazione ammontano a 4.00 GJ *pro-capite*, mentre per le esportazioni 1.00 GJ *pro-capite*. Ottenendo in questo modo un *input* produttivo di circa 20.00 GJ *pro-capite*, un consumo di cibo pari a 4,00 GJ *pro-capite* (*output* di processo) con una exergia persa pari a 9.67 GJ *pro-capite*.
- 4. Per quanto riguarda l'energia elettrica, questa viene utilizzata in tutti i settori: per l'industria che tratta i prodotti dalla silvicoltura, per la produzione alimentare, per

il riscaldamento, per illuminare, per raffrescare, per trasmettere il moto in modo meccanico, nei processi chimici, nel settore terziario e commerciale, nell'utilizzo quotidiano. Si è registrato un consumo nelle industrie meccaniche e tessili pari a circa 1.73 GJ *pro-capite*, nelle industrie metallurgiche di circa 1.60 GJ *pro-capite*, nelle industrie chimiche di circa 1.23 GJ *pro-capite*, nelle industrie ceramiche e nelle restanti industrie pari a circa 0.80 GJ *pro-capite*, 0.38 GJ *pro-capite* nel settore dei trasporti, 5.82 GJ *pro-capite* nel settore commerciale e casalingo. In Italia la produzione di energia elettrica da fonte idroelettrica, nel 1990, si attestava a 2.58 GJ *pro-capite*, quella geotermica pari a 1.00 GJ *pro-capite*, quella da centrali termoelettriche pari a 11.15 GJ *pro-capite* e 2.16 GJ *pro-capite* provenienti da importazione. La produzione totale quindi si attestava a 15.71 GJ *pro-capite* di cui 2.32 GJ *pro-capite* persi nel trasporto lungo la rete elettrica nazionale.

- 5. Per quanto riguarda il settore metallurgico questo si considera come unicamente di produzione di acciaio. Per quanto riguarda i metalli introdotti in altoforno o utilizzati per la produzione si ottiene una exergia di circa 3.85 GJ *pro-capite*. La produzione totale di acciaio annua pari a 25.50 × 10⁶ t, mentre per la ghisa di 11.90 × 10⁶ t pari a 4.47 GJ *pro-capite*. L'exergia ottenuta da altri metalli calcolata come circa 0.36 GJ *pro-capite*. Per questa produzione complessivamente sono necessari 4.83 GJ *pro-capite* di metallo e 4.43 GJ *pro-capite* di carbone per la produzione del coke ed altri combustibili necessari per alimentare l'altoforno e per la produzione di metalli finiti, insieme a 1.67 GJ *pro-capite* di elettricità.
- 6. L'utilizzo di combustibili si è attestato rispettivamente per il gas naturale a 28.38 GJ pro-capite, per il petrolio 68.01 GJ pro-capite e per il carbone 10.22 GJ pro-capite. All'interno del settore dell'industria chimica i combustibili rappresentano anche una delle principali materie prime, quindi, una grande parte della loro exergia rimane all'interno dei prodotti, senza che si abbiano eccessive perdite di conversione. Non solo, si stiama che nell'anno di riferimento siano stati prodotti, derivanti dai combustibili: asfalto, lubrificanti, plastiche, gomma, grassi, fertilizzanti per un totale di 12.11 GJ pro-capite. Per i sistemi di trasporto, invece, si sono impiegati all'incirca 25.00 GJ pro-capite di carburante, mentre 7.11 GJ pro-capite si sono impiegati nel settore energetico come ad esempio nelle raffinerie di petrolio e 18.92 GJ pro-capite per la conversione diretta a fonte di riscaldamento nelle abitazioni e nel settore commerciale. 27.74 GJ pro-capite sono stati utilizzati per produrre energia elettrica nelle centrali termoelettriche. 6.33 GJ pro-capite sono stati utilizzati nell'industria ceramica (per produrre calore principlamente) mentre 2.10 GJ pro-capite sono stati impiegati nell'industria meccanica e tessile.
- 7. Per quanto riguarda il riscaldamento, questo dipende dalla temperatura interna del volume riscaldato; considerando una temperatura interna costante di 20°C il fattore exergetico ammonta a 0.03, ipotizzando un fattore di perdita del 3.0% sia per il

periodo di riscaldamento sia per il periodo di raffrescamento e trascurando altre perdite come quelle allo scarico, quantificate minori rispetto a questa percentuale, il totale dell'exergia per il riscaldamento ed il raffrescamento, ottenuto moltiplicando l'energia fornita per l'efficienza (assunta pari a 0.7), con il fattore exergetico di 0.03, ottenendo 0.02.

Si riportano i risultati complessivamente ottenuti per le grandezze in analisi in Tabella 6.3, per il calcolo dell'indicatore *Equivalent Wasted Primary Resource for the Work Hour* si è ipotizzato che tutti i lavoratori lavorassero per 8 h al giorno con un numero totale di 220 giorni lavorativi annui.

Tabella 6.3: Risultati dell'analisi exergetica, ε_{λ} , E.	$PRWH$, $EPRWH_{\lambda}$ per l'anno 1990
--	--

Grandezza	Simbolo	Valore	UdM
Exergia in ingresso	Ex_{in}	140.00	GJ pro-capite
Exergia in uscita	Ex_{out}	25.00	GJ pro-capite
Lavoro prodotto	W	13.55	GJ pro-capite
Exergia persa	Ex_{λ}	101.45	GJ pro-capite
Unavailability Percentage	$arepsilon_{\lambda}$	0.72	-
Equivalent Primary	EPRWH	209.48	$ m MJ~h_w^{-1}$
Resource for the Work Hour			
Equivalent Wasted Primary	$EPRWH_{\lambda}$	151.80	$ m MJ~h_w^{-1}$
Resource for the Work Hour			

Dai dati disponibili per il 1990 dello Stato Italiano e vedendo la *Unavailability Percentage* calcolata, emerge come in Italia l'utilizzo delle tecnologie fosse inefficiente, confermato dall'*Equivalent Wasted Primary Resource for the Work Hour*. Inoltre, avendo a disposizione i dati exergetici per settore, è possibile utilizzare l'indicatore riguardante l'indisponibilità per confrontare tra loro i settori (come mostrato in Figura 6.4) e per verificare dove risiedano le perdite maggiori per potere ottimizzare i processi impiegati nel settore e le tecnologie adottate.

6.5 Applicazione al Comune di Alessandria

Per verificare la validità dell'indicatore *Equivalent Wasted Primary Resource for the Work-Hour*, sviluppato nel Paragrafo 5.9.2, si è applicato l'approccio proposto da Sciubba in [237], suddividendo il sistema considerato (Comune di Alessandria, con una superficie di 204 km², con una popolazione di 93922 abitanti) in diversi settori:

(1) Estrazione;

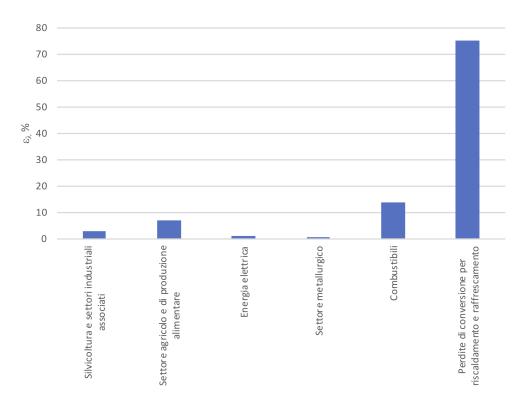


Figura 6.4: Indisponibilità *Unavailability Percentage* valutata per settore rispetto all'exergia totale Nazionale

- (2) Conversione, che include al suo interno gli impianti di potenza e per il riscaldamento;
- (3) Agricoltura, pesca, silvicoltura ed industrie a queste correlate;
- (4) Industria, industria manifatturiera escluse quelle appartenenti al settore alimentare;
- (5) Servizi di trasporto;
- (6) Settore terziario e servizi (escluso il trasporto);
- (7) Settore domestico.

Tutte le interazioni e, quindi, i flussi tra i settori sopra citati all'interno del sistema devono essere considerati. Questi possono essere riassunti come:

1. Risorse, suddivise in primarie (fonti fossili, energia solare, eolica, mineraria, geotermica ed idraulica) e secondarie (derivanti dalla lavorazione delle fonti fossili, lavorazioni dei materiali preziosi e dai metalli);

- 2. Risorse Naturali: prodotti dell'agricoltura, legno, fibre naturali, pesce, allevamento e pastorizia;
- 3. Prodotti e servizi generati dall'industria, dal settore terziario e dai settori di trasporto;
- 4. Lavoro umano;
- 5. Scarti: gas esausti dalla combustione, calore disperso nell'ambiente, etc.

Rifacendosi ad i dati presenti in letteratura [126] (riferiti all'anno 2004) si distinguono i seguenti flussi exergetici, escludendo i flussi di prodotti e servizi come in [237]:

- il flusso exergetico in ingresso per il settore terziario coinvolge in particolare il consumo per il riscaldamento, per i sistemi idrici e per i dispositivi elettrici/elettronici; l'85.0% del flusso exergetico in ingresso dovuto all'elettricità è di calore a bassa temperatura;
- il relativo flusso exergetico in uscita dal settore terziario;
- il flusso exergetico in ingresso per il settore residenziale che include al suo interno riscaldamento delle abitazioni, consumo elettrico, illuminazione, *etc.*;
- il relativo flusso exergetico in uscita dal settore residenziale ;
- il flusso exergetico in ingresso proveniente dal settore del trasporto pubblico;
- il relativo flusso exergetico in uscita proveniente dal settore del trasporto pubblico;
- il flusso exergetico in ingresso proveniente dal settore del trasporto privato;
- il relativo flusso exergetico in uscita proveniente dal settore del trasporto privato;

Si riassumono i dati [126] nella Tabella 6.4, sommando i totali parziali per settore si ottengono complessivamente un flusso exergetico in ingresso pari a 6678 TJ ed uno in uscita pari a 2216 TJ, con un conseguente lavoro perso pari a 4462 TJ ed in Figura 6.5 vengono sintetizzate in percentuale le emissioni di CO_2 dell'anno di riferimento.

Calcolando attraverso l'Equazione (5.12) si ottiene un valore dell'indicatore termodinamico *Exergy Inefficiency* $\varepsilon_{\lambda}=0.668$.

Per quanto riguarda i dati relativi all'occupazione del 2004 nella città di Alessandria [238], il numero di lavoratori pari a $n_w=21289$ mentre il numero di ore lavortive per ogni lavoratore nell'anno $n_h=1819~{\rm h}.$

Ipotizzando scelte differenti all'interno dell'amministrazione comunale come ad esempio il potenziamento dei servizi di trasporto pubblico e l'introduzione di una rete di teleriscaldamento urbana si sono ricalcolati gli apporti exergetici ed il bilancio exergetico finale del Comune, il risultato complessivo viene riassunto nella Tabella 6.5.

Con l'introduzione del teleriscaldamento si è ipotizzata:

Tabella 6.4: Dati principali sui flussi exergetici del Comune di Alessandria, anno 2004

				Settori	
		Terziario	Residenziale	Trasporto Pubblico	Trasporto Privato
	Elettricità	712	309	14	0
Ex_{in} [TJ]	Combustibile	559	2825	29	2230
	Totale	1271	3134	43	2230
	Elettricità	289	125	0	0
Ex_{out} [TJ]	Combustibile	148	992	10	652
	Totale	437	1117	10	652
CO ₂ [t]		135489	215383	2988	160851

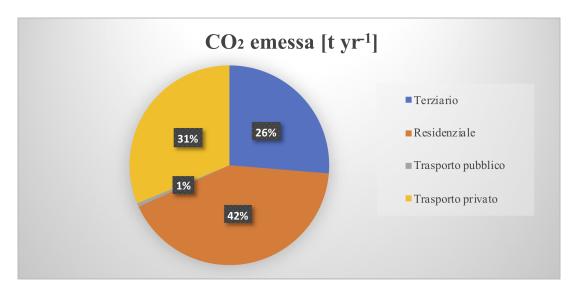


Figura 6.5: Emissioni di CO₂ in percentuale per settori, totale pari a 514711 t.

- una riduzione del flusso exergetico in ingresso che annulla il contributo dovuto al combustibile nel settore terziario e fa diminuire a 107 TJ il contributo dell'exergia elettrica in ingresso;
- una riduzione del 90% del flusso exergetico in ingresso ed in uscita nel settore residenziale di combustibile.

Mentre per quanto riguarda il potenziamento del trasporto pubblico si è ippotizzato:

• un aumento dell'exergia in ingresso per il settore dei trasporti pubblici a 100 TJ con relativo aumento dell'exergia in uscita pari a 34 TJ;

• una riduzione dell'exergia in ingresso nel settore del trasporto privato da carburante a 1400 TJ ed in uscita pari a 420 TJ.

Per il calcolo della $CO_{2, eq}$ nel caso di scelte differenti, si è ipotizzato che il 30% delle emissioni di anidride carbonica fossero relative alla filiera elettrica, come emerge in letteratura [239], considerando il mix energetico Nazionale. Il risultato finale presuppone una riduzione del 60% delle emissioni dovute ai quattro settori considerati all'interno del Comune della città di Alessandria.

Tabella 6.5: Principali flussi exergetici con scelte diverse relative al Comune di Alessandria, anno 2004

				Settori	
		Terziario	Residenziale	Trasporto Pubblico	Trasporto Privato
	Elettricità	107	309	14	0
Ex_{in} [TJ]	Combustibile	0	283	86	1400
	Totale	107	592	100	1400
	Elettricità	100	125	0	0
Ex_{out} [TJ]	Combustibile	0	99	34	420
	Totale	100	224	34	420
CO ₂ [t]		6097	79692	4368	100983

Noti i dati della analisi exergetica e quelli occupazionali è possibile effettuare il calcolo dell'indicatore *Equivalent Wasted Primary Resource for the Work-Hour EPRW H* $_{\lambda}$, di cui si riportano i risultati in Tabella 6.6 per entrambi i casi.

Tabella 6.6: Risultati ottenuti per ε_{λ} , EPRWH, $EPRWH_{\lambda}$

	Ex_{in} [TJ]	Ex_{λ} [TJ]	, ,	$\frac{EPRWH}{[\text{MJ} \cdot \text{h}_{\text{w}}^{-1}]}$	$\frac{EPRWH_{\lambda}}{[\text{MJ}\cdot \textbf{h}_{\text{w}}^{-1}]}$
Reale Scelte differenti	00.0	$4462 \\ 1417$	0.000	172.5 56.8	115.2 36.6

Dall'analisi dei risultati emerge come all'interno dei principali settori che compongono il tessuto socio-economico di un Comune esistano delle correlazioni che rendono alcuni di questi interconnessi tra loro. Ad esempio all'interno del settore trasporti il pubblico ed il privato.

L'inserimento di alcuni servizi, come una rete di teleriscaldamento su tutto il territorio comunale, possono contribuire nel migliorare l'efficienza del sistema globale ed allo stesso tempo diminuire l'impatto ambientale del sistema stesso, infatti nel settore terziario

ciò comporterebbe una diminuzione dell'85% dell'exergia in ingresso da fonte elettrica e nel settore residenziale una diminuzione del 90% dell'exergia in ingresso da fonte fossile.

Di rilevante importanza è quanto risulta dai dati, ovvero come sia determinante per il miglioramento dell'efficienza di un sistema come un Comune quello di sviluppare servizi pubblici come il trasporto pubblico. Infatti, ad un aumento dei servizi pubblici, corrisponde una diminuzione dell'exergia persa che, porterebbe ad una ottimizzazione del sistema in analisi. Si ottengono così informazioni di carattere economico-sociale ed energetiche, in relazione all'abilità di un sistema o di un processo di essere sostenibile. Minore è il valore di *Equivalent Wasted Primary Resource for the Work-Hour*, maggiore è la sua sostenibilità.

Inoltre, è possibile evidenziare come ad una diminuzione del valore di ε_{λ} del 3% diminuisca il valore di $EPRWH_{\lambda}$, da cui si propone di inferire che:

- l'effetto del miglioramento tecnologico implica un migliore sfruttamento energetico dell'ora lavorativa e, quindi, un'ottimizzazione di processo;
- l'effetto dell'ottimizzazione di processo implica una crescita delle ore totali lavorate e, quindi, nei paesi occidentiali, della stessa occupazione (effetto socioeconomico positivo);
- se i due effetti precedenti si realizzassero contemporaneamente, la loro sinergia porterebbe ad un ulteriore miglioramento sia dal punto di vista tecnologico, sia dal punto di vista economico-sociale.

6.6 Fotosintesi e organismi fotosintetici

Dopo avere applicato il nuovo indicatore a casi già noti in letteratura per verificarne la consistenza, si vuole applicare l'approccio e, quindi, il metodo adottato nei casi precedenti per la scelta ottimale del micro-organismo per la produzione di biodiesel tra quelli di cui si conoscono la maggior parte dei parametri di crescita e di cui si sviluppa già la produzione a livello di impianti pilota.

Lo scopo finale è, dunque, quello di applicare il modello sviluppato alla scelta del micro-organismo con cui produrre il biodiesel, applicandolo allo specifico caso, modificando opportunamente l'indicatore.

