



CIRIAF

Centro Interuniversitario di Ricerca
sull'Inquinamento e sull'Ambiente - "Mauro Felli"



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI
DI PERUGIA

XX CONGRESSO NAZIONALE C.I.R.I.A.F.

Sviluppo Sostenibile, Tutela dell'Ambiente
e della Salute Umana

16-17 APRILE
PERUGIA 2020

Con il patrocinio di



CIRIAF - Centro Interuniversitario di Ricerca sull'Inquinamento e sull'Ambiente - "Mauro Felli"
Università degli Studi di Perugia

XX CONGRESSO NAZIONALE CIRIAF - Sviluppo Sostenibile, Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana - Atti
Perugia, 16 e 17 aprile 2020, Università degli Studi di Perugia

Perugia: Morlacchi Editore University Press, 2020.

ISBN (online PDF) 978-88-9392-190-9

Impaginazione e progetto grafico di copertina:

Roberto Fiorella (CIRIAF - Università degli Studi di Perugia)

 L'edizione digitale on-line del volume è pubblicata ad accesso aperto su www.morlacchilibri.com.
La presente opera è rilasciata nei termini della licenza Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0: <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>). La licenza permette di condividere l'opera, nella sua interezza o in parte, con qualsiasi mezzo e formato, e di modificarla per qualsiasi fine, anche commerciale, a condizione che ne sia menzionata la paternità in modo adeguato, sia indicato se sono state effettuate modifiche e sia fornito un link alla licenza.

© 2020 Morlacchi Editore University Press

Pubblicato da Morlacchi Editore University Press, Piazza Morlacchi 7/9, 06123 Perugia

www.morlacchilibri.com

Temi Congressuali

- 1) Energie rinnovabili e impianti sostenibili
- 2) Sostenibilità ambientale ed economico-sociale
- 3) Edilizia sostenibile e bioarchitettura
- 4) Modelli di economia circolare e filiere innovative integrate
- 5) Impatto del cambiamento climatico sugli ecosistemi naturali ed agrari
- 6) Pianificazione strategica del territorio

Sessioni Strutturate Progetti

PRIN 2017

- BIOmasses Circular Holistic Economy Approach to EnERgy equipments (BIO-CHEAPER)
- Methane recovery and carbon dioxide disposal in natural gas hydrate reservoirs
- Development and promotion of levulinic acid and carboxylate platforms by the formulation of novel and advanced PHA-based biomaterials and their exploitation for 3D printed green-electronics applications (VISION)

Progetto PNR 2015-2020

- BIOFEEDSTOCK “Sviluppo di Piattaforme Tecnologiche Integrate per la Valorizzazione di Biomasse Residuali”