Da quanto analizzato nel Capitolo 4.6 emerge come la generazione di entropia permetta di descrivere gli stati stazionari dei sistemi viventi attraverso un approccio termodinamico ma non solo, consenta anche ad esempio di riconoscere lo stato sano o malato delle cellule o degli organismi. Quindi è una quantità fondamentale utile per le applicazioni ingegneristiche sulle strutture viventi come anche ad esempio l'utilizzo dei batteri nella fermentazione.

La fotosintesi è un processo complesso in cui vengono prodotte molecole organiche complesse a partire da molecole semplici, assorbendo la radiazione solare [240, 241]. La reazione chimica più studiata è quella realizzata dalle piante superiori e dai batteri [240]:

$$6 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{ C}_6 \text{ H}_{12} \text{ O}_6 + 6 \text{ O}_2$$

Altre reazioni svolte da:

1. piante superiori e cianobatteri:

$$6 \text{ CO}_2 + 12 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6 \text{ H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{ H}_2\text{O} + 6 \text{ O}_2$$
 (6.1)

2. Chromatiales e Chlorobi, batteri giovani:

$$6 \text{ CO}_2 + 12 \text{ H}_2\text{S} \rightarrow \text{C}_6 \text{ H}_{12} \text{ O}_6 + 6 \text{ H}_2\text{O} + 12 \text{ S}$$
 (6.2)

3. Chromatiales, batteri maturi:

$$6 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ H}_2\text{S} \rightarrow \text{C}_6 \text{ H}_{12}\text{O}_6 + 3 \text{ H}_2\text{SO}_4$$
 (6.3)

4. Chromatiales e Chlorobi:

$$6 \text{ CO}_2 + 15 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{ H}_2\text{O} + 6 \text{ NaHSO}_4$$
 (6.4)

5. non Chromatiales e non Chlorobi:

$$6 \text{ CO}_2 + 12 \text{ CH}_3 \text{CH}_2 \text{OH} \rightarrow \text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_6 + 12 \text{ CH}_3 \text{CH} + 6 \text{ H}_2 \text{O}$$
 (6.5)

6. non Chromatiales e non Chlorobi:

$$2 \text{ CO}_2 + 4 \text{ CH}_3 \text{OH} \rightarrow \text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_6 + 2 \text{ H}_2 \text{O}$$
 (6.6)

7. non Chromatiales:

$$6 \text{ CO}_2 + 12 \text{Acido succinico} \rightarrow \text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_6 + 12 \text{Acido fumarico}$$
 (6.7)

8. Chlorobi:

$$6 \text{ CO}_2 + 12 \text{Acido malico} \rightarrow \text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_6 + 12 \text{Acido Ossalacetico}$$
 (6.8)

9. Heliobacteriaceae:

$$3 CH3COOH + 6 H2O \rightarrow 6 CO2 + 12 H2
6 CO2 + 12 H2 \rightarrow C6H12O6 + 6 H2O$$
(6.9)

La parte cruciale della fotosintesi è la fotolisi dell'acqua in cui la radiazione solare viene convertita in energia chimica utile a tutte le fasi successive della fotosintesi [4]:

$$2 H_2 O \rightarrow O_2 + 4 H^+ + 4 e^-$$
 (6.10)

Durante la fotolisi viene concentrata molta energia su una molecola relativamente piccola (quella dell'acqua), ciò è possibile grazie all'enzima fotosistema II, dimero che in ogni subunità proteica contiene il sito attivo dove effettivamente avviene la fotolisi. Oltre alla molecola d'acqua partecipano anche un atomo di calcio e quattro atomi di manganese che scindono l'acqua in protoni, elettroni ed ossigeno molecolare.

Il fotosistema II cattura i fotoni provenienti dalla radiazione solare ad una lunghezza d'onda $\lambda=680$ nm, consentendo l'ossidazione degli stomi di manganese da parte delle molecole cromofore (clorofille e carotenoidi) e dei vettori di elettroni che li circondano. Quindi, una volta che gli atomi di manganese raggiungono un sufficiente livello di ossidazione, sono in grado di strappare gli elettroni alla molecola di acqua. Ciò consente la lisi dell'acqua e il ripartire del ciclo (gli atomi di manganese sono nuovamente allo stato ridotto). Si tratta di un sistema di accumulo: servono infatti almeno quattro fotoni per scindere la molecola di acqua.

L'attività produttiva di molecole di ossigeno nel tempo è elevata: vengono prodotte dalle 25 alle 90 molecole di ossigeno per ogni sito attivo. Il problema è che dopo circa 20 cicli il fotosistema II si disattiva e servono dei meccanismi ausiliari per ripristinarne il corretto funzionamento.

Dopo la lisi dell'acqua seguono due principali fasi:

1. Fase luce-dipendente: l'ossigeno derivante dalla lisi dell'acqua viene rilasciato in atmosfera mentre i protoni e gli elettroni seguono il percorso guidati da molecole mediatrici fino a raggiungere il complesso enzimatico fotosistema I. Quest'ultimo è in grado di assorbire alla lunghezza d'onda λ = 700 nm in maniera analoga a quanto visto per il fotosistema II, per mezzo dell'energia accumulata (anche in questo caso quattro fotoni per ogni molecola di acqua scissa) il fotosistema I combina i protoni e gli elettroni con l'enzima NADP⁺ (nicotinammide adenina dinucleotide fosfato) che verrà utilizzato nella fase luce indipendente per ridurre l'anidride carbonica. Durante questa fase si ha anche la formazione di ATP (adenosina trifosfato) che viene immagazzinato per fornire energia nella successiva fase (luce indipendente). L'ATP viene convertito ciclicamente ad ADP (adenosina difosfato) liberando energia. Viene fatta *energy storage* dall'energia solare sotto forma di ATP e NADPH e H⁺, la reazione complessiva può essere scritta come [242]:

$$2 H_2O + ADP + P + 2 NADP^+ \rightarrow O_2 + ATP + 2 NADPH + 2 H^+$$
 (6.11)

 Fase luce-indipendente: può anche avvenire contemporaneamente alla fase luce dipendente e, quindi, non necessariamente al buio; in questa fase si ha la riduzione dell'anidride carbonica grazie a NADPH ed ATP per formare glucosio ed altre molecole utili alla vita dell'organismo fotosintetico. Questa fase avviene sotto forma di processo metabolico ciclico: il Ciclo di Calvin-Benson. Il RuBP (ribulosio-bifosfato) viene trasformato fino a tornare alla sua forma iniziale (12 molecole per ciclo). L'enzima RuBisCO (ribulosio-bifosfato carbossilasi) fa reagire 6 molecole di acqua e 6 molecole di anidride carbonica con quelle di RuBP. A processo concluso si ottengono 12 molecole di RuBP, 2 molecole di gliceraldeide 3-fosfato che seguono poi altri percorsi metabolici per essere convertite in glucosio, acidi grassi o proteine utili alla vita dell'organismo. Durante il ciclo 18 molecole di ATP vanno in contro ad idrolisi (ADP) e 12 molecole di NADPH vengono ossidate a NADP+ e protoni H+. Si formano così le molecole nuovamente utili alla fase luce dipendente.

La fotosintesi presenta, in realtà una limitata efficienza di conversione della radiazione solare [4]. I cromofori dei fotosistemi riescono ad assorbire nel range di frequenze compreso nell'intervallo di lunghezze d'onda $\lambda = 400 \div 700$ nm. Ciò implica già un non recepimento del 47.0% dei fotoni appartenenti alla radiazione solare. Inoltre non tutti i fotoni nell'intervallo utile colpiscono i cromofori, si ha un'ulteriore perdita del 30.0% dei fotoni in questo range. Il 24.0% dell'energia dei fotoni assorbita realmente viene poi dissipata nei processi di conversione interni (energia persa nel processo). Nel ciclo di Calvin-Benson il 68.0% dell'energia disponibile viene dissipata durante il processo di sintesi del glucosio. Il glucosio poi viene consumato per un $35.0 \div 45.0\%$ dall'organismo fotosintetico nei processi di respirazione interni del metabolismo. Quindi l'efficienza della fotosintesi massima è del 5.4% [4].

La fotosintesi può essere studiata da un punto di vista termodinamico attraverso la generazione di entropia, valutando il sistema considerato ed i flussi. Seguendo un metodo semplificato proposto in letteratura [240] nel quale vengono identificati il Sole, l'organismo fotosintetico e la Terra come sistemi separati, i quali scambiano tra loro informazione atraverso i flussi, permette di analizzare il processo di fotosintesi attraverso i seguenti *step*:

1. La luce arriva dal Sole all'organismo fotosintetico senza compiere lavoro e rappresenta un flusso energetico ed exergetico (gas contenente fotoni emesso dal Sole). Nel cammino tra Sole e Terra il gas segue una espansione adiabatica in cui i fotoni si diradano. Il Sole, quindi, è modellizzato come un corpo grigio alla temperatura $T_S=5762~{\rm K}$ in equilibrio radiativo con la Terra che assorbe tutta la radiazione (corpo nero alla temperatura $T_T=298.15~{\rm K}$). Il bilancio energetico che ne consegue è:

$$\varepsilon \sigma T_S^4 = \sigma T_T^4$$

$$\varepsilon = \frac{R_S^2}{R_T^2}$$
(6.12)

dove $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{W m}^{-2} \text{K}^{-4}$, ε emissività, R_S raggio del Sole ed R_T raggio terrestre. La generazione di entropia associata al processo può essere scritta come [240]:

$$S_{g,ST} = \frac{4}{3} 60 N_A h \nu \left(\frac{1}{T_T} - \frac{1}{T_S} \right)$$
 (6.13)

dove $\nu=c/\lambda$ rappresenta la frequenza, c la velocità della luce e λ la lunghezza d'onda, $h=6.626\times 10^{-32}$ Js costante di Plank ed $N_A=6.022\times 10^{23}~{\rm mol}^{-1}$.

- 2. L'organismo fotosintetico, invece, assorbe la luce dall'ambiente che ha generazione di entropia nulla $S_{g,la}=0$ J K $^{-1}$ poichè il processo avviene a temperatura costante ($T_{\rm OF}=T_E$, dove il pedice OF indica l'organismo fotosintetico) senza compiere lavoro.
- 3. L'organismo fotosintetico infine produce glucosio utilizzando l'exergia assorbita dalla luce con una generazione di entropia pari a:

$$S_{g,gp} = -\frac{\Delta G_{\text{OF}}}{T_{\text{OF}}} \tag{6.14}$$

4. L'organismo fotosintetico scambia calore con la Terra, che ha una generazione di entropia nulla $S_{g, {\rm OF}T}=0$ J K $^{-1}$ poiché a temperatura costante, senza che avvenga scambio di lavoro.

Quindi si può scrivere la generazione totale di entropia del processo fotosintetico come:

$$S_{g,FS} = S_{g,ST} + S_{g,la} + S_{g,gp} + S_{g,OFT} = \frac{4}{3} 60 N_A h \nu \left(\frac{1}{T_T} - \frac{1}{T_S} \right) - \frac{\Delta G_{OF}}{T_{OF}}$$
 (6.15)

L'efficienza della reazione può essere scritta come riportato nella (6.16) [240]:

$$\eta = \frac{\Delta G^0}{60N_A h \nu} \tag{6.16}$$

E' possibile calcolare la generazione di entropia per le nove diverse reazioni di fotosintesi considerate, i risultati si possono riassumere come schematizzato in Tabella 6.7, i dati sono presenti nella referenza [240]; dai calcoli emerge come il maggior rendimento, dato dalla (6.16), si abbia per le piante superiori ed i cianobatteri.

Attraverso la (6.16) è possibile vautare le dissipazioni durante il processo fotosintetico; si può pensare inoltre di introdurre l'indicatore (*Exergy Inefficiency*) che misura il livello tecnologico ma anche l'efficacia di un processo in relazione alla *non disponibilità*, considerando sia la quantità di energia richiesta, sia la sua qualità:

$$\varepsilon_{\lambda} = \frac{T_0 S_{gen}}{E x_{in}} \tag{6.17}$$

λ	reazione	ΔG^0	$\Delta s_{g, ext{FS}}$	η
[nm]		$[kJ \text{ mol}^{-1}]$	$[kJ \text{ mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$	%
680	(6.1)	2880.31	37.543	27.288
798	(6.9)	320.65	39.148	3.565
	(6.2)	429.64	36.771	5.028
840	(6.4)	621.47	36.128	7.273
040	(6.5)	584.86	36.251	6.845
	(6.6)	71.27	37.973	0.834
	(6.2)	429.64	35.454	5.208
	(6.3)	744.57	34.397	9.025
	(6.4)	621.47	34.810	7.533
870	(6.5)	584.86	34.933	7.089
	(6.6)	71.27	33.197	0.864
	(6.7)	1066.56	33.137	12.928
	(6.8)	609.48	34.850	7.388
	(6.2)	429.64	34.625	5.327
890	(6.3)	744.57	33.568	9.232
	(6.4)	621.47	33.981	7.706
	(6.5)	584.86	31.474	7.822
960	(6.6)	71.27	33.197	0.953
900	(6.7)	1066.56	429.859	14.265
	(6.8)	609.48	31.392	8.152

Tabella 6.7: generzione di entropia e rendimento fotosintetico

come si è già trattato nelle sezioni precedenti, questo consente di valutare la maturità tecnologica di un sistema di produzione o di un settore produttivo, anche di una Nazione: si ottengono infatti informazioni sulle perdite connesse ai processi; minore è il valore numerico, maggiore è l'efficienza nell'utilizzo dell'energia [126, 135, 243].

Una volta noto il valore della generazione di entropia specifica del metabolismo dei micro-organismi in analisi, ricordando come nei precedenti casi in analisi si sia valutato, attraverso la relazione (6.17) e l'indicatore *Equivalent Primary Resource Value for the Work-Hour* - introdotto nel Paragrafo 5.9.1- si può introdurre il nuovo indicatore (Paragrafo 5.9.3) *Equivalent Wasted Primary Resource Value for the Work-Hour* ($EPRWH_{\lambda}$), definito in Equazione (5.14) come:

$$EPRWH_{\lambda} = \frac{T_0 S_{gen}}{n_h n_w} \tag{6.18}$$

in cui T_0 è la temperatura dell'ambiente esterno, S_{gen} la generazione d'entropia, n_h è il numero di ore lavorate e n_w è il numero di lavoratori. L'Equazione (6.18) permette di quantificare il costo dell'exergia persa rapportata al numero di ore di lavoro per generare flusso di capitale.

Come evidenziato nel Capitolo 2, le microalghe sono considerate, ad oggi, una promettente possibile fonte di energia sostenibile. Infatti, l'ampio quantitativo di lipidi che accumulano questi micro-organismi al loro interno, possono essere impiegati per produrre ad esempio biodiesel con caratteristiche simili a quelle ottenute da fonte fossile. Non solo: sono fonti di proteine, carboidrati, pigmenti, vitamine e minerali [44]. Le microalghe realizzano la fotosintesi e si stima producano all'incirca la metà dell'ossigeno atmosferico terrestre; assorbono ampi quantitativi di anidride carbonica per realizzare il processo della fotosintesi. E' molto interessante, quindi, la possibilità di affiancare le colture delle microalghe ad impianti che producono ampi quantitativi di biossido di carbonio come ad esempio centrali termoelettriche o dove avvenga comunque una combustione.

Per la produzione di biocarburanti sono necessari alti tassi di crescita che, da numerosi lavori in letteratura, riassunti nel *review* [244], sono difficili da ottenere dalle coltivazioni fotoautotrofiche.

Nello specifico caso in analisi, ovvero la scelta del micro-organismo che consenta una produzione ottimale da biodiesel, si è cercato di riadattare l'indicatore per la produzione di biocarburanti da microalghe e cianobatteri, sviluppando considerazioni termoeconomiche per quanto riguarda la produzione di *biofuel* dalle seguenti tipologie di microalghe e cianobatteri:

- il cianobatterio *Arthrospira Platensis* (Figura 6.6, immagine reperita in [245]), noto anche come *Spirulina Platensis*;
- la microalga verde *Chlorella Vulgaris* (Figura 6.7, immagine reperita in [246]).

Perché proprio queste due specie? Perché risultano essere quelle più utilizzate in letteratura, nei casi applicativi reali e negli studi pilota. Si ritiene necessario sottolineare come tuttavia talvolta si siano riscontrati dati molto differenti nelle diverse pubblicazioni, anche a parità di metodo, risulta dunque evidente come ciò rappresenti una problematica poiché, in assenza di un laboratorio/impianto pilota in cui si possano effettuare delle misure proprie, in questo caso ci si deve adattare a quanto si ricerca in letteratura.

Perché "solo" due specie tra le migliaia di specie esistenti? Perché leggendo diversi lavori, dopo un'attenta scrematura sono parse come le migliori candidate, anche considerando il prodotto finale. Infatti, ad esempio, nonostante esistano specie con al loro interno una maggior percentuale lipidica, adatta per la produzione di biodiesel, il bio-olio finale che ne deriva non possiede i requisiti minimi per potere essere accettato come combustibile (secondo normativa U.S. e U.E.), sono ricche infatti di lipidi che richiederebbero più processi di lavorazione rispetto alle già numerose lavorazioni adottate negli impianti già esistenti per purificare il bio-olio e, quindi, non convenienti dal punto di vista del consumo energetico.