Comitato Organizzatore

Franco Cotana - Presidente

Francesco Asdrubali - Vice Presidente

Pietro Buzzini

Federico Rossi

Elisa Moretti

Mirko Filipponi

Andrea Presciutti

Marco Barbanera

Giorgio Baldinelli

Paolina Cerlini

Elisa Belloni

Cinzia Buratti

Andrea Nicolini

Benedetta Turchetti

Beatrice Castellani

Gianluca Cavalaglio

Anna Laura Pisello

Valentina Coccia

Michele Goretti

Luca Fondacci

Segreteria Organizzativa

Ilaria Castellini

Roberto Fiorella

Serena Gallicchio

Leandro Lunghi

Giovanni Magara

Fabio Meattelli

Maria Angela Polverini

Indice

Introduzione	p. VII
L'approccio spazialista nell'analisi degli impatti socio-economici e ambientali in presenza di territori soggetti a vulnerabilità da alluvione.	p. 1
<i>Luca Fondacci</i>	
A Novel Lab-Scale Fixed-Bed Pyrolysis Reactor for Biofuel Production from Agro-Waste: Experimental Set-up and Preliminary Life Cycle Assessment Study.	p. 30
<i>Maurizio Volpe, Maurizio Cellura, Francesco Guarino, Sonia Longo, Vincenzo Bellante, Antonio Messineo</i>	
Analysis of mass and energy flows from industrial activity: a prototype plant in S. Apollinare (PG) for oil seeds extraction.	p. 39
<i>Alessandro Petrozzi, Ramoon Temporm, Gianluca Cavalaglio, Valentina Coccia, Franco Cotana</i>	
Circular economy and integrated supply chains for exploitation of the waste biomass coffee silverskin to valuable antioxidant polyphenols.	p. 49
<i>Serena Ciorba, Domenico Licursi, Anna Maria Raspolli Galletti, Claudia Antonetti</i>	
Produzione di pannelli isolanti eco – sostenibili mediante recupero degli scarti del legno: realizzazione e caratterizzazione preliminare delle proprietà termiche.	p. 67
<i>Francesca Merli, Elisa Belloni, Costanza Vittoria Fiorini, Cinzia Buratti</i>	
La sicurezza in un impianto a biomassa: analisi e valutazione dei rischi in un impianto ad olio vegetale.	p. 83
<i>Alessandro Petrozzi, Gianluca Cavalaglio, Valentina Coccia, Francesco Strangis, Luca Fondacci, Andrea Nicolini, Franco Cotana</i>	
Realizzazione di una test room per l'analisi empirica delle soluzioni ottimizzate.	p. 97
<i>Fabio Bianconi, Marco Filippucci, Giulia Pelliccia, Giorgio Baldinelli, Francesco Bianchi</i>	
Zero Emission Burg. Riqualificazione energetica nel territorio di Campello sul Clitunno.	p. 110
<i>Fabio Bianconi, Marco Filippucci, Michela Meschini</i>	
Frost damages in the shoots can be controlled using insulating organic material?.	p. 123
<i>Alessia Di Giuseppe, Alberto Maria Gambelli, Federico Rossi, Andrea Nicolini, Nicola Ceccarelli, Alberto Palliotti</i>	

Parameters and design for the best music listening experience: a case study concerns acoustic wellness in enclosed spaces for performance.	p. 138
<i>Piergiovanni Domenighini</i>	
Analisi e rappresentazione del benessere psicofisico dell'uomo nello spazio urbano.	p. 154
<i>Fabio Bianconi, Marco Filippucci, Marco Seccaroni</i>	
Fermentation strategies for microbial biodiesel production using orange peel extract and glycerol as growth substrates.	p. 163
<i>Eleonora Carota, Silvia Crognale, Alessandro D'Annibale, Danilo Monarca, Maurizio Petruccioli, Stefano Ubertini</i>	
La programmazione di piani e strumenti territoriali per contenere il consumo energetico globale.	p. 174
<i>Gastone Ave</i>	
Urban regeneration and acoustic climate of the Campoleone-Aprilia railway axis and the hub of Campoleone.	p. 191
<i>Costanza Vittoria Fiorini</i>	
Valorization of Cynara Cardunculus L. to chemicals and biofuels.	p. 211
<i>Serena Ciorba, Claudia Antonetti, Marco Martinelli, Ylenia Lubrano, Valentina Coccia, Franco Cotana, Anna Maria Raspolli Galletti</i>	
Biomethane potential of lignocellulosic waste from industrial hemp production.	p. 226
<i>Silvio Matassa, Stefano Papirio, Giovanni Esposito, Francesco Pirozzi</i>	
Hydrothermal liquefaction of wet waste biomass: a practical assessment to achieve an integral valorization of municipal sludge.	p. 232
<i>Claudia Prestigiacomo, Vito Armando Laudicina, Angelo Siragusa, Onofrio Scialdone, Alessandro Galia</i>	
Combined Oxidation-Gasification system for waste treatment with supercritical water: LCA and performance analysis.	p. 235
<i>Pasquale Iannotta, Giuseppe Caputo, Francesca Scargiali, Sonia Longo, Maurizio Cellura, Alberto Brucato</i>	
Environmental assessment of energy valorisation of residual agro-food industry biomass in Sicily: a life cycle approach.	p. 246
<i>Maria Anna Cusenza, Maurizio Cellura, Francesco Guarino, Sonia Longo, Michela Biundo</i>	