Risultano essere le specie più studiate e già adottate in alcuni impianti pilota o in laboratorio per la produzione di biocarburanti principalmente perché sono le più studiate

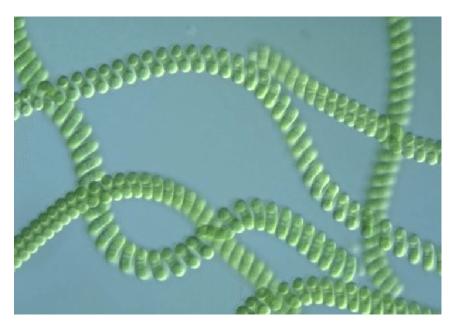


Figura 6.6: Immagine al microscopio della Arthrospira Platensis



Figura 6.7: Immagine al microscopio della Chlorella Vulgaris

e quelle da cui si ottengono già biocarbuanti in impianti pilota di piccole dimensioni o comunque quelle che si stanno studiando per iniziare a produrre maggiori quantitativi di *biofuels*. Inoltre da entrambe le specie si possono ottenere sia biodiesel sia bioetanolo e, quindi, l'alternativa al diesel ed alla benzina (per i processi specifici si rimanda alla lettura del Capitolo 2).

Dopo questa premessa, si riportano in seguito le caratteristiche dell'alga verde *Chlorella Vulgaris* e del cianobatterio *Spirulina Platensis* (*Arthrospira Platensis*) poiché risultano le specie più studiate fin dai primi anni '60, questo probabilmente perché sono specie abili nel crescere in ambienti selettivi: la *Spirulina Platensis* può crescere con un pH elevato e con una quantità di HCO₃ e la *Chlorella Vulgaris* in acque ricche di sostanze nutritive [247]. Si è verificato che da entrambe le specie considerate si potesse produrre la stessa tipologia di biocarburante (biodiesel) immettibile nei principali mercati mondiali e, quindi, in accordo con i principali quadri normativi nel mondo dei biocarburanti come ad esempio si può leggere in [248–251].

Chlorella Vulgaris

La specie *Chlorella Vulgaris* è una microalga che ha un diametro medio compreso tra $2 \div 10~\mu m$ che ha molti elementi strutturali simili a quelli delle piante come la membrana cellulare, il citoplasma, il mitocondrio, il cloroplasto. La riproduzione avviene rapidamente in modo asessuale, in 24 h, una cellula madre di *Chlorella Vulgaris* cresciuta in condizioni ottimali dà vita a quattro cellule figlie. Una volta che si sono formate all'interno della cellula madre, la rottura delle pareti della cellula madre libera le cellule figlie [252].

Nel 2009 la produzione annuale di *Chlorella Vulgaris* è stata di 2000 t (in massa secca), i principali produttori sono Giappone, Taiwan e Germania. E' una specie di microalga che ha un tasso di crescita elevato, è sufficientemente facile variare la composizione specifica interna del prodotto, inoltre resiste agli elementi atmosferici esterni e ad una eventuale contaminazione [253], è quindi molto resistente.

La loro crescita può essere di tipo [254]:

• Fotoautrofa: in sistemi a bacino aperto (open pond systems), sistema più utilizzato in larga scala (poiché meno costoso da realizzare e da gestire) in acque dolci o in acque reflue provenienti da altre produzioni o a monte di processi di combustione da cui si ricavano nutimenti per la biomassa tra cui la CO₂ e azoto (provenienti dagli NO_x presenti nei gas esausti), la problematica principale di questo tipo di coltura è quella di non potere controllare l'ambiente di crescita della biomassa e dell'esposizione eccessiva alla luce solare;

in *fotobioreattori chiusi* in cui, invece, è possibile controllare i parametri dell'ambiente di crescita della biomassa come ad esempio il pH, l'intensità luminosa, la concentrazione dell'anidride carbonica, la temperatura; si

riescono ad evitare le contaminazioni della biomassa coltivata. Certamente lo svantaggio principale rispetto all'*open pond system* è il maggior costo dell'impianto e di mantenimento di questo.

- Eterotrofa: questa tecnica non richiede luce e il nutrimento della biomassa viene fornito da fonti organiche di carbonio (tra cui quella che consente la massima produttività è quella del glucosio, seguita da acetato, glicerolo e glutammato) che, però, li metterebbero in concorrenza con i prodotti alimentari e per la produzione di biocarburanti. Questo sistema ha un costo inferiore rispetto ai fotobioreattori, vengono adoperati dei bioreattori o dei fermentatori con dei serbatoi dove viene agitata la biomassa, dove il tasso di crescita è alto (elevata produttività).
- **Mixotrofa:** la *Chlorella Vulgaris* può essere coltivata con entrambe le tecniche: sia fotoautotrofa sia eterotrofa, quindi attraverso la fotosintesi e con un substrato di materia organica come il glucosio. In questo modo si limita l'impatto della perdita di biomassa durante la fase di luce indipendente, riducendo la quantità di sostanza organica nel substrato.

La fase di raccolta può essere effettuata attraverso i seguenti processi [254]:

- Centrifugazione costituisce circa il 30% del costo totale della produzione di biomassa, per questa specie dura all'incirca 15 minuti ad una velocità di rotazione di 5000 rpm, con la possibilità di trattare ampi volumi; possedendo una membrana cellulare molto resistente, può essere sottoposta a forti sollecitazioni, senza danneggiarne la struttura;
- Flocculazione si sfrutta il fatto che durante la fase di crescita esponenziale si abbia una carica negativa sulla superficie, difficile da neutralizzare che consente alle cellule di rimanere separate, nella fase stazionaria o di declino la carica negativa tende a diminuire, si formano così degli aggregati di cellule della biomassa (fenomeno dell'auto-flocculazione che si ha quando aumenta il pH, ovvero quando la cellula ha metabolizzato CO₂, nitrati e fosfati). Per accelerare questo processo possono essere utilizzate delle basi come NaOH, anche se in scala industiale si preferisce l'utilizzo di CaO per avere minori costi di produzione;
- Flottazione metodo testato solo in impianti pilota di cui non si conosce la fattibilità in larga scala, consiste nel generare micro-bolle d'aria per inglobare le cellule di biomassa in un unico agglomerato. Questo metodo non richiede l'utilizzo di altre sostanze come la flocculazione, può anche avvenire in modo naturale all'aumentare della concentrazione lipidica nella biomassa;

• **Filtrazione** consiste in un filtro sulle cui pareti si deposita un certo spessore di biomassa. Date le piccole dimensioni della *Chlorella Vulgaris* non può essere effettuata una filtrazione convenzionale ma si deve avere una microfiltrazione. Ci sono molti fattori che influenzano la filtrazione come il tipo di filtro, la pressione, la velocità di efflusso, la vorticosità e la fase di screscita a cui si trovano le cellule.

La composizione primaria della *Chlorella Vulgaris* può essere così riassunta [44]:

- **Proteine** $42 \div 54\%$ in peso di biomassa secca, dalla loro quantità dipende la crescita, la riparazione ed il mantenimento strutturale della cellula stessa, inoltre sono motori molecolari, messaggeri chimici e regolano l'attività cellulare quando questa è minacciata da agenti esterni.
- Lipidi 5 ÷ 40% in peso di biomassa secca costituiti da glicolipidi, idrocarburi, fosfolipidi e acidi grassi liberi. Per quanto riguarda il quantitativo di acidi grassi, per produrre biodiesel si cerca di prediligere la crescita di tipo mixotrofa per aumentare la produzione di acidi grassi saturi suggerita da Yeh e Cheng [255].
- Carboidrati 12 ÷ 55% in peso di biomassa secca, composti da zuccheri e polisaccaridi riducenti come ad esempio l'amido (presente nel cloroplasto) e la cellulosa, usati dalla cellula come *energy storage*.
- **Pigmenti** 1 ÷ 2% in peso di biomassa secca per quanto riguarda la clorofilla contenuta nei tilacoidi (altri pigmenti sono ad esempio i carotenoidi)
- Minerali e vitamine in piccole percentuali ma utili nel settore alimentare.

Per estrarre i componenti interni alla membrana cellulare questa deve essere distrutta, un processo costoso ma necessario. Per evitare i prodotti interni vengano danneggiati durante la rottura meccanica della membrana il sistema deve essere raffreddato, il ché aumenta notevolmente i costi del processo di lavorazione.

La Chlorella Vulgaris presenta alcuni vantaggi rispetto alle altre microalghe [68] come ad esempio la presenza di molti studi in letteratura che possono aiutare ad indirizzare le ricerche in base a risultati già noti, resiste senza problemi ad un range di temperature sufficientemente ampio da non preoccupare per le condizioni di coltivazione ($5 \div 30^{\circ}$ C) la sua crescita è possibile per concentrazioni di CO_2 molto elevate (supera anche il 40%), presenta un tempo di duplicazione basso (inferiore alle 8h), per contro necessita di un pH basico (compreso tra 7.5 e 8).

La microalga *Chlorella Vulgaris*, data la sua elevata potenzialità di accumulo di lipidi al suo interno, soprattutto se coltivata in condizioni mixotrofiche, è adatta per la

produzione di biodiesel con alta stabilità ossidativa, le cui proprietà risultano conformi alle normative Europee, Statunitensi, Brasiliane, Australiane ed Indiane [254].

Dopo avere effettuato l'estrazione lipidica, si ottiene un residuo di biomassa ricco in proteine, carboidrati e quantità minime di lipidi. Su questi residui si possono effettuare ulteriori processi come la pirolisi veloce per ottenere più sottoprodotti anche se alcune di queste tecniche provate in impianti pilota sono state scartate a priori per il la loro elevata richiesta di energia a fronte di un sottoprodotto non di qualità ottimale (a causa di un elevato quantitativo di azoto).

L'amido contenuto all'interno della *Chlorella Vulgaris* può essere utilizzato per produrre bioetanolo (nel lavoro di Hirano *et al.* [256] estraendo l'amido contenuto all'interno ha ottenuto la conversione del 65% di bioetanolo dopo la saccarificazione e la fermentazione con lievito).

Un altro processo che si utilizza per la produzione di biocarburanti per la *Chlorella Vulgaris* è la liquefazione idrotermica che implica la reazione della biomassa in acqua ad alta temperatura per ottenere un bio-greggio. Questo processo non segue l'estrazione lipidica ma si esegue sull'intera biomassa, migliorando del $10 \div 15\%$ la produzione del biocarburante [44].

Spirulina Platensis

La Spirulina Platensis (nota anche come Arthrospira Platensis) è un cianobatterio presente soprattutto in risorse idriche tropicali e subtropicali, caratterizzato da alti livelli di carbonato e bicarbonato, e può crescere in ambienti con pH elevato (fino a 11), in acque alcaline, a temperature elevate (tra $25 \div 45^{\circ}$ C), con un elevato tasso di crescita [257]. Si tratta di una specie di batteri fotosintetici, (alla stregua delle specie Rhodopseudomonas, Rhodospirillum, etc.).

La fotosintesi, come precedentemente analizzato, è un processo metabolico mediante il quale tutti gli organismi fotoautotrofi riescono a convertire l'energia assorbita dalla luce solare in energia chimica, sotto forma di carboidrati. Durante questo processo in presenza di ossigeno, l'energia radiativa proveniente dal sole viene utilizzata per trasportare gli elettroni dall'acqua al NADP+ insieme ad una reazione dell'ossigeno. L'ATP e il NADPH generati durante questo processo sono successivamente utilizzati per la conversione enzimatica della anidride carbonica atmosferica in carboidrati. Le reazioni fotosintetiche avvengono all'interno della membrana tilacoidale. Questi microorganismi presentano il vantaggio di assorbire ad una lunghezza d'onda maggiore grazie alla presenza aggiuntiva rispetto alle piante, di un complesso specializzato di proteine pigmentate supramolecolari, detto ficobilisoma (PBsoma) [258]. Come le piante superiori i cianobatteri fissano la CO₂ con il metabolismo-C₃ e Ciclo di Calvin. Nell'*Arthrospira Platensis* si ha una grande quantità di RuBisCO (Ribulosio-bisfosfato carbossilasi), enzima che catalizza una delle reazioni del Ciclo di Calvin, che aiuta per la bassa affinità con l'anidride carbonica e favorisce la formazione di glicolato [259].

Per quanto riguarda le tecniche per ottenere dall'alga i biocarburanti risultano essere analoghe a quelle analizzate per la *Chlorella Vulgaris*, in letteratura si trovano numerosi esempi di studi come [260] dove vengono illustrati i diversi metodi per ottenere sia biodiesel sia biogas dalla *Spirulina Platensis*.

Per quanto riguarda la sua composizione si hanno mediamente le seguenti percentuali in peso [261–263]:

- **Proteine** 59 ÷ 65% in peso di biomassa secca, dalla loro quantità dipende la crescita, la riparazione ed il mantenimento strutturale della cellula stessa, inoltre sono motori molecolari, messaggeri chimici e regolano l'attività cellulare quando questa è minacciata da agenti esterni.
- **Lipidi** $6 \div 17\%$ in peso di biomassa secca.
- Carboidrati 19 ÷ 23% in peso di biomassa secca, composti da zuccheri e polisaccaridi riducenti come ad esempio l'amido e la cellulosa, usati dalla cellula come *energy storage*.
- Minerali e altro $5 \div 6\%$.

Chlorella Vulgaris e Spirulina Platensis

Sia la *Chlorella Vulgaris*, sia la *Spirulina Platensis* possono essere impiegate per la purificazione di acque reflue provenienti da processi industriali; la prima aiuta a rimuovere specialmente TBT (distruttore metabolico tossico, rilasciato ad esempio da vernici antimuffa e da manufatti in PVC), ioni NH₄⁺ ed ioni PO₄³⁻, Cd, Zn, mentre la seconda composti azotati e Cr(VI) [264].

Inoltre, la *Chlorella Vulgaris* e la *Spirulina Platensis* possono essere coltivate insieme come evidenziato dai dati sperimentali in [265] in cui si dimostra sperimentalmente come aumenti fino al 69.4% l'accumulo di lipidi della colonia , in particolare nella *Chlorella Vulgaris*, grazie alla copresenza delle due specie in una proporzione di 3:2 in termini di percentuale in peso.

6.6.1 Valutazione del processo biologico fotosintetico della produzione lipidica

La produzione di biocarburanti da biomasse microalgali e da cianobatteri risulta interessante da un punto di vista ambientale poiché, questi microrganismi assorbono CO₂ per formare zuccheri; viene effettuato così un processo di decarbonizzazione "naturale".

Per il processo di produzione del biodiesel ciò che è fondamentale del contenuto del micro-organismo è la sua percentuale di lipidi della biomassa secca. Infatti, si ricorda come il biodiesel sia costituito da una miscela di esteri metilici (o metilesteri),

prodotti attraverso conversione chimica degli oli di origine bio, caratterizzato da una alta densità energetica (potere calorifico inferiore medio di 37 MJ kg⁻¹). Presenta inoltre delle caratteristiche chimico-fisiche che lo rendono affine al gasolio e ne consentono la sostituzione parziale in miscela con quello fossile nei motori ad accensione per compressione. Particolare importanza ha la prontezza all'accensione, espressa dal numero di cetano: infatti questa risulta simile o spesso superiore a quella del gasolio; garantisce, quindi, una buona risposta del biocarburante all'accensione spontanea.

La produttività lipidica dipende dal contenuto lipidico della biomassa e dalla concentrazione di biomassa stessa, viene misurata come la quantità di lipidi formatasi per unità di coltura di volume e di tempo, sperimentalmente fornita solitamente come $g_{lipidi}L^{-1}d^{-1}$, ovvero kg m⁻³d⁻¹. Per avere una maggior produttività lipidica, quindi, si deve aumentare la quantità di lipidi prodotta dal micro-organismo senza diminuirne la riduzione della crescita cellulare (ovvero la concentrazione) o il viceversa o, ancora meglio, aumentare entrambi i fattori. Per modificare la quantità di lipidi si sono sperimentati diversi metodi che coinvolgono sia il metodo di coltivazione (come ad esempio la quantità di carbonio, azoto e fosforo) sia nelle condizioni stesse di coltura (come ad esempio temperatura, pH, concentrazione di ossigeno e/o anidride carbonica) [244].

Oltre alla produttività lipidica, però, nella produzione di biodiesel è necessario che la tipologia di lipidi prodotta (composizione lipidica) sia quella opportuna per la produzione del biodiesel, infatti, da alcune specie che presentano un elevato contnuto lipidico (come ad esempio il *Nannochloropsis Salina* e *Scenedesmus*) si riesce ad estrarre un bio-olio di scarsa qualità, non utilizzabile per la produzione di biodiesel, nella maggior parte dei casi avente un contenuto eccessivo di esteri metilici di acidi grassi o di acido linoleico.

Ad esempio Bessiéresa *et al.* in [266] ha sperimentato un processo senza la fase di essicazione della biomassa (che consente la diminuzione dei costi di produzione e una maggior realizzabilità), ottenendo un prodotto meno puro ma, comunque, con buone caratteristiche. Tra quelli analizzati nello studio proprio le due specie qui considerate (*Spirulina Platensis* e *Chlorella Vulgaris*) sono quelle che hanno dimostrato maggiore stabilità. Altro fattore di rilevante importanza sono le caratteristiche del biodiesel da *Spirulina Platensis* che possiede valori di densità e viscosità che lo rendono appetibile anche dal punto di vista della sua trasferibilità.

In alcune specie microalgali si è notato come la coltura eterotrofica sia quella che permette di ottenere maggior produttività lipidica e maggiore concentrazione di biomassa ma si pongono anche delle problematiche come ad esempio la fonte di carbonio da fornire durante la coltivazione o la sua quantità che, oltre a potere fare aumentare i costi di produzione può portare ad una indesiderata contaminazione della coltivazione od ad una diminuzione della produttività del micro-organismo.

Una volta note le principali caratteristiche biologiche e di crescita delle diverse specie si rende necessario strutturare il nuovo indicatore considerando il processo in analisi affinché possa essere efficace per la scelta del micro-organismo ottimale per la produzione di biodiesel.

Per quanto riguarda l'indicatore introdotto, infatti, ciò che risulta innovativo è l'approccio che consente di rispondere a problematiche differenti quali quella relativa alla sostenibilità, al possibile impatto sociale utilizzando come strumento la termoeconomia e l'analisi exergetica.

La formula dell'indicatore introdotto $EPRWH_{\lambda}$, generalizzata al massimo, può essere riscritta come nell'Equazione (6.19), dove EI_{λ} indica l'indicatore ambientale che considera le perdite exergetiche:

$$EI_{\lambda} = \frac{\text{Perdita Exergetica}}{\text{Effetto Desiderato Obiettivo}}$$
(6.19)

Si possono considerare due fattori utili o, meglio effetti desiderati obiettivo, principali nell'utilizzo della biomassa microalgale per la produzione di biodiesel:

- Effetto di decarbonizzazione, importante dal punto di vista della sostenibilità ambientale, per la mitigazione dell'effetto serra; di questo aspetto se ne può tenere conto attraverso la massa totale di anidride carbonica fissata da parte dell'organismo fotosintetico durante il suo ciclo vita $m_{\rm CO_2}$;
- Effetto utile per la produzione del biodiesel che dipende dalla quantità lipidica prodotta m_{lipidi} dall'organismo che, a sua volta, è funzione del metabolismo, e quindi calcolata per unità di massa di zuccheri $m_{\text{C6H}_{12}\text{O}_6}$: $m_{\text{lipidi}}/m_{\text{C6H}_{12}\text{O}_6}$.

Per cui l'indicatore, la cui forma generale è espressa dalla Equazione (6.19), già sviluppato precedentemente come in Equazione (5.14), modificato per considerare la scelta della biomassa per la successiva produzione di biodiesel può essere scritto come in Equazione (6.20):

$$EI_{\lambda} = T_0 \ s_{g, PO} \cdot \frac{m_{C_6 H_{12} O_6}}{m_{\text{lipidi}}} \cdot \frac{1}{m_{CO_2}}$$
 (6.20)

dove EI_{λ} è l'indicatore di sostenibilità, T_0 la temperatura dell'ambiente considerato nella fase di vita dell'organismo (se si considera crescita in fotobioreattore $T_0=303.15$ K, se si considerano open ponds $T_0=298.15$ K), $s_{g,\,\mathrm{PO}}$ l'entropia specifica per mole di zucchero prodotta dal metabolismo della microalga considerata (i valori numerici sono riportati in Tabella 6.7), il rapporto $m_{\mathrm{lipidi}}/m_{\mathrm{C_6H_{12}O_6}}$ rappresenta la massa di lipidi prodotta per unità in massa di zucchero e tiene conto del metabolismo dell'organismo e del suo tasso di crescita nel tempo, $m_{\mathrm{CO_2}}$ la massa di anidride carbonica fissata durante la vita del micro-organismo, Il numeratore rappresenta, quindi, l'exergia persa nella conversione all'interno del micro-organismo, il denominatore, invece, gli effetti obiettivo considerati nella produzione di biodiesel da microalghe.

Attraverso i dati ottenuti in letteratura [44, 251], per le specie *Chlorella Vulgaris* e *Spirulina Platensis*, coltivate a parità di anidride carbonica fornita, si riassumono in

Biosistema	Biomassa prodotta [10 ⁻³ kg]		lipidi [10 ⁻⁴ kg]
Chlorella Vulgaris	2.25	$251.64 \\ 318.61$	1.13
Spirulina Platensis	2.91		1.34

Tabella 6.8: Dati principali utilizzati per il calcolo di EI_{λ} per le due specie considerate

Tabella 6.8 alcuni dei dati principali utilizzati per il calcolo di EI_{λ} , questi risultano essere forniti per unità di volume (m³) e per unità di tempo (d).

Noti i dati riassunti in Tabella 6.8 e la reazione che caratterizza il processo metabolico dei micro-organismi in analisi (si rimanda alla Sezione 6.6), è possibile effettuare il calcolo dell'indicatore termoeconomico proposto EI_{λ} al processo biologico metabolico della *Chlorella Vulgaris* e della *Spirulina Platensis* in relazione alla produzione di lipidi, il cui valore numerico viene mostrato in Tabella 6.9, sempre riferito all'unità di volume (m^3) e all'unità di tempo (d).

Tabella 6.9: Risultati numerici EI_{λ} per le due specie considerate

Biosistema	EI_{λ}
	$[10^8 \text{ kJ kg}_{\text{CO}_2}^{-1} \text{ kg}_{\text{lipidi}}^{-1}]$
Chlorella Vulgaris	3.83
Spirulina Platensis	2.65

E' necessario sottolineare come i calcoli si siano eseguiti considerando la percentuale minima di lipidi e non quella massima. Questa scelta è dovuta a più fattori e non dipende tanto dal posizionarsi nel caso peggiore e, quindi, più cautelativo ma da altri fattori. Infatti il valore molto elevato per la *Chlorella Vulgaris* è stato riprodotto un'unica volta da un solo gruppo di ricerca e, da quanto emerge in letteratura , utilizzando lo stesso metodo da altri gruppi mai più riprodotto. Il valor medio sarebbe stato influenzato oltremodo da questo valore massimo, quindi si sono considerati i valori minimi, accettati e simili su tutti i lavori letti durante la ricerca dei dati.

Inoltre la scelta della minima percentuale di lipidi del range appare sensata pensando che tutte le sperimentazioni analizzate vengono condotte non in impianti reali ma in laboratorio, dove è molto più facile mantenere le condizioni ottimali per la crescita dei micro-organismi. Si deve infati pensare a come vengano condotte le sperimentazioni in questa fase di ricerca. Infatti nella maggior parte dei casi presenti in letteratura i volumi di coltivazione risultano molto ridotti (di solito compresi tra i $0.2 \div 150.0$ L) rispetto a quelli necessari per la produzione di biocarburanti in ampia scala.

Dai risultati numerici emerge come il processo biologico che ottimizza congiuntamente sia la decarbonizzazione (assorbimento dell'anidride carbonica) sia la produzione di lipidi, risulti essere quella del cianobatterio *Spirulina Platensis* poiché il valore dell'indicatore EI_{λ} è inferiore.

Immaginando di coltivare le due specie congiuntamente si potrebbe calcolare EI_{λ} come mostrato in Equazione (6.21).

Questa ipotesi si è riscontrata in letteratura, sperimentata da Dianursanti *et al.*. Le due specie, infatti, hanno caratteristiche che le rendono affini, si complementano e sono compatibili alla vita simbiotica.

Inoltre, durante la sperimentazione si è verificato un aumento della produzione lipidica da parte della *Chlorella Vulgaris* pari al 31.0% [265] che la rende particolarmente interessante per la produzione di biodiesel.

$$EI_{\lambda} = \frac{T_0 \left(s_g^{Chlo} + s_g^{Spiru} \right)}{m_{\text{lipidi}}^{Chlo} + m_{\text{lipidi}}^{Spiru}} \cdot \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}^{Chlo} + m_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}^{Spiru}}{m_{\text{CO}_2}^{Chlo} + m_{\text{CO}_2}^{Spiru}}$$
(6.21)

Quindi, ricalcolando l'indicatore nel caso di coltivazione congiunta si ottengono i risultati riportati in Tabella 6.10 dove il primo risultato è pari a quanto si otterrebbe nel caso di semplice somma dei diversi contributi dei due microrganismi, mentre il secondo si riferisce ai risultati ottenuti utilizzando quanto emerge dal caso reale, presente in [265] in cui la percentuale in peso tra *Chlorella Vulgaris* e *Spirulina Platensis* è pari a 3 : 2. Emerge così come sia di fondamentale importanza la simbiosi naturale che si realizza tra organismi viventi, elemento che può modificare la res degli organismi sintetici.

Tabella 6.10: Risultati numerici EI_{λ} nel caso di coltivazione congiunta

Coltivazione congiunta	$10^8 \ {\rm kJ} \ {\rm kg_{CO_2}^{-1}} \ {\rm kg_{lipidi}^{-1}}$
$EI_{\lambda}^{insieme}$	1.75
$EI_{\lambda}^{cooperative}$	1.53

6.7 Impianti per la produzione di biodiesel

6.7.1 Dal bio-olio al biodiesel

Peralta *et al.* in [267] conduce una analisi exergetica per la produzione di biocarburanti di terza generazione provenienti dalla microalga *Chlorella Vulgaris* (specie molto studiata, con un alto contenuto lipidico- materia prima fondamentale per la produzione di biodiesel) di un impianto per la produzione di 10^5 t·yr⁻¹ di biodiesel.

All'interno dell'analisi sono compresi i processi di:

- transesterificazione attraverso la reazione del bio-olio con metanolo (per rendere la reazione veloce si utilizza un catalizzatore basico: NaOH - 1% in massa del bio-olio - scelto per la velocità catalizzante e meno problematica rispetto ad una catalisi acida che comporta anche problemi di corrosione);
- 2. separazione e recupero del metanolo;
- 3. lavaggio;
- 4. purificazione da residui solidi indesiderati del biodiesel ottenuto.

Della composizione della microalga, per la formazione del biodiesel, servono i lipidi contenuti all'interno del micro-organismo stesso. In particolare i trigliceridi. Nella reazione di transesterificazione 3 moli di trigliceridi reagiscono con 1 mole di metanolo per formare 3 moli di FAME (*Fatty Acyd Methyl Esters*- estere metilico di acidi grassi) e 1 mole di glicerolo (sottoprodotto che viene recuperato alla fine del processo utile per l'industria farmaceutica, di cosmesi ma anche utilizzato nei settori vinicoli ed alimentari).

Il processo può essere sintetizzato come: miscelamento del metanolo con catalizzatore NaOH, preriscaldamento di questa miscela, transesterificazione all'interno di un reattore dove il 97.7% dei trigliceridi in ingresso sono trasformati in biodiesel e glicerolo. Una volta avvenuta la separazione dei due prodotti principali, dal biodiesel ottenuto si deve separare il metanolo; questo processo avviene all'interno di una torre di distillazione a dieci stadi. Per ottenere il prodotto finito si deve effettuare la rimozione delle impurità con un lavaggio del prodotto a cui segue nuovamente un passaggio in una torre di distillazione a tre stadi. Le caratteristiche chimico-fisiche del prodotto che si ottiene sono conformi alle principali normative americane (ASTM) ed europee (EN 14103).

Nel caso in analisi di ottengono $91252~\rm t\cdot yr^{-1}$ di biodiesel da $90807~\rm t\cdot yr^{-1}$ di trigliceridi e $20800~\rm t\cdot yr^{-1}$ di metanolo.

In Tabella 6.11 si riportano i principali risultati dell'analisi exergetica per l'impianto in analisi.

Si può notare come con il processo in analisi - che implica l'utilizzo di bio-olio, metanolo (CH₃OH), il catalizzatore idrossido di sodio (NaOH) per la transesterificazione e l'acqua per la depurazione finale per la produzione di biodiesel e glicerolo - si ottenga un indice di *Unavailability Percentage* sufficientemente elevato, il rendimento exergetico infatti è di $\eta_{\rm II}=0.79$. Per migliorare ulteriormente questo risultato si potrebbero cercare di ottenere ulteriori sottoprodotti dagli scarti come ad esempio fertilizzanti per la coltivazione.

6.7.2 Dalla microalga al bio-olio

In letteratura Peralta *et al.* [268] ha effettuato l'analisi exergetica dell'estrazione del bio-olio dalle microalghe, in particolare per la *Chlorella Vulgaris*, mettendo a confronto

Grandezza	Simbolo	UdM	Valore
Exergia in ingresso	Ex_{in}	GJ	498.52
Exergia in uscita	Ex_{out}	GJ	393.83
Exergia persa nel processo	$Ex_{\lambda, \text{ proc}}$	GJ	82.50
Exergia persa negli scarti	$Ex_{\lambda, \text{ scarti}}$	GJ	22.19
Exergia persa	Ex_{λ}	GJ	104.69
Generazione di entropia	S_g	$GJ K^{-1}$	0.35
Unavailability Percentage	$arepsilon_{\lambda}$	%	21.0

Tabella 6.11: Dati exergetici per la produzione di biodiesel, Peralta *et al.* e calcolo dell'*Unavailability Percentage*

tre possibili diverse tecniche di estrazione, basate sull'utilizzo di solventi differenti, tra cui:

- Esano (metodo HBE): consiste nell'aggiunta di esano alla biomassa microalgale in condizioni ambiente con una proporzione in massa di 20 : 1. Il prodotto che si ottiene da questo processo deve poi essere filtrato; si ottiene così una separazione tra liquido oleoso e biomassa (ricca in proteine e carboidrati). A questa separazione segue quella per distillazione del solvente dal bio-olio.
- Etanolo ed esano (metodo EHE): consiste nell'aggiunta di etanolo alla biomassa microalgale in condizioni ambiente con una proporzione in massa di 4 : 1. Il prodotto che si ottiene da questo processo viene poi separato attraverso il passaggio in un idrociclone che divide la parte liquida da quella solida; a quest'ultima vengono aggiunti etanolo, acqua (fino al raggiungimento del 40.0% di concentrazione di etanolo) ed esano in proporzione 1 : 1 con la soluzione idro-alcolica generata; questo processo viene eseguito per aumentare l'efficienza di estrazione. Per separare il bio-olio si deve effettuare una distillazione dopo aver separato la parte idrofobica (lipidica+esano) da quella idrofila. L'esano e l'etanolo distillati vengono fatti ricircolare per essere nuovamente utilizzati nel processo produttivo. Questo metodo per una produzione in ampia scala in continua (necessariamente diversa da quella prototipale per ottimizzare i quantitativi prodotti) necessita di maggiori attrezzature, pregiudicandone la praticabilità su larga scala dal punto di vista economico e della produzione, anche se l'utilizzo di etanolo potrebbe rappresentare un vantaggio per la successiva fase di transesterificazione per la produzione di biodiesel.

Per quanto riguarda il contenuto lipidico della specie microalgale considerata, è stato considerato pari al 30.0% di cui: 5.1% di acidi grassi liberi e 94.9% di trigliceridi

(che effettivamente servono per la produzione di biodiesel). Per quanto riguarda gli altri principali componenti della biomassa si hanno il 25.0% di carboidrati e il 40.0% di proteine.

Per l'omogeneizzazione e la separazione lipidica vengono adottate le soluzioni tecnologiche degli idrocicloni e dei filtri (efficienza di separazione 97.0%) con una efficienza di estrazione del bio-olio pari al 98.0%; si considera, quindi, il caso della massima estrazione.

I consumi energetici sono riferiti alla richiesta di calore ed energia elettrica di processo.

Per l'estrazione del bio-olio esistono delle fasi comuni ad entrambi i metodi:

- 1. aggiunta del solvente alla biomassa;
- 2. estrazione dell'olio;
- 3. recupero del solvente e separazione oleica;
- 4. essiccazione della biomassa solida (data la sua composizione ricca in proteine e carboidrati può essere trasformata nella materia prima per un co-prodotto utile).

Il metodo HBE fornisce un prodotto con un contenuto trascurabile di acidi grassi liberi che permette successivamente nei processi a valle di effettuare soltanto una transesterificazione senza la necessità di dovere procedere precedentemente con un'esterificazione degli acidi grassi liberi.

Per quanto riguarda il confronto sul consumo energetico tra i due metodi presi in considerazione, risulta molto maggiore quello dell'estrazione con solvente a base esano (pari a 95.75 kWh contro i 29.30 kWh dell'EHE) che, a primo impatto, farebbe propendere verso tale metodo. Dall'analisi exergetica, però, considerando la biomassa solida secca come co-prodotto che può essere utilizzata per la produzione di bioetanolo o per l'industria alimentare, le perdite exergetiche degli scarti si riducono molto e, le perdite maggiori avvengono proprio per il secondo metodo (EHE).