Produzione di acidi grassi volatili dalla fermentazione anaerobica di scarti dell'industria agrumaria.	p. 255
<i>Santo Fabio Corsino, Marco Capodici, Daniele Di Trapani, Michele Torregrossa, Gaspare Viviani</i>	
Analisi sperimentale delle prestazioni termiche di un sistema di isolamento a cappotto con pannelli in aerogel.	p. 269
<i>Francesco Asdrubali, Paola Marrone, Lucia Fontana, Federico Orsini, Claudia Guattari, Luca Evangelisti, Marta Roncone, Roberto De Lieto Vollaro</i>	
Preliminary environmental impact evaluation of industrial scale microbial biodiesel production from cardoon stalks via steam explosion pretreatment.	p. 282
<i>Marco Castellini, Enrico Maria Mosconi, Tiziana Laureti, Gianluca Rubino, Marco Marconi, Sonia Castellucci, Benedetta Turchetti, Pietro Buzzini, Giorgia Tasselli, Marco Barbanera</i>	
Acid-assisted organosolv pre-treatment and enzymatic hydrolysis of <i>Cynara cardunculus</i> for the production of glucose.	p. 298
<i>Alessandro Bertini, Mattia Gelosia, Gianluca Cavallaglio, Marco Barbanera, Tommaso Giannoni, Salvatore Grimaldi, Alvaro Marucci, Andrea Nicolini, Franco Cotana</i>	
Analisi preliminare del funzionamento di una microgrid termica alimentata da un cogeneratore a biomassa: il caso di studio Loccioni.	p. 310
<i>Ettore Stamponi, Francesco Giorgini, Nicola Lattanzi, Nicola Di Lisa, Elisa Moretti</i>	
Valutazione delle disponibilità potenziali di residui e sottoprodotti biogenici sfruttabili ai fini energetici nelle regioni (Campania, Sicilia e Basilicata), oggetto del progetto PON-Biofeedstock.	p. 328
<i>Salvatore Masi, Daniele Bianchi, Riccardo Palumbo, Giuseppe Caputo, Ignazio M. Mancini, Claudio Miranda, Gianluca Tumminelli, Pietro Mazziotta, Stefano Ubertini, Antonio De Cicco, Riccardo Chirone, Piero Salatino.</i>	
Dalla potenzialità alla disponibilità effettiva di materiali e sottoprodotti biogenici sfruttabili ai fini energetici nella regione Basilicata: sostenibilità ambientale ed analisi tecnico-economica	p. 348
<i>Salvatore Masi, Donatella Caniani, Ignazio M. Mancini, Marianna Caivano, Mario Cozzi, Mauro Viccaro, Severino Romano</i>	
From surface meteorological data to bio-climatic indexes as a measure of climate change impact over the Umbria region.	p. 368
<i>Lorenzo Silvestri, Paolina Bongioannini Cerlini, Miriam Saraceni</i>	

First activities of the project BIOCHEAPER**Biomasses Circular Holistic Economy Approach to Energy Equipments. p. 376***Gianluca Cavallaglio, Franco Cotana, Andrea Nicolini, Valentina Coccia,
Alessandro Petrozzi, Alessandro Formica, Alessandro Bertini***Intensification of processes for the production of ethyl levulinate using $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p. 385***Carlo Pastore, Luigi di Bitonto***Considerazioni preliminari sulle potenzialità di recupero energetico****da caldaie a combustibile liquido, gassoso, o biomasse. p. 396***Marco Cartesegna, Daniele Dondi, Cristina López, Anna Magrini, Gianluca Candito***Aumentare la sostenibilità degli impianti di riscaldamento a biomassa negli edifici:****alcune note preliminari allo studio di potenziali soluzioni. p. 414***Anna Magrini, Marco Cartesegna, Daniele Dondi, Cristina López, Riccardo Capoccia***Comparative assessment of residual biomass valorization paths. p. 427***Roberto Chirone, Giulia Paone, Antonio Coppola, Riccardo Chirone, Fabrizio Scala, Piero Salatino***Sviluppo di sistemi delle competenze sull'economia circolare:****le attività svolte in Umbria per la messa a punto di un modello replicabile a livello regionale. p. 440***Grazia Barberio, Elisabetta Boncio, Claudia Brunori, Laura Cutaia, Carla Creo,
Marco La Monica, Erika Mancuso, Andrea Massoli, Susanna Paoni, Flavio Scrucca***Biofabrication strategies for transforming food-industry****waste into added-value tissue engineering products. p. 454***C. De Maria, A. Lapomarda, A. De Acutis, I. Chiesa, G. M. Fortunato, F. Biagini,
A.F. Bonatti, F. Montemurro, G. Vozzi***Il Minimetro di Perugia, esperienze di integrazione sul territorio. p. 467***Andrea Vignaroli***Baseline study for methane recovery and carbon dioxide sequestration****in natural gas hydrate reservoirs. p. 471***Umberta Tinivella, Michela Giustiniani, Giorgia Rosset***Chemical characterization of water present in the natural marine sediment****samples containing gas hydrates. p. 488***Andrea Rossi, Stefano Ferraro, Laura Petetta, Marco Zannotti, Rita Giovannetti*