In Tabella 6.12 si riportano i principali risultati dell'analisi exergetica per i processi in analisi. Appare evidente come una semplice analisi energetica non sia mai sufficiente, poiché spesso, come accade in questo caso, il processo con un consumo energetico maggiore presenta una efficienza exergetica maggiore con una conseguente exergia persa minore, impattando meno in maniera negativa sull'ambiente esterno.

Nel processo con estrazione attraverso etanolo ed esano ha un dispendio exergetico maggiore in quanto i prodotti in ingresso presentano maggior contenuto exergetico, alla fine del processo si ha una grande distruzione di exergia, una gran parte viene persa negli scarti ed un elevato quantitativo exergetico viene impiegato nell'essiccazione della biomassa per ricavarne una possibile materia prima per una coproduzione.

Tabella 6.12: Dati energetici ed exergetici per l'estrazione lipidica da biomassa microalgale, Peralta *et al.* e calcolo dell'*Unavailability Percentage*

			Processo	
Grandezza	Simbolo	UdM	HBE	EHE
Energia utilizzata nel processo	E_{in}	kWh	95.75	29.30
Exergia in ingresso	Ex_{in}	MJ	2004037	4078918
Exergia persa per essiccazione biomassa	$Ex_{\lambda, \text{ ess}}$	MJ	341166	432900
Exergia persa per recupero solvente	$Ex_{\lambda, \text{ rec}}$	MJ	trascurabile	109677
Exergia persa per estrazione olio	$Ex_{\lambda, \text{ estr}}$	MJ	trascurabile	851613
Exergia persa complessiva	$Ex_{\lambda, \text{ tot}}$	MJ	981978	3099978
Generazione di entropia	S_g	$ m MJ~K^{-1}$	3295.2	13687.6
Unavailability Percentage	$arepsilon_{\lambda}$	%	49.0	76.0

Il valore dell'efficienza exergetica per i processi HBE e EHE, rispettivamente del 51.0% e del 24.0% indica che, comunque il processo abbia bisogno di essere ulteriormente ottimizzato prima di essere effettuato in ampia scala, diminuendo le irreversibilità del processo e l'utilizzo dei flussi exergetici.

Capitolo 7

Conclusioni

Dal 1992, la sostenibilità rappresenta il tema fondamentale delle riflessioni sulle attività antropiche, come analizzato nell'Introduzione di questo elaborato. Oltre alle discussioni ed ai programmi di lavoro, alle analisi e agli studi sulle necessità di intervento per realizzarla, purtroppo, occorre prendere atto che le sue prospettive realizzative concrete sono ancora lontane per vari motivi tra cui si possono evidenziare le difficoltà di modifca dei processi produttivi, i costi connessi, le problematiche del lavoro e le stesse abitudini di tutti i cittadini.

Analogamente a quanto accade per le misure che non possono essere mai esatte, ma solo accurate, si deve evidenziare come non esista una soluzione esatta per risolvere il problema della sostenibilità proprio a causa della sua complessità e della quantità di variabili, appartenenti a settori differenti, che entrano in gioco. Si tratta più di effettuare quello che in ingegneria è noto come *ottimizzazione*, si deve giungere ad un compromesso (*trade-off*) efficace e che fornisca gli strumenti per raggiungere gli obiettivi minimi che si prefissano all'inizio dell'analisi.

Occorre, però, prendere atto di come le decisioni socio-politiche vengano supportate da analisi sempre fondate su indicatori economici che non tengono conto dello sviluppo tecnologico ed ingegneristico.

In questo contesto appare fondamentale introdurre un indicatore che connetta le valutazioni economiche con quelle ingegneristiche, tecnologiche ed ambientali.

In questa tesi, si è affrontata proprio questa problematica, sviluppando prima una analisi degli indicatori ad oggi esistenti ed utilizzati in questo ambito, affiancando successivamente una proposta di formulazione di un indicatore di sostenibilità, fondato sull'analisi exergetica. Questo ha consentito di condurre e definire un approccio olistico al sistema produttivo in relazione alle problematiche non solo ambientali e tecnologiche, ma anche sociali ed economiche. Si è, quindi, introdotto l'indicatore generalizzato EI_{λ} :

$$EI_{\lambda} = \frac{\text{Perdita Exergetica}}{\text{Obiettivo di Sostenibilità}}$$
(7.1)

che esprime a numeratore le irreversibilità del processo, mentre a denominatore esprime l'effetto desiderato e quindi l'obiettivo perseguito dal processo. Avendo a numeratore una perdita ed a denominatore un effetto benefico, l'obiettivo è quello di minimizzare l'indicatore EI_{λ} .

Per verificare l'indicatore si sono considerati alcuni casi presenti in letteratura, in particolare si riporta quanto è emerso per il caso della città di Alessandria. In questo caso si è agito partendo da due indicatori utilizzati correntemente in campo socio-economico quali l'intensità energetica IE e la produttività del lavoro PL. Il primo si riferisce all'energia primaria totale utilizzata per generare un'unità di reddito (quindi racchiude al suo interno una variabile propria dell'ingegneria quale l'energia primaria utilizzata), il secondo invece misura la crescita dinamica considerando il reddito prodotto in funzione delle ore di lavoro e, quindi, contenente al suo interno una problematica molto sentita negli ultimi anni: l'occupazione. Osservando come questi due aspetti siano strettamente correlati ed in interazione tra loro si sono moltiplicati tra loro questi due indicatori, ottenendo un indicatore chiamato intensità energetica per lavoratore EL:

$$EL = IE \cdot PL = \frac{E}{PIL} \frac{PIL}{n_{tot}} = \frac{E}{n_{tot}}$$
 (7.2)

dove E rappresenta l'energia primaria totale utilizzata, il PIL il prodotto interno lordo, $n_{tot} = \sum_i n_{w,i} n_{h,i}$ il numero complessivo di ore di lavoro n_h , data dalla sommatoria delle ore lavorate dall'i-esimo lavoratore n_w .

A questo indicatore si è introdotto il concetto di exergia, aggiungendo, oltre alla quantità, anche la qualità dell'energia impiegata, grandezza fondamentale nei processi di ottimizzazione nel settore dell'ingegneria. In particolare si è deciso di considerare l'exergia persa Ex_{λ} , ovvero quella quantità di energia che viene distrutta nei processi reali, legata alla generazione di entropia che può essere correlata ad una valutazione di sostenibilità poiché rappresenta quanto inevitabilmente viene ceduto all'ambiente che non è possibile utilizzare in alcun modo nel processo considerato.

Si è valutato così l'indicatore Equivalent Wasted Primary Resource for the Work-Hour $EPRW_{\lambda}$ per il Comune di Alessandria:

$$EPRWH_{\lambda} = \frac{Ex_{\lambda}}{n_h n_w} = \frac{T_0 S_{gen}}{n_h n_w}$$
 (7.3)

I risultati ottenuti dalla valutazione dell'indicatore hanno confermato quanto riportato in letteratura e come l'indicatore rispondesse effettivamente nel modo desiderato.

Si è potuto, quindi, procedere all'applicazione dell'indicatore EI_{λ} al settore dei biocarburanti (introdotti nel Capitolo 2). Dopo avere evidenziato le problematiche relative alla produzione di biocarburanti di prima generazione, si è utilizzato l'indicatore per valutare il micro-organismo più adatto alla produzione di biodiesel di terza generazione.

In particolare, nel caso della produzione di biodiesel, l'indicatore è stato costruito considerando come irreversibilità le perdite exergetiche espresse in relazione all'impatto

ambientale e, quindi, in funzione delle reazioni chimiche metaboliche dei sistemi biologici considerati, mentre l'effetto desiderato è stato espresso in relazione alle masse di lipidi prodotte (utili per l'ottenimento del bio-olio) e di anidride carbonica catturata dall'organismo durante la sua vita. Quindi, l'espressione analitica dell'indicatore è risultata:

$$EI_{\lambda} = T_0 \ s_{g, PO} \cdot \frac{m_{C_6 H_{12} O_6}}{m_{\text{lipidi}}} \cdot \frac{1}{m_{CO_2}}$$
 (7.4)

dove T_0 temperatura dell'ambiente di crescita dell'organismo, $s_{g,\,\mathrm{PO}}$ l'entropia specifica per mole di zucchero prodotta dal metabolismo del micro-organismo considerato, il rapporto $m_{\mathrm{lipidi}}/m_{\mathrm{C_6H_{12}O_6}}$ costituisce la massa di lipidi prodotta per unità in massa di zucchero, tiene conto del metabolismo dell'organismo e del suo tasso di crescita nel tempo, $m_{\mathrm{CO_2}}$ la massa di anidride carbonica fissata durante la vita del micro-organismo (effetto positivo per l'ambiente). Il numeratore rappresenta l'exergia persa nella conversione all'interno del micro-organismo mentre il denominatore gli effetti obiettivo considerati nella produzione di biodiesel da microalghe.

In particolare si sono confrontati tra loro i due micro-organismi più noti ed utilizzati a livello di produzione nel campo delle microalghe e dei cianobatteri rispettivamente: la *Chlorella Vulgaris* e la *Arthrospira Platensis* (*Spirulina*).

Dai risultati numerici, è emerso come, a parità di condizioni di coltura, risulti più conveniente l'utilizzo del cianobatterio *Arthrospira Platensis* ma anche come, la natura sia in grado di ottimizzare il processo di produzione lipidica di queste due specie. Infatti, da osservazioni sperimentali, è emerso come coltivando insieme *Chlorella Vulgaris* e *Arthrospira Platensis* queste non producano le quantità di lipidi attese (pari alla somma di quelle che si ottengono dalla singola specie), bensì ad una quantità superiore di lipidi.

Inoltre i cianobatteri presentano delle caratteristiche biologiche che li rendono interessanti per una loro modificazione genetica per ottimizzare le oro funzionalità in base all'obiettivo ricercato come si approfondisce nelle seguenti Sezioni.

7.1 Cianobatteri: possibilità di ingegnerizzazione metabolica

Le diverse specie di cianobatteri presentano alcune differenze sostanziali come ad esempio l'essere azotofissanti o meno ma caratteristica comune è quella di presentare gli enzimi fotosistema I e fotosistema II; grazie al processo fotosintetico i cianobatteri sono organismi in grado di produrre biocarburanti ed altri prodotti chimici trasformando la CO₂ [269].

Molti dei ceppi di cianobatteri hanno velocità di crescita e proliferazione elevate che possono raddoppiare in ambienti particolarmente favorevoli $(3 \div 6 \text{ h})$. Questa

caratteristica, unita alla loro genetica e alla loro attività metabolica li rende molto interessanti dal punto di vista scientifico e tecnologico. Inoltre, non richiedono l'utilizzo di zuccheri o terreni coltivabili per la loro crescita, riducendo di molto la concorrenza con i terreni coltivati. Il loro studio rappresenta, quindi, una sfida per la produzione di biocarburanti, specialmente per quanto riguarda il miglioramento delle parti genetiche, la fissazione del carbonio, il loro flusso metabolico, i requisiti nutrizionali su larga scala e la variazione dell'efficienza fotosintetica utilizzando la luce naturale [270, 271].

Attraverso lo studio della struttura genetica dei procarioti, costituita da sequenze codificanti ed allo studio del metabolismo dei cianobatteri (privi di nucleo), è possibile una loro ingegnerizzazione (nei campi della biologia sintetica e dell'ingegneria metabolica); infatti, poiché meno complessi, risultano più semplici da modificare geneticamente rendendo possibile una loro ottimizzazione a seconda del loro scopo finale [272].

Con lo sviluppo della biologia sintetica e dell'ingegneria metabolica nei cianobatteri è stato possibile attuare la produzione di sostanze chimiche non naturalmente prodotte da questi organismi fotosintetici tra cui sostanze chimiche di elevato valore quali biocarburanti e bioplastiche [273]. Per quanto riguarda i biocarburanti, attraverso questa tecnica si riesce a migliorarne la produzione lipidica per l'ottenimento di biodiesel da micro-organismi fotosintetici [244].

Attualmente si stanno sviluppando ricerche sui cianobatteri per produrre composti per la produzione di materiale bioplastico come il succinato, il lattato e il PHB (poliidrossibutirrato). Questi metaboliti sono generati durante la formazione del piruvato e nel ciclo dell'acido tricarbossilico (TCA). Ad esempio nello studio [274] vengono utilizzate le specie di cianobatteri *Synechocystis* e *Synechococcus* per produrre succinato, lattato e poliidrossibutirrato.

Il succinato è una sostanza chimica, attualmente utilizzata in diversi settori produttivi, ricoprendo ruoli diversi come ad esempio tensioattivo ma anche additivo in prodotti agricoli ed alimentari. Al giorno d'oggi viene prodotto nella maggior parte dei casi petrolchimicamente ma è stato individuato dal DOE come una delle dodici elementi pilastro su cui fondare la produzione di prodotti ad alto valore *bio-based* [275]. Il succinato è un precursore di alcuni materiali plastici ampiamente utilizzati come ad esempio 1,4-butandiolo, tetraidrofurano, 2-pirrolidone e polibutilene succinato.

Il lattato, allo stesso modo risulta essere ampiamente utilizzato come precursore di plastiche biodegradabili come ad esempio l'acido polilattico, PLA.

I poliidrossibutirati (PHBs) sono poliesteri raggruppati in poliidrossialcanoati (PHA), che sono plastiche biodegradabili. L'accumulo di questi poliesteri si verifica all'interno dei batteri in determinate condizioni di crescita.

Al giorno d'oggi le quantità di succinato, lattato e PHB prodotte dai cianobatteri sono inferiori rispetto a quelle ottenibili da batteri eterotrofi o da alcuni lieviti. Ad esempio per il succinato: il lievito *Pichia kudriavzevii* e l'*Escherichia coli* raggiungono rispettivamente 48.2 g L^{-1} e 96.0 g L^{-1} ; per ottenere il prodotto finale da questi organismi

però servono anche derivati dello zucchero, ciò li mette in concorrenza con i prodotti alimentari.

Con la modificazione genetica, realizzata per mezzo dell'ingegneria metabolica (o biologia sintetica), si cerca di aumentare la produttività all'interno dei microorganismi delle sostanze di interesse per la produzione (in questo caso di bioplastiche), ottimizzando così il loro processo naturale adattandolo al fine ultimo (come può essere la produzione di PHB, lattato, succinato, *etc.*).

Si deve quindi riuscire ad aumentare l'efficienza di conversione da parte dei cianobatteri in bioplastica e ridurre il costo di produzione, utilizzando acque reflue e riducendo le emissioni di GHG attraverso la loro ingegnerizazione [276].

Il primo organismo fotosintetico (cianobatterio) ad essere stato completamente sequenziato geneticamente nel 1996 è stato il *Synechocystis* sp. PCC6803 ed è, quindi, stato preso come bioorganismo modello per l'ingegneria metabolica e per le sue applicazioni in campo biotecnologico industriale per la cattura dell'anidride carbonica e la successiva produzione di biocarburanti (etanolo), additivi (isobutanolo) e bioplastiche [277].

7.2 Prospettive di microalghe e cianobatteri: non solo biocarburanti

Le microalghe ed i cianobatteri, grazie alle loro caratteristiche chimico-fisiche ed alla loro velocità di crescita rappresentano un orizzonte non solo per la produzione di biocarburanti ma, anche per la produzione di bioplastiche, ovviando anche in questo caso all'utilizzo di altre materie prime per la produzione di prodotti edibili, come sono ad esempio la soia e la caseina. E' chiaro come nella nostra società vi sia un problema legato all'utilizzo delle plastiche di origine fossile sia da un punto di vista ambientale, sia da un punto di vista di consumo delle risorse. Inoltre il loro riciclo ha un costo energetico molto elevato (per il il polistirene ad esempio per il riciclo è necessario circa il 24% dell'energia impiegata nel processo dal materiale grezzo e vergine [278]) che implica anche un impatto ambientale.

In particolare, come evidenziato nel lavoro di Zeller *et al.* [279], l'impiego delle specie *Chlorella* e *Spirulina* non si limita soltanto alla produzione di biocarburanti ma anche al mondo delle bioplastiche. Date le loro piccole dimensioni ed il loro elevato contenuto proteico (rispettivamente pari a 58% e 57%) sono adatte alla conversione in bioplastica, senza necessità di particolari pretrattamenti.

Bibliografia

- [1] J. Boswell and J.W. Croker. *The Life of Samuel Johnson, LL. D.: Including a Journal of a Tour to the Hebrides*. George Dearborn, New York, 1833.
- [2] E. Pedrocchi and G. Alimonti. *Energia Sviluppo Ambiente*. Esculapio, Progetto Leonardo, Bologna, 2012.
- [3] J.T. Kiehl and K.E. Trenberth. Earth's Annual Global Mean Energy Budget. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 8:197–208, 1997.
- [4] G. Saracco. Chimica Verde 2.0: Impariamo dalla natura come combattere il riscaldamento globale. Zanichelli, Bologna, 2017.
- [5] M.J. Elrod. Greenhouse Warming Potentials from the Infrared Spectroscopy of Athmospheric Gases. *Journal of Chemical Education*, 76:1702–1705, 1999.
- [6] P. Forster, V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D.W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D.C. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M. Schulz, and R. van Dorland. *Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.* Cambridge University Press, New York, 2007.
- [7] G. Myhre, D. Shindell, F.M. Bréon, W. Collins, J. Fuglestvedt, J. Huang, D. Koch, J.F. Lamarque, D. Lee, B. Mendoza, T. Nakajima, A. Robock, G. Stephens, T. Takemura, and H. Zhang. *Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.* Cambridge University Press, New York, 2013.
- [8] L.K. Gohar and K.P. Shine. Equivalent CO₂ and its use in understanding the climate effects of increased greenhouse gas concentrations. Weather, 62:307–311, 2007.