Experimental analysis on the possibility of coupling chemical inhibitors injection and CO₂ replacement strategies in natural gas hydrates reservoirs..	p. 496
<i>Federico Rossi, Alberto Maria Gambelli, Beatrice Castellani, Mirko Filipponi, Andrea Nicolini</i>	
Temperature and salinity effects on the Raman OH-stretching vibration bands of water: starting point to know hydrate occupancy and unreacted water in the gas hydrates. ..	p. 507
<i>Andrea Rossi, Marco Minicucci, Marco Zannotti, Francesco Nobili, Andrea Di Cicco, Rita Giovannetti</i>	
Preliminary assessment of forestry residues potential in South Tyrol as viable source for clean energy production through small scale gasification.	p. 516
<i>Daniele Antolini, Boris Brianti, Daniele Basso, Rohit Borooah, Carlo Caligiuri, Francesco Patuzzi, Marco Baratieri</i>	
Ricerca ed innovazione eco-friendly nelle reti infrastrutturali in plastica per lo sviluppo sostenibile del territorio: il caso della Riccini S.r.l..	p. 527
<i>Vincenzo Sorella, Stefano Silvestri, Fabio Riccini, Luca Fondacci</i>	
Analytical and numerical modelling of biomass gasification in a lab scale downdraft gasifier. ..	p. 545
<i>Fausto Arpino, Laura Canale, Gino Cortellessa, Simona Di Fraia, Maria Di Palma, Linda Moretti, Laura Vanoli</i>	
Technical assessment on the pathway for CO₂-enhanced methane recovery from hydrates. ..	p. 563
<i>Salvatore F. Cannone, Andrea Lanzini, Massimo Santarelli</i>	
Torneranno i boschi orizzontali? Processi di innovazione e di ricerca per la rigenerazione del paesaggio urbano di San Mariano a Corciano (PG).	p. 590
<i>Fabio Bianconi, Marco Filippucci</i>	
DTM to NURBS-A parametric approach to landscape modeling.	p. 603
<i>Domenico D'Uva, Federico Eugeni</i>	
NGH exploitation with sequestration of carbon dioxide: economic and financing perspectives.	p. 609
<i>Roberto Fazioli</i>	
Geological material for synthetic methane hydrate experiments: comments and suggestion. ..	p. 617
<i>Giorgio Minelli, Massimiliano Barchi, Alba Zappone</i>	

Renewable Fuels and Bioenergy IP8 Experience within the SET Plan Framework and Potential Impacts on Energy and Climate Policy. p. 627

Mattia Manni, Valentina Coccia, Diletta Paoletti, Fabio Raspadori, Franco Cotana

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Introduzione

Il Congresso Nazionale CIRIAF 2020 “SVILUPPO SOSTENIBILE, TUTELA DELL’AMBIENTE E DELLA SALUTE UMANA”, giunto alla XX edizione, si sarebbe dovuto svolgere nei giorni 16 e 17 aprile 2020 presso l’Aula Magna del Polo di Ingegneria dell’Università degli Studi di Perugia.

L’emergenza sanitaria dovuta al diffondersi del coronavirus ed il conseguente lockdown hanno trasformato il Congresso in un evento online, tenutosi sulla piattaforma Teams, con oltre 250 persone registrate, che hanno potuto così seguire da casa le varie sessioni parallele del Congresso.