[9] T. Wiedmann and J. Minx. A Definition of 'Carbon Footprint'. In C.C. Pertsova, editor, *Ecological Economics Research Trends*, chapter 1, pages 1–11. Nova Science Publishers, Hauppauge NY, 2008.

- [10] WCED Worls Commission on Environment and Development. Report of the World Commission on Environment and Development: Our Common Future. Technical report, WCED, 1987.
- [11] United Nations. United Nations Framework Convention On Climate Change. Convention on Climate Change, United Nations, 1992.
- [12] Unione Europea. Gazzetta ufficiale delle comunità europee trattato sull'unione europea 92/c 191/01, 1992.
- [13] Commissione Europea. 2002/358/CE: Decisione del Consiglio del 25 aprile 2002 riguardante l'approvazione, a nome della Comunitá Europea, del protocollo di Kyoto allegato alla convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici e l'adempimento congiunto dei relativi impegni, 2002. 358/2002/CE-Gazzetta ufficiale delle Comunitá Europee.
- [14] F. Beretta, F. De Carlo, V. Introna, and D. Saccardi. *Progettare e gestire l'efficienza energetica*. McGraw-Hill, Milano, 2012.
- [15] Commissione Europea. Comunicazione della Commissione al Parlamento Europeo, al Consiglio, al Comitato Economico e Sociale Europeo e al Comitato delle Regioni: Dopo Parigi: valutazione delle implicazioni dell'accordo di Parigi a corredo della proposta di decisione del Consiglio relativa alla firma, a nome dell'Unione europea, dell'accordo di Parigi adottato nell'ambito della Convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici, 2016.
- [16] IEA. World Energy Outlook 2018. International Energy Agency, IEA, Paris, 2018.
- [17] Commissione Europea. Comunicazione della Commissione al Parlamento Europeo, al Consiglio, al Comitato Economico e Sociale Europeo e al Comitato delle Regioni Rio+20 verso una economia verde ed una migliore governance, Giugno 2011. COM (2011)-363.
- [18] United Nations Environment Programme. The Emissions Gap Report 2018. Technical report, UNEP, 2018.
- [19] J. Blunden, D.S. Arndt, and G. Hartfied. 2018: State of the Climate in 2017. Bulletin of the American Meteorology Society 11, American Meteorology Society, 2018.

[20] J. Love and J. A. Bryant. *Biofuels & Bioenergy*. Wiley and Sons, West Sussex, 2017.

- [21] Royal Dutch Shell. New Lens Scenarios, a shift in perspective for a worla in transition. Intelligent Energy Europe, Royal Dutch Shell, 2013.
- [22] International Energy Agency. Statistics and data, 2017.
- [23] IEA. The Future of Trucks Implications for energy and the environment. International Energy Agency, IEA, 2017.
- [24] International Transport Forum. Towards Road Freight Decarbonisation Trends Measures and Policies. ITF Policy Papers, ITF, 2018.
- [25] F. Millo. Materiale del corso "Propulsori Termici", Settembre 2017.
- [26] C.N. Grimaldi and F. Millo. *Internal Combustion Engine (ICE) Fundamentals*, pages 1–32. John Wiley & Sons, Oxford, 2015.
- [27] G. Ferrari. *Motori a combustione interna*. Il Capitello, Torino, 2015.
- [28] K. Owen, T. Coley, and C.S. Weaver. *Automotive Fuels Reference Book*. SAE International, 2005.
- [29] Commissione Europea. 2001/2018/CE: Direttiva del Parlamento Europeo e del Consiglio dell'11 dicembre 2018 sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili (rifusione), 2018. 2001/2018/CE-Gazzetta ufficiale delle Comunità Europee.
- [30] Parlamento Europeo and Consiglio Europeo. Direttiva UE 2015/1513 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 9 settembre 2015 che modifica la direttiva 98/70/CE, relativa alla qualitá della benzina e del combustibile diesel, e la direttiva 2009/28/CE, sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili. Gazzetta ufficiale dell'Unione Europea, Settembre 2015. COM (2011)-363.
- [31] K. Moirangthem and D. Baxter. Alternative Fuels for Marine and Inland Waterways An exploratory study. Technical report, Joint Research Centre-EC, 2016.
- [32] Royal Academy of Engineering. Sustainability of liquid biofuels. Brochure, Royal Academy of Engineering, 2017.
- [33] P. Singh Nigam and A. Singh. Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37:52 68, 2011.

[34] S. Seyednejadian, R. Rauch, S. Bensaid, H. Hofbauer, G. Weber, and G. Saracco. Power to Fuels: Dynamic Modeling of a Slurry Bubble Column Reactor in Lab-Scale for Fischer Tropsch Synthesis under Variable Load of Synthesis Gas. *Applied Sciences*, 8:1–21, 2018.

- [35] C. Formighieri. *Solar-to-fuel conversion in algae and cyanobacteria*. Springer-Briefs in Environmental Science. Springer International Publishing, 1 edition, 2015.
- [36] E. Gallagher. *The Gallagher Review of the Indirect Effects of Biofuels Production*. Renewable Fuels Agency, 2008.
- [37] A. Singh, P.N. Singh, and J.D. Murphy. Renewable fuels from algae: an answer to debatable land based fuels. *Bioresource Technology*, 102:6–10, 2011.
- [38] T. Searchinger. Use of U.S. croplands for biofuels increases greenhouse gases through emissions from land-use change. *Science*, 319:1238–1240, 2008.
- [39] D. Benson, K. Kerry, and G. Malin. Algal biofuels: impact significance and implications for EU multi-level governance. *Journal of Cleaner Production*, 72:4–13, 2014.
- [40] Peter J. le B. Williams and Lieve M. L. Laurens. Microalgae as biodiesel & biomass feedstocks: Review & analysis of the biochemistry, energetics & economics. *Energy & Environmental Science*, 3:554–590, 2010.
- [41] Comitato Termotecnico Italiano. Biodiesel. Intelligent Energy Europe, Comitato Termotecnico Italiano, 2007.
- [42] D. Hoang, S. Bensaid, G. Saracco, R. Pirone, and D. Fino. Investigation on the conversion of rapeseed oil via supercritical ethanol condition in the presence of a heterogeneous catalyst. *Green Processing and Synthesis*, 6:91–101, 2017.
- [43] H. Aatola, M. Larmi, T. Sarjovaara, and S. Mikkonen. Hydrotreated vegetable oil (HVO) as a renewable diesel fuel: Trade-off between no_x, particulate emission, and fuel consumption of a heavy duty engine. *SAE International Journal of Engines*, 1:1251–1262, 2009.
- [44] T.M. Mata, A.A. Martins, and N.S. Caetano. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14:217–232, 2010.
- [45] L. Zhu, Y.K. Nugroho, S.R. Shakeel, Z. Li, B. Martinkauppi, and E. Hiltunen. Using microalgae to produce liquid transportation biodiesel: What is next? *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 78:391–400, 2017.

[46] A.L. Ahmad, N.H. Mat Yasin, C.J.C. Derek, and J.K. Lim. Microalgae as a sustainable source for biodiesel production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15:584–593, 2011.

- [47] M.A. Nguyen and A.L. Hoang. A review on microalgae and cyanobacteria in biofuel production. *Economies and finances*, 1:1–36, 2016.
- [48] L. Xu, D.W.F. Brilmana, J.A.M. Withag, G. Bremb, and S. Kersten. Assessment of a dry and wet route for the production of biofuels from microalgae: energy balance analysis. *Bioresource Technology*, 102:5113–5122, 2011.
- [49] W.H. Liew, M.H. Hassim, and D.K.S Ng. Review of evolution, technology and sustainability assessments of biofuel production. *Journal of Cleaner Production*, 71:11–29, 2014.
- [50] L. Gouveia and A.C. Oliveira. Microalgae as a raw material for biofuels production. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 36:269–274, 2009.
- [51] J.R. Benemann and P. Pedroni. Biofissazione di CO₂ fossile mediante microalghe per l'abbattimento dei gas serra. In M. Bray, editor, *Enciclopedia degli idrocarburi*, chapter 9, pages 837–861. Treccani, Roma, 2007.
- [52] M. Tredici. Photobiology of microalgae mass cultures: understanding the tools for the next green revolution. *Biofuels*, 1:143–162, 2010.
- [53] P.M. Schenk, S.R. Thomas-Hall, E. Stephens, U.C. Marx, J.H. Mussgnug, C. Posten, O. Kruse, and B. Hankamer. Second Generation Biofuels: High-Efficiency Microalgae for Biodiesel Production. *BioEnergy Research*, 1:20–43, 2008.
- [54] M.A. Delucchi. A Lifecicle Emissions Model (LEM): lifecicle emissions from transportation fuels; motor vehicles, transportation modes, electricity use, heating and cooking fuels. Main Report UCD-ITS-RR-03-17, Institute of Transportation Studies University of California, 2003.
- [55] N. Quintana, F. van der Kooy, M.D. van de Rhee, G.P. Voshol, and R. Verpoorte. Renewable energy from Cyanobacteria: energy production optimization by metabolic pathway engineering. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 91:471–490, 2011.
- [56] A. Demirbas and M.F. Demirbas. Importance of algae oil as a source of biodiesel. *Energy Conversion and Management*, 52:163–170, 2011.
- [57] P.G. Falkowski and J.A. Raven. *Aquatic Photosynthesis*. Princeton University Press, Princeton, 2007.

[58] Y. Chisti. Biodiesel from Microalgae. *Biotechnology Advances*, 25:294–306, 2007.

- [59] C. Van den Hoek, D. G. Mann, and H. M. Jahns. *Algae. An Introduction to Phycology*. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [60] J. Sheehan, T. Dunahay, J. R. Benemann, and P. Roessler. *A Look Back at the U.S. Department of Energy's Aquatic Species Program Biodiesel from Algae*. National Renewable Energy Laboratory, Golden, 1998.
- [61] A. Demirbas and M.F. Demirbas, editors. *Algae Energy Algae as a New Source of Biodiesel*. Springer, London, 2010.
- [62] M.A. Borowitzka and N.R. Moheimani, editors. *Algae for Biofuels and Energy*. Springer, London, 2013.
- [63] E.L. Maxwell, A. Gray Folger, and S.E. Hogg. Resource Evaluation and Site Selection for Microalgae Production Systems. Report for the U.S. Department of Energy, Solar Energy Research Institute, 1985.
- [64] E.S. Salamaa, J.H. Hwang, M.M. El-Dalatonya, M.B. Kurade, A.N. Kabra, R.A.I. Abou-Shanab, K.H. Kim, I.S. Yang, S.P. Govindwar, S. Kim, and B.H. Jeon. Enhancement of microalgal growth and biocomponent-based transformations for improved biofuel recovery: A review. *Bioresource Technology*, 258:365–375, 2018.
- [65] M.H. Langholtz, A.M. Coleman, L.M. Eaton, M.S. Wigmosta, C.M. Hellwinckel, and C.C. Brandt. Potential land competition between open-pond microalgae production and terrestrial dedicated feedstock supply systems in the US. *Renewable Energy*, 93:201–214, 2016.
- [66] A. Parmar, N.K. Singh, A. Pandey, E. Gnansounou, and D. Madamwar. Cyanobacteria and microalgae: A positive prospect for biofuels. *Bioresource Technology*, 102:10163–10172, 2011.
- [67] B. Wang, Y. Li, N. Wu, and C.Q. Lan. CO₂ bio-mitigation using microalgae. *Applied Microbiology & Biotechnology*, 79:707–718, 2008.
- [68] J.N. Rosenberg, A. Mathias, K. Korth, M.J. Betenbaugh, and G.A. Oyler. Microalgal biomass production and carbon dioxide sequestration from an integrated ethanol biorefinery in Iowa: a technical appraisal and economic feasibility evaluation. *Biomass & Bioenergy*, 35:3865–3876, 2011.

[69] R.A. Voloshin, M.V. Rodionova, S.K. Zharmukhamedov, T. Nejat Veziroglu, and S.I. Allakhverdiev. Review: Biofuel production from plant and algal biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41:17257–17273, 2016.

- [70] A. Richmond. *Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology*. Blackwell Science, Oxford, 2004.
- [71] V. Amicarelli, A. Paiano, and L. Lobefaro. Le microalghe nel settore dei biocombustibili. Sviluppo e sostenibilità. *Energia, Ambiente e Innovazione*, 2:69–77, 2012.
- [72] J.C. Ogbonna and M.P. McHenry. Culture Systems Incorporating Heterotrophic Metabolism for Biodiesel Oil Production by Microalgae. In N.R. Moheimani, M.P. McHenry, K. de Boer, and P.A. Bahri, editors, *Biofuel and Biorefinery Technologies-Biomass and Biofuel from Microalgae*, volume 2, chapter 4, pages 63–74. Springer, London, 2015.
- [73] W. Klinthong, Y.H. Yang, C.H. Huang, and C.S. Tan. A Review: Microalgae and their applications in CO₂ Capture and Renewable Energy. *Aerosol and Air Quality Research*, 15:712–742, 2015.
- [74] G. Lagioia, V. Amicarelli, G. Calabró, and F.A. Tresca. Environmentally innovation in the fuel sector: the role of biofuel from algae. *Journal of Commodity, Science, Technology and Quality*, 51:119–140, 2011.
- [75] T. Mathimani, A. Baldinelli, K. Rajendran, D. Prabakar, M. Matheswaran, R. P. van Leeuwen, and A. Pugazhendhi. Review on cultivation and thermochemical conversion of microalgae to fuels and chemicals: Process evaluation and knowledge gaps. *Journal of Cleaner Production*, 208:1053–1064, 2019.
- [76] K. Heimann. Novel approaches to microalgal and cyanobacterial cultivation for bioenergy and biofuel production. *Current Opinion in Biotechnology*, 38:183–189, 2016.
- [77] M.R. Badger and G.D. Price. CO₂ concentrating mechanisms in cyanobacteria: molecular components, their diversity and evolution. *Journal of Experimental Botany*, 54:609–622, 2002.
- [78] Y. Roman-Leshkov, J.C. Barrett, Y.Z. Liu, and A.J. Dumesic. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. *Nature*, 447:982–985, 2007.
- [79] CTI. Bioetanolo. Intelligent Energy Europe-BioNETT, CTI Comitato Termotecnico Italiano, 2010.

[80] C.A. Cardona, J.A.Quintero, and I.C. Paz. Production of bioethanol from sugarcane bagasse: Status and perspectives. *Bioresource Technology*, 101:4754–4766, 2010.

- [81] J.A.Quintero, M.I. Montoya, O.J. Sańchez, O.H. Giraldo, and C.A. Cardona. Fuel ethanol production from sugarcane and corn: comparative analysis for a Colombian case. *Energy*, 33:385–399, 2008.
- [82] Y-W Chiu, B. Walsheth, and S. Suh. Water Embodied in Bioethanol in the United States. *Environmental Science & Technology*, 43:2688?–2692, 2009.
- [83] http://biodmf.com/dmf-production.html. Ultimo accesso in data 29/01/2019.
- [84] H. Zhao, J.E Holladay, H. Brown, and Z.C. Zhang. Metal Chlorides in Ionic Liquid Solvents Convert Sugars to 5-Hydroxymethylfurfural. *Science*, 313:1597–1600, 2007.
- [85] S. Malpani and E. Joseph. 2,5-Dimethylfuran as a Bio-Fuel. *Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, 9:71–72, 2015.
- [86] H. Xu and C. Wang. A Comprehensive Review of 2,5?Dimethylfuran as a Biofuel Candidate. In M. Boot, editor, *Biofuels from Lignocellulosic Biomass: Innovations beyond Bioethanol*, chapter 5. Wiley, 2016.
- [87] X. Ma, C. Jiang, H. Xu, and S. Richardson. In-Cylinder Optical Study on Combustion of DMF and DMF Fuel Blends. *SAE International*, 91:471–490, 2012.
- [88] J. Phuong, S. Kim, R. Thomas, and L. Zhang. Predicted toxicity of the biofuel candidate 2,5-dimethylfuran in environmental and biological systems. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 53:478–487, 2012.
- [89] A. Azapagic and H. Stichnothe. *Assessing Sustainability of Biofuels*, chapter 6, pages 142–169. John Wiley & Sons, Chichester, 2 edition, 2011.
- [90] M. I. Sohel and M.W. Jack. Thermodynamic analysis and potential efficiency improvements of a biochemical process for lignocellulosic biofuel production. Bioenergy Technology, World Renewable Energy Congress, Linköping Sweden, 8-13 May 2011.
- [91] M. R. Schmer, K. P. Vogel, R. B. Mitchell, and R. K. Perrin. Net energy of cellulosic ethanol from switchgrass. *PNAS*, 105:464–469, 2008.

[92] D. Tilman, R. Socolow, J. A. Foley, J. Hill, E. Larson, L. Lynd, S. Pacala, J. Reilly, T. Searchinger, C. Somerville, and R. Williams. Energy. Beneficial biofuels—the food, energy, and environment trilemma. *Science*, 325(5938):270–271, 2009.

- [93] I. Dincer and M.A. Rosen. *Exergy: Energy, Environment and Sustainable Development*. Elsevier, 2007.
- [94] ISO 14040:2006.
- [95] ISO 14044:2006.
- [96] ISO 14041:1998.
- [97] ISO 14042:2000.
- [98] ISO 14043:1999.
- [99] H. de Bruijn, R. van Duin, and M.A.J. Huijbregts. *Handbook on Life Cycle Assesment Operational Guide to the ISO Standards*. Kluwer Academic Publishers, New York, 2002.
- [100] T. Ekvall and A. Andrae. Attributional and Consequential Environmental Assessment of the Shift to Lead-Free Solders. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 5:344–353, 2006.
- [101] L. Lardon, A. Helias, B. Sialve, J.P. Steyer, and O. Bernard. Life-Cycle Assessment of Biodiesel Production from Microalgae. *Policy Analysis*, 43:6475–6481, 2009.
- [102] P. Collet, A. Helias, M. Ras, R.A. Goy, and J.P. Steyer. Life-cycle assessment of microalgae culture coupled to biogas production. *Bioresource Technology*, 102:207–214, 2011.
- [103] F. Battista, Y.S. Montenegro Camacho, S. Hernández, S. Bensaid, A. Herrmann, H. Krause, D. Trimis, and D. Fino. LCA evaluation for the hydrogen production from biogas through the innovative BioRobur project concept. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42:14030–14043, 2017.
- [104] E.P. Bennion, D.M. Ginosar, J. Moses, F. Agblevor, and J.C. Quinn. Lifecycle assessment of microalgae to biofuel: Comparison of thermochemical processing pathways. *Applied Energy*, 154:1062–1071, 2015.
- [105] M.C. McManus, C.M. Taylor, A. Mohr, C. Whittaker, C.D. Scown, A. Li Borrion, N.J. Glithero, and Y. Yin. Challenge clusters facing LCA in environmental decision-making what we can learn from biofuels. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 20:1399–1414, 2015.

[106] S. Kim, B.E. Dale, R. Heijungs, A. Azapagic, T. Darlington, and D. Kahlbaumf. Indirect land use change and biofuels: Mathematical analysis reveals a fundamental flaw in the regulatory approach. *Biomass & Bioenergy*, 71:408–412, 2014.

- [107] L. Lombardi. Life cycle assessment comparison of technical solutions for CO₂ emissions reduction in power generation. *Energy Conversion and Management*, 44:93–108, 2003.
- [108] A. Corti and L. Lombardi. End life tyres: Alternative final disposal processes compared by LCA. *Energy*, 29:2089–2108, 2004.
- [109] A.S.I. Ehtiwesh, C.M. Coelho, and C.M.A. Sousa. Exergetic and environmental life cycle assessment analysis of concentrated solar power plants. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56:145–155, 2016.
- [110] L.R. Cornelissen and G.G. Hirs. The value of the exergetic life cycle assessment besides the lca. *Energy Conversion and Management*, 43:1417–1424, 2002.
- [111] R. Heijungs, J.B. Guineé, G. Huppes, R.M. Lankreijer, H.A. Udo de Haes, A. Wegener Sleeswijk, A.M.M. Ansems, P.G. Eggels, R. van Duin, and H.P de Goede. Environmental life cycle assessment of products: guide and backgrounds. Cml, leiden, Institute of Environmental Sciences, 1992.
- [112] L. Čuček, J.J. Klemeš, and Z. Kravanja. A review of footprint analysis tools for monitoring impacts on sustainability. *Journal of Cleaner Production*, 34:9–12, 2012.
- [113] P.Havilik, U.A. Schneider, E. Schmid, S. Fritz, R. Skalasky, K. Aoki, S.D. Cara, G. Kindermann, F. Kraxner, S. Leduc, I. McCallum, A. Mosnier, T. Sauer, and M. Orbersteiner. Global land-use implications of first and second generation biofuel targets. *Energy Policy*, 39:5690–5702, 2011.
- [114] E.D. Larson. A review of life-cycle analysis studies on liquid biofuel systems for the transport sector. *Energy for Sustainable Development*, 10:109–126, 2006.
- [115] N. Kou and F. Zhao. Techno-economical analysis of a thermochemical biofuel plant with feedstock and product flexibility under external disturbances. *Energy*, 36:6745–6752, 2011.
- [116] G.D.M. Dassanayake and A. Kumar. Techno-economic assessment of triticale straw for power generation. *Applied Energy*, 98:236–245, 2012.
- [117] R. Davis, A. Aden, and P.T. Pienkos. Techno-economic analysis of autotrophic microalgae for fuel production. *Applied Energy*, 88:3524–3531, 2011.

[118] M. Peters, K. Timmerhaus, and R. West. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. McGrow-Hill, New York, 2003.

- [119] F.K. Kazi, J.A. Anex, D.D. Hsu, A. Aden, A. Dutta, and G. Kothandaraman. Techno-economic comparison of process technologies for biochemical ethanol production from corn stover. *Fuel*, 89:20–28, 2010.
- [120] Y.S. Montenegro Camacho, S. Bensaid, G. Piras, M. Antonini, and D. Fino. Techno-economic analysis of green hydrogen production from biogas autothermal reforming. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 19:1437–1447, 2017.
- [121] B. R. Bakshi, T. Gutowski, and D. Sekulic. *Thermodynamics and the Destruction of Resources*. Cambridge University Press, 2011.
- [122] R.L. Cornelissen. *Thermodynamics and Sustainable Development*. PhD thesis, University of Twente, 1997.
- [123] I. Dincer and Y. A. Cengel. Energy, Entropy and Exergy Concepts and Their Roles in Thermal Engineering. *Entropy*, 3:116–149, 2001.
- [124] I. Dincer. The Role of Exergy in Energy Policy Making. *Energy Policy*, 30:137–149, 2002.
- [125] A. Bejan. Advanced Engineering Thermodynamics. Wiley, Hoboken, 2016.
- [126] U. Lucia. Econophysics and bio-chemical engineering thermodynamics: The exergetic analysis of a municipality. *Physica A*, 462:421–430, 2016.
- [127] A. Bejan and S. Lorente. The constructal law and the thermodynamics of flow systems with configuration. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47:3203–3214, 2004.
- [128] Z. Rant. Exergy, a new word for technical available work. *Forsch. Ing. Wes.*, 22:36–37, 1956.
- [129] J.W. Gibbs. A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces. *Treansactions Connectiucut Academy of Arts and Sciences*, 3:108–248, 1876.
- [130] V. Verda and E. Guelpa. *Metodi Termodinamici per l'uso efficiente delle Risorse Energetiche*. Società Editrice Esculapio, Bologna, 2015.
- [131] G. Tsatsaronis. Definitions and nomenclature in exergy analysis and exergoeconomics. *Energy*, 32:249–253, 2007.

[132] I. Dincer and M. A. Rosen. A worldwide perspective on energy, environment and sustainable development. *Int. J. Energy Research*, 22:1305–1322, 1998.

- [133] U. Lucia. Carnot efficiency: Why? *Physica A*, 392:3513–3517, 2013.
- [134] E. Querol, B. Gonzalez-Regueral, and J.L. Perez-Benedito. *Practical Approach to Exergy and Thermoeconomic Analyses of Industrial Processes*. Springer, 2013.
- [135] U. Lucia and G. Grisolia. Unavailability percentage as energy planning and economic choice parameter. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 75:197–204, 2017.
- [136] U. Lucia. Stationary open systems: A brief review on contemporary theories on irreversibility. *Physica A*, 392:1051–1062, 2013.
- [137] U. Lucia. Entropy generation in technical physics. *Kuwait Journal of Science and Engineering*, 39:91–101, 2012.
- [138] U. Lucia. Irreversibility entropy variation and the problem of the trend to equilibrium. *Physica A*, 376:289–292, 2007.
- [139] U. Lucia. Exergy flows as bases of constructal law. *Physica A*, 392:6284–6287, 2013.
- [140] A. Bejan. *Shape and Structure, from Engineering to Nature*. Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [141] A. Bejan. *Entropy generation through heat and mass fluid flow*. Wiley & Sons, New York, 1982.
- [142] A. Bejan. Entropy generation minimization. CRC Press, Baca Raton, 1995.
- [143] A. Bejan, A. Tsatsatronis, and M. Moran. *Thermal design and optimization*. Wiley & Sons, New York, 1996.
- [144] A. Bejan and S. Lorente. The constructal law of design and evolution in nature. *Philosophical Transactions of the Royal Socety B*, 365:1335–1347, 2010.
- [145] A. Annila and S. Salthe. Physical foundations of evolutionary theory. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, 35:301–321, 2010.
- [146] T. Grönholm and A. Annila. Natural distribution. *Mathematical Biosciences*, 210:659–667, 2007.
- [147] V. R. I. Kaila and A. Annila. Natural selection for least action. *Proceadings of the Royal Society A*, 464:3055–3070, 2009.

[148] A. Annila. The 2nd law of thermodynamics delineates dispersal of energy. *International Review of Physics*, 4:29–34, 2010.

- [149] F. Günther and C. Folke. Characteristics of nested living systems. *Journal of Biological Systems*, 1:257–274, 1993.
- [150] S.E. Jörgensen and H. Meijer. A holistic approach to ecological modelling. *Ecological Modelling*, 7:169–189, 1979.
- [151] U. Lucia. Irreversibility in biophysical and biochemical engineering. *Physica A*, 391:5997–6007, 2012.
- [152] F. Srienc and P. Unrean. A statistical thermodynamical interpretation of metabolism. *Entropy*, 12:1921–1935, 2010.
- [153] E. Schrödinger. What is Life? Physical aspects of living cells. Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- [154] U. Lucia. Maximum or minimum entropy generation for open systems? *Physica A*, 392:3392–3398, 2012.
- [155] U. Lucia. Considerations on non equilibrium thermodynamics of interactions. *Physica A*, 447:314–319, 2016.
- [156] U. Lucia. Thermodynamic paths and stochastic order in open systems. *Physica A*, 392:3912–3919, 2013.
- [157] U. Lucia and G. Grisolia. Second law efficiency for living cells. *Frontiers of Bioscience*, 9:270–275, 2017.
- [158] L.F. Luo. Entropy production in a cell and reversal of entropy flow as an anticancer therapy. *Frontiers of Physics in China*, 4:122–136, 2009.
- [159] U. Lucia and E. Sciubba. Electromagnetic waves and living cells: A kinetic thermodynamic approach. *Physica A*, 461:577–585, 2016.
- [160] U. Lucia, G. Grazzini, B. Montrucchio, G. Grisolia, R. Borchiellini, G. Gervino, C. Castagnoli, A. Ponzetto, and F. Silvagno. Constructal thermodynamics combined with infrared experiments to evaluate temperature differences in cells. *Scientific Reports*, 5:1–16, 2015.
- [161] P.F. Chapman. Energy costs: a review of methods. *Energy Policy*, 2:91–103, 1974.
- [162] D.R. Morris and J. Szargut. Standard chemical exergy of some elements and compounds on the planet earth. *Energy*, 11:733–755, 1986.

[163] J. Szargut. Analysis of cumulative exergy consumption. *International Journal of Energy Research*, 11:541–547, 1987.

- [164] J. Szargut, A. Ziębik, and W. Stanek. Depletion of the non-renewable natural exergy resources as a measure of the ecological cost. *Energy Conversion and Management*, 43:1149–1163, 2002.
- [165] J. Dewulf, H. van Langenhove, and B. van De Velde. Exergy-based efficiency and renewability assessment of biofuel production. *Environmental Sciences and Technology*, 39:3878–3882, 2005.
- [166] E. Sciubba. Beyond thermoeconomics? The concept of Extended Exergy Accounting and its application to the analysis and design of thermal systems. *Exergy International Journal*, 2:68–84, 2001.
- [167] L. Talens Peiró, G. Villalba Méndez, E. Sciubba, and X. Gabarrel Durany. Extended Exergy Accounting applied to biodiesel production. *Energy*, 35:2861–2869, 2010.
- [168] E. Sciubba. Exergy-based ecological indicators: From Thermo-Economics to cumulative exergy consumption to Thermo-Ecological Cost and Extended Exergy Accounting. *Energy*, 168:462–476, 2019.
- [169] Mark Hathaway and Leonardo Boff. *The Tao of Liberation. Exploring the Ecology of Transformation*. Orbis Book, Maryknoll, 2009.
- [170] R. Steurer, M. E. Langer, A. Konrad, and A. Martinuzzi. Corporations, stakeholders and sustainable development i: A theoretical exploration of business-society relations. *Journal of Business Ethics*, 61:263–281, 2005.
- [171] T. Dyllick and K. Hocketts. Beyond the case for corporate sustainability. *Business Strategy and the Environment*, 11:130–141, 2002.
- [172] B. R. Allenby. Implementing industrial ecology: The AT&T matrix system. *Interfaces*, 30:42–54, 1995.
- [173] United Nations ONU. https://www.un.org/sustainabledevelopment/sustainabledevelopment-goals/. Ultimo accesso in data 26/01/2019.
- [174] T. Hák, S. Janoušková, and B. Moldan. Sustainable Development Goals: A need for relevant indicators. *Ecological Indicators*, 60:565–573, 2016.
- [175] DESA. *Indicators of Sustainable Development: Guidelines and Methodologies*. United Nations, New York, 2007.

[176] R.H. Armon and O.Hänninen Editors. *Environmental Indicators*. Springer, New York, 2015.

- [177] I. Vera and L. Langlois. Energy indicators for sustainable development. *Energy*, 32:875–882, 2007.
- [178] A. Bejan. Why we want power: Economics is physics. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 55:4929–4935, 2012.
- [179] B. Alcott. Jevons' paradox. Ecological Economics, 54:9–21, 2005.
- [180] M.G. Patterson. What is energy efficiency? Concepts, indicators and methodological issues. *Energy Policy*, 24:377–390, 1996.
- [181] F. De Novellis. *Economia e Finanza*. Istituto Enciclopedia Italiana, 2013.
- [182] R.F. Kennedy. University of Kansas speach, 1968.
- [183] J.E. Stiglitz, A. Sen, and J-P Fitoussi. *Mismeasuring our lifes Why GDP doesn't add up*. The New Press, London, 2010.
- [184] J.E. Stiglitz, J-P Fitoussi, and M. Durand. *Beyond GDP: Measuring what counts for economic and social performance*. OECD Publishing, Paris, 2018.
- [185] E. Sciubba. Exergy-based ecological indicators: a necessary tools for resource use assessment studies. *Termotechnica*, 2:11–25, 2009.
- [186] C.J. Cleveland, R. Costanza, C.A.S. Hall, and R. Kaufmann. Energy and the U.S. economy: a biophysical perspective. *Science*, 225:890–897, 1984.
- [187] G.T. Friedlob and F.J. Plewa. *Understanding Return on Investment*. John Wiley and Sons, New York, 1996.
- [188] F. De Novellis. *Dizionario di Economia e Finanza*. Istituto Enciclopedia Italiana, 2012.
- [189] M. Seghetta, H. Östergårda, and S. Bastianoni. Energy analysis of using macroalgae from eutrophic waters as a bioethanol feedstock. *Ecological Modelling*, 65:58–66, 2015.
- [190] M. Inman. Behind the numbers on Energy Return on Investment. *Scientific American*, pages 1888–1907, 2013.
- [191] D.J. Murphy and C.A.S. Hall. Year in review-EROI or energy return on (energy) invested. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1185:102–118, 2010.

[192] D.J. Murphy, C.A.S. Hall, M. Dale, and C. Cleveland. Order from chaos: a preliminary protocol for determining the EROI of fuels. *Sustainability*, 3:1888–1907, 2011.