Il CIRIAF (Centro Interuniversitario di Ricerca sull’Inquinamento e sull’Ambiente “Mauro Felli”), a cui afferiscono oltre 100 docenti universitari di 14 diversi Atenei, promuove da anni attività di ricerca interdisciplinare sui temi dell’inquinamento ambientale, dello sviluppo sostenibile, delle fonti energetiche rinnovabili e alternative, della pianificazione energetica, della mobilità sostenibile, degli effetti sanitari e socio-economici dell’inquinamento ambientale.

Il Congresso Nazionale CIRIAF 2020, giunto alla ventesima edizione e diventato nel tempo un importante appuntamento per studiosi ed esperti non solo del mondo della ricerca, è stato caratterizzato, oltre che da Sessioni orali sui temi tipici del Congresso, da tre sessioni strutturate focalizzate su altrettanti progetti PRIN 2017 che vedono coinvolti numerosi studiosi afferenti al CIRIAF:

- BIOMasses Circular Holistic Economy Approach to ENERgy equipments (BIO-CHEAPER);
- Methane recovery and carbon dioxide disposal in natural gas hydrate reservoirs;
- Development and promotion of levulinic acid and carboxylate platforms by the formulation of novel and advanced PHA-based biomaterials and their exploitation for 3D printed green-electronics applications (VISION)

Durante il congresso è stata inoltre organizzata una sessione strutturata per la presentazione dei risultati del progetto BIOFEEDSTOCK “Sviluppo di Piattaforme Tecnologiche Integrate per la Valorizzazione di Biomasse Residuali”, finanziato nell'ambito del Programma Nazionale per la Ricerca (PNR) 2015-2020, Area di Specializzazione: Energia.

Il Congresso ha pertanto rappresentato un’importante occasione per una prima divulgazione dei risultati dei progetti menzionati e per un dibattito tra le varie unità operative.

I Temi Congressuali, nell'ambito dei quali sono pervenuti lavori da parte di gruppi di ricerca afferenti a numerosi atenei, riguardano le energie rinnovabili e impianti sostenibili, la sostenibilità ambientale ed economico-sociale, l'edilizia sostenibile e bioarchitettura, l'economia circolare, l'impatto del cambiamento climatico e la pianificazione strategica del territorio.

Sono pervenuti complessivamente 48 lavori, tutti di buona qualità, di cui il presente volume di Atti rappresenta il compendio.

L'appuntamento è per aprile 2021, con l'auspicio di poter fare un Congresso in presenza!

Il Presidente del Comitato Scientifico

Prof. Gino Moncada Lo Giudice

Il Presidente del Comitato Organizzatore

Prof. Franco Cotana

Il Vice Presidente del Comitato Organizzatore

Prof. Francesco Asdrubali

Il Direttore del CIRIAF

Prof. Pietro Buzzini

Perugia, 16 e 17 aprile 2020, Università degli Studi di Perugia

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

ARTICOLI SCIENTIFICI

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

L'approccio spazialista nell'analisi degli impatti socio-economici e ambientali in presenza di territori soggetti a vulnerabilità da alluvione

Luca Fondacci ^{1,*}

¹ Comitato scientifico Ciriaf Università di Perugia – Dipartimento Architettura Università di Ferrara, Italia - via G.Duranti 67, 06125 Perugia – Via della Ghiara 36, 44121 Ferrara