- [193] M.R. Tredici, N. Bassi, M. Prussi, N. Biondi, L. Rodolfi, G. Chini Zittelli, and G. Sampietro. Energy balance of algal biomass production in a 1-ha "Green Wall Panel "plant: How to produce algal biomass in a closed reactor achieving a high Net Energy Ratio. *Applied Energy*, 154:1103–1111, 2015.
- [194] G. Pireddu. *Economia dell'energia. I fondamenti*. Biblioteca delle Scienze, Pavia, 2009.
- [195] OECD. Energy Intensity, pages 100–101. OECD Publishing, Paris, 2016.
- [196] U.S. Department of Energy's Office of Energy Efficiency and Renewable Energy. https://www.energy.gov/eere/analysis/energy-intensity-indicators-efficiency-vs-intensity. Ultimo accesso in data 26/01/2019.
- [197] S. Suehiro. Energy Intensity of GDP as an Index of Energy Conservation: Problems in international comparison of energy intensity of GDP and estimate using sector-based approach. IEEJ, Institute of Energy Economics Japan, 2007.
- [198] A. Peralta-Alva, M. Mendes Tavares, and X. Xi. Accounting for Energy Intensity Across Countries: Composition, Prices and Technology. IMF, International Monetary Fund, 2017.
- [199] European Environment Agency EEA. https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/total-primary-energy-intensity-3. Ultimo accesso in data 26/01/2019.
- [200] R. Freeman. Labour Productivity Indicators: Comparision between two OECD databases. OECD, Organisation for Economic Co-operation and Development, 2008.
- [201] M. Nardo, M. Saisana, A. Saltelli, S. Tarantola, A. Hoffmann, and E. Giovannini. *Handbook on constructing Composite Indicators: Methodology and Users Guide*. OECD Publishing, Paris, 2008.
- [202] M. Saisana, S. Tarantola, and A. Saltelli. Uncertainty and sensitivity analysis techniques as tools for the quality assessment of composite indicators. *Journal of the Royal Statistical Society A*, 168:307–323, 2005.
- [203] N. Georgescu-Roegen. *The Entropy Law and the Economic Process*. Harvard University Press, Boston, 1971.

[204] S. E. Jørgensen and H. Mejer. A holistic approach to ecological modelling. *Ecological Modelling*, 7(3):169–189, 1979.

- [205] S. E. Jørgensen and Y. M. Svirezhev. *Towards a Thermodynamic Theory for Ecological Systems*. Elsevier, Amsterdam, 2004.
- [206] S.E. Jørgensen, S.N. Nielsen, and H. Mejer. Emergy, environment, exergy and ecological modelling. *Ecological Modelling*, 77(2):99 109, 1995.
- [207] S.N. Nielsen and S.E. Jørgensen. Sustainability analysis of a society based on exergy studies: a case study of the island of samsø (denmark). *Journal of Cleaner Production*, 96:12 29, 2015.
- [208] M. Ruth. Entropy, Economics, and Policy. In B.R. Bakshi, T.G. Gutowski, and D.P. Sekulić, editors, *Thermodynamics and the Destruction of Resources*, chapter 16, pages 402–429. Cambridge University Press, Cambridge, 2011.
- [209] S.N. Nielsen and F. Müller. Understanding the functional principles of nature: Proposing another type of ecosystem services. *Ecological Modelling*, 220(16):1913 1925, 2009.
- [210] M. Kandziora, B. Burkhard, and F. Müller. Interactions of ecosystem properties, ecosystem integrity and ecosystem service indicators: A theoretical matrix exercise. *Ecological Indicators*, 28:54 78, 2013.
- [211] C. Zhou, D.H., R. Wang, and J. Liu. Exergetic assessment of municipal solid waste management system in south Beijing. *Ecological Complexity*, 8(2):171 176, 2011.
- [212] X. Zhang, W. Jiang, S. Deng, and K. Peng. Emergy evaluation of the sustainability of chinese steel production during 1998-2004. *Journal of Cleaner Production*, 17(11):1030 1038, 2009.
- [213] G. Xydis. Exergy analysis in low carbon technologies: The case of renewable energy in the building sector. *Indoor and Built Environment*, 18(5):396–406, 2009.
- [214] M. Yellishetty, G.M. Mudd, and P.G. Ranjith. The steel industry, abiotic resource depletion and life cycle assessment: a real or perceived issue? *Journal of Cleaner Production*, 19(1):78 90, 2011.
- [215] R. H. Whittaker. *Communities and Ecosystems*. MacMillan Publshing Co., New York, 1976.
- [216] B. S. Warr and R. U. Ayres. Evidence of causality between the quantity and quality of energy consumption and economic growth. *Energy*, 35(4):1688 1693, 2010.

[217] E. N. Serova and V.M. Brodianski. The concept "environment" in exergy analysis: Some special cases. *Energy*, 29(12):2397 – 2401, 2004.

- [218] M. Herva, A. Franco, E.F. Carrasco, and E. Roca. Review of corporate environmental indicators. *Journal of Cleaner Production*, 19(15):1687 1699, 2011.
- [219] A. Valero, A. Valero, and G. Calvo. Using thermodynamics to improve the resource efficiency indicator GDP/DMC. *Resources, Conservation and Recycling*, 94:110–117, 2015.
- [220] T. Morosuk, G. Tsatsatronis, and C. Koroneos. Environmental impact reduction using exergy-based methods. *Journal of Cleaner Production*, 118:118–123, 2016.
- [221] G.P. Hammond and A.B. Winnett. The influence of thermodynamic ideas on ecological economics: An interdisciplinary critique. *Sustainability*, 1:1195–1225, 2009.
- [222] G.P. Hammond. Science, sustainability and the establishment in a technological age. *Interdisciplinary Sciences Review*, 29:193–208, 2004.
- [223] G.P. Hammond and A.B. Winnett. Interdisciplinary perspectives on environmental appraisal and valuation techniques. *Waste Resource Management*, 159:117–130, 2006.
- [224] F. Curzon and B. Ahlborn. Efficiency of a carnot engine at maximum power output. *American Journal of Physics*, 1:22–24, 1975.
- [225] A. Bejan. Engineering advances on finite time thermodynamics. *American Journal of Physics*, 62:11–12, 1994.
- [226] Gregory J. Kowalski, Mansour Zenouzi, and Masoud Modaresifar. Entropy production: integrating renewable energy sources into sustainable energy solution. In M. Pilotelli and G.P. Beretta, editors, *JETC 2013. Proceedings of the 12th Joint European Thermodynamics Conference, Brescia, July 1-5*, pages 25–32, Brescia, 2013. Cartolibreria SNOOPY s.n.c.
- [227] A. Hepbasli. A key review on exergetic analysis and assessment of renewable energy resources for a sustainable future. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 12:593–661, 2008.
- [228] G.P. Verkhivevker and B.V. Kosoy. On the exergy analysis of power plants. *Energy Conversion Management*, 42:2053–2059, 2001.

[229] P. Regulagadda, I. Dincer, and G.F. Naterer. Exergy analysis of a thermal power plant with measured boiler and turbine losses. *Applied Thermal Engineering*, 30:970–976, 2010.

- [230] H. Al-Muslim, I. Dincer, and M.S. Zubair. Exergy Analysis of Single- and Two-Stage Crude Oil Distillation Units. *Journal of Energy Resources Technologies*, 125:199–207, 2003.
- [231] H. Al-Muslim and I. Dincer. Thermodynamic analysis of crude oil distillation systems. *International Journal of Energy Research*, 29:637–655, 2005.
- [232] G. Kaibel and B. Blass. Possibilities of process integration in distillative separation processes. *Chemical Engineering Technology*, 61:104–112, 1989.
- [233] R.Perry and W.D. Green. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGrow-Hill, 2007.
- [234] J. Szargut, D.R. Morris, and F.R. Steward. Exergy analysis of thermal, chemical and metallurgical processess. 1988.
- [235] G.Wall. Exergetics. Exergy Ecology and Democracy, 2009.
- [236] G. Wall, E. Sciubba, and V. Naso. Exergy use in Italian society. *Energy*, 19:1267–1274, 1994.
- [237] E. Sciubba, S. Bastionani, and E. Tiezzi. Energy and extended exergy accounting of very large complex system with an application to the province of Siena. *International Journal of Environmental Management*, 86:372–382, 2008.
- [238] U. Lucia. The Wasted Primary Resource Value: an Indicator for the Thermodynamics of Sustainability for Municipalities Policy. *International Journal of Thermodynamics*, 20:166–172, 2017.
- [239] A. Caputo. Fattori di emissione atmosferica di CO₂ ed altri gas a effetto serra nel settore elettrico. Technical report, ISPRA-Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale, 2017.
- [240] E. Albarrán-Zavala and F. Angulo-Brown. A simple thermodynamic analysis of photosynthesis. *Entropy*, 9:152–168, 2007.
- [241] C. D. Andriesse and M. J. Hollestelle. Minimum entropy production in photosynthesis. *Biophysical Chemistry*, 90:249–253, 2001.
- [242] P.H Raven, R.F. Evert, and S.E. Eichhorn. *Raven Biology of Plants*. W.H. Freemans Publishers, 2013.

[243] U. Lucia. Entropy and exergy in irreversible renewable energy systems. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 20:559–564, 2013.

- [244] J.C. Ogbonna and N.R. Moheimani. Potentials of Exploiting Heterotrophic Metabolism for Biodiesel Oil Production by Microalgae. In N.R. Moheimani, M.P. McHenry, K. de Boer, and P.A. Bahri, editors, *Biofuel and Biorefinery Technologies-Biomass and Biofuel from Microalgae*, volume 2, chapter 3, pages 45–61. Springer, London, 2015.
- [245] https://www.researchgate.net/figure/microscopic-view-of-spirulina_fig1 _309209797.
- [246] https://www.jh-pool.de/chlorella-microscope-diagram.html.
- [247] N.R. Moheimani, D. Parlevliet, M.P. McHenry, P.A. Bahri, and K. de Boer. Past, Present and Future of Microalgae Cultivation Developments. In N.R. Moheimani, M.P. McHenry, K. de Boer, and P.A. Bahri, editors, *Biofuel and Biorefinery Technologies-Biomass and Biofuel from Microalgae*, volume 2, chapter 1, pages 1–18. Springer, London, 2015.
- [248] U. Rajak and T.N. Verma. Spirulina microalgae biodiesel? A novel renewable alternative energy source for compression ignition engine. *Journal of Cleaner Production*, 201:343–357, 2018.
- [249] P. Nautiyal, K.A. Subramanian, and M.G. Dastidar. Kinetic and thermodynamic studies on biodiesel production from Spirulina platensis algae biomass using single stage extraction?transesterification process. *Fuel*, 135:228–234, 2014.
- [250] P. Nautiyal, K.A. Subramanian, and M.G. Dastidar. Production and characterization of biodiesel from algae. *Fuel Processing Technology*, 120:79–88, 2014.
- [251] S.P. Singh and P. Singh. Effect of CO₂ concentration on algal growth: A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 38:172 179, 2014.
- [252] M. Yamamoto, M. Fujishita, A. Hirata, and S. Kawano. Regeneration and maturation of daughter cell walls in the autospore-forming green alga *Chlorella Vulgaris* (*Chlorophyta, Trebouxiophyceae*). *Journal of Plant Research*, 117:257–264, 2004.
- [253] L. Brennan and P. Owende. Biofuels from microalgae-A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 14:557–577, 2010.

[254] C. Safi, B. Zebib, O. Merah, and P.Y. Pontalier. Morphology, composition, production, processing and applications of *Chlorella vulgaris*: A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 35:265–278, 2014.

- [255] K.L. Yeh and J.S. Cheng. Effects of cultivation conditions and media composition on cell growth and lipid productivity of indigenous microalga Chlorella vulgaris ESP-31. *Bioresource Technology*, 105:120–127, 2012.
- [256] A. Hirano, R. Ueda, S. Hirayama, and Y. Ogushi. CO₂ fixation and ethanol production with microalgal photosynthesis and intracellular anaerobic fermentation. *Energy*, 22:137–142, 1997.
- [257] L. Tomaselli. Morphology, ultrastructure and taxonomy of *Arthrospira* (*Spirulina*) *Maxima* and *Arthrospira* (*Spirulina*) *Platensis*. In A. Vonshak, editor, *Spirulina Platensis* (*Arthrospira*) *Physiology, cell-biology and biotechnology*, chapter 1, pages 1–16. Taylor&Francis, London, 2002.
- [258] P. Mohanty, M. Srivastava, and K.B. Krishina. The photosynthetic apparatus of *Spirulina*: Electron transport and energy transfer. In A. Vonshak, editor, *Spirulina Platensis (Arthrospira) Physiology, cell-biology and biotechnology*, chapter 2, pages 17–42. Taylor&Francis, London, 2002.
- [259] A. Vonshak. Spirulina: Growth, physiology and biochemistry. In A. Vonshak, editor, *Spirulina Platensis (Arthrospira) Physiology, cell-biology and biotechnology*, chapter 3, pages 43–66. Taylor&Francis, London, 2002.
- [260] N. Sumprasit, N. Wagle, N. Glanpracha, and A.P. Annachhatre. Biodiesel and biogas recovery from spirulina platensis. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 119:196–204, 2017.
- [261] F. Gerhardt Magro, A.C. Margarites, C. Oliveira Reinehr, G. Crivellaro Gonçalves, G. Rodigheri, J.A. Vieira Costa, and L.M. Colla. *Spirulina Platensis* biomass composition is influenced by the light availability and harvest phase in raceway ponds. *Environmental Technology*, 39:1868–1877, 2018.
- [262] A.K.Vachhani and A. Vonshak. Genetics of *Spirulina*. In A. Vonshak, editor, *Spirulina Platensis* (*Arthrospira*) *Physiology*, *cell-biology* and *biotechnology*, chapter 4, pages 67–78. Taylor&Francis, London, 2002.
- [263] H.K. Yilmaz. The proximate composition and growth of *Spirulina Platensis* biomass (*Arthrospira Platensis*) at different temperatures. *Journal of Animal and Veterinary Advances*, 11:1135–1138, 2012.

[264] M.G. Rasul, A. Kalam-Azad, and S.C. Sharma (Eds.). *Clean Energy for Sustainable Development: Comparisons and Contrasts of New Approaches*. Academic Press, New York, 2016.

- [265] D. Dianursanti and A. Santoso. Increasing lipid accumulation of *Chlorella Vulgaris* using *Spirulina Platensis* in flat plate reactor for synthesizing biodiesel. *Energy Procedia*, 65:58–66, 2015.
- [266] D. Bessiéresa, J.P. Bazilea, X. Nguyen Thi Tanhb, F. García-Cuadrac, and F.G. Acien. Thermophysical behavior of three algal biodiesels over wide ranges of pressure and temperature. *Fuel*, 233:497–503, 2018.
- [267] Y. Peralta, E. Sanchez, and V. Kafarov. Exergy Analysis for Third Generation Biofuel Production from Microalgae Biomass. *Chemical Engineering Transactions*, 21:1363–1368, 2010.
- [268] Y. Peralta-Ruiz, A.D González-Delgado, and V. Kafarov. Evaluation of alternatives for microalgae oil extraction based on exergy analysis. *Applied Energy*, 101:226– 236, 2013.
- [269] N.J. Oliver, C.A. Rabinovitch-Deere, A.L. Carroll, N.E. Nozzi, AE Case, and S. Atsumi. Cyanobacterial metabolic engineering for biofuel and chemical production. *Current opinion in Chemical Biology*, 35:43–50, 2016.
- [270] N.E. Nozzi, J.W.K. Oliver, and S. Atsumi. Cyanobacteria as a platform for biofuel production. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 1:1–6, 2013.
- [271] X. Liu, J. Sheng, and R. Curtiss. Fatty acid production in genetically modified cyanobacteria. *PNAS*, 108:6899–6904, 2011.
- [272] S.R. Lyon, H. Ahmadzadeh, and M.A. Murry. Algae-based wastewater treatment for biofuel production: processes, species, and extraction methods. In N.R. Moheimani, M.P. McHenry, K. de Boer, and P.A. Bahri, editors, *Biofuel and Biorefinery Technologies-Biomass and Biofuel from Microalgae*, volume 2, chapter 6, pages 95–115. Springer, London, 2015.
- [273] I.M.P. Machado and S. Atsumi. Cyanobacterial biofuel production. *Journal of Biotechnology*, 162:50–56, 2012.
- [274] N. Katayama, H. Iijima, and T. Osanai. Production of Bioplastic Compounds by Genetically Manipulated and Metabolic Engineered Cyanobacteria. In W.Zhang and X. Song, editors, *Synthetic Biology of Cyanobacteria*, volume 1080 of *Advances in Experimental Medicine and Biology*, chapter 7, pages 155–170. Springer, Singapore, 2018.

[275] T. Werpy and G. Petersen. Top value added chemicals from biomass: results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas. Technical report, U.S. Department of Energy, 2004.

- [276] W. Zhang and X. Song. *Synthetic Biology of Cyanobacteria*. Advances in Experimental Medicine and Biology 1080. Springer Singapore, 1st ed. edition, 2018.
- [277] A. Cordara, A. Re, C. Pagliano, P. Van Alphen, R. Pirone, G. Saracco, F. Branco dos Santos, K. Hellingwerf, and N. Vasile. Analysis of the light intensity dependence of the growth of *Synechocystis* and of the light distribution in a photobioreactor energized by 635 nm light. *PeerJ*, 6:1–28, 2018.
- [278] S. Ross and J.D. Evans. The environmental effect of reusing and recycling a plastic-based packaging system. *Journal of Cleaner Production*, 11:561–571, 2003.
- [279] M.A. Zeller, R. Hunt, A. Jones, and S. Sharma. Bioplastics and their thermoplastic blends from *Spirulina* and *Chlorella* Microalgae. *Journal of Applied Polymer Science*, 326:3264–3275, 2013.