* Autore di riferimento. E-Mail: luca.fondacci@unipg.it

Abstract: Tra il 1980 e il 2018 l'Europa è stata colpita da una serie di eventi idrologici che hanno provocato circa 900 inondazioni, 4.800 vittime e perdite economiche complessive per oltre 190 miliardi di euro. La Direttiva europea 2007/60 *per la valutazione e la gestione dei rischi alluvionali* ha istituzionalizzato la svolta spaziale che ha consentito di passare da robuste politiche di difesa "contro" le inondazioni attraverso il controllo ingegneristico dei fiumi, a politiche integrate "per" la gestione dei rischi da alluvione. Questo lavoro è parte **del progetto Gestione Eco-sostenibile dei Territori a Rischio Inondazione e Valorizzazione Economica delle Risorse (Gest-River)**, e si inserisce in un quadro nazionale in cui le Autorità di bacino distrettuali stanno aggiornando i propri potenti strumenti per la gestione integrata del rischio da alluvione. La ricerca restituisce i risultati delle analisi degli impatti socio-economici e ambientali condotte sull'area studio individuata nel bacino idrografico del fosso di Montecalvello, nel comune di Graffignano, provincia di Viterbo. L'analisi SWAT mostra un tessuto socio-economico basato sul settore agricolo che stenta a ritrovare un proprio sentiero dopo la crisi economica del 2007 e un quadro territoriale e ambientale dotato di un adeguato impianto pianificatorio e programmatico. L'approccio spazialista ha mostrato che le opportunità offerte dal progetto Gest-River possono costituire la chiave di volta per il rilancio del sistema socio-economico ambientale di Graffignano. Emerge tuttavia l'urgenza di implementare l'approccio spazialista con la valutazione del capitale naturale disponibile attraverso l'analisi dei servizi ecosistemici, al fine di evitare l'affermarsi di forme patologiche di vulnerabilità.

Keywords: approccio spazialista, vulnerabilità da alluvione, analisi socio-economiche e ambientale, servizi ecosistemici

Introduzione

Da sempre, gli esseri umani hanno a che fare con rischi, pericoli e disastri. Ciò che nel corso dei secoli è seriamente cambiato è la percezione delle fonti di rischio, pericolo e disastro, [1,2].

Negli ultimi decenni del '900, attraverso il concetto di vulnerabilità si troverà l'anello di congiunzione tra agire umano e disastri naturali che porterà ad azioni economico-sociali e a processi di sviluppo volte a ridurre l'impatto delle catastrofi, [3].

Un fondamentale contributo per il salto qualitativo degli studi esperti e specialistici dedicati alla riduzione della vulnerabilità da disastri proviene dall'economia, la scienza che affronta lo studio del comportamento umano come relazione tra fini e risorse scarse. In particolare, gli studi sulla povertà, le carestie e il diritto di attribuzione (*Entitlements*) dimostrano che le cause determinanti la povertà, la malnutrizione e le carestie, non sono da attribuirsi ad inevitabili e incontrollabili contingenze naturali, come la scarsa quantità di risorse disponibile (cibo pro-capite disponibile), ma all'ineguale distribuzione dei mezzi (reddito pro-capite) per ottenere quelle risorse, a cui si aggiungono altri fattori di carattere sociale: discriminazioni, scadente livello delle infrastrutture e ridotto accesso all'istruzione, [4].

Da quel momento l'agire dell'uomo, passa dall'essere considerato come separato dai rischi naturali che incombono su una comunità e come estraneo alla capacità di quella comunità di reagire e difendersi da quel pericolo, all'essere l'elemento cruciale per la gestione dei rischi naturali e per la definizione delle relative strategie di difesa, [5-8].

I processi sociali, economici e culturali presenti all'interno di ogni comunità diventano, così, l'interfaccia tra la scienza e la politica sia negli ampi e diversificati scenari generati dai cambiamenti climatici, [9,10], sia nei passaggi chiave che spingeranno le politiche internazionali a passare da tecniche per la gestione del disastro a metodologie per la gestione del rischio da disastro e di conseguenza allo sviluppo del concetto di vulnerabilità, tabella 1.

Tabella 1. Sintesi delle politiche internazionali di riduzione dei rischi e della vulnerabilità da disastro naturale. Fonte: elaborazione dell'autore su [11].

Decenni	Riduzione dei rischi da disastro naturale e vulnerabilità	Ambiente e sviluppo sostenibile	Convenzioni sul cambiamento climatico	Insediamenti Umani	Metodologia
1960	1965 - E' prevista assistenza da parte degli Stati membri delle Nazioni Unite in caso di disastro naturale (1965)				GESTIONE DEL DISASTRO ↓
1970	1971 - Nascita dell' United Nations Disaster Relief Office (UNDRO)			1975 - Habitat I, Vancouver, diritto ad una casa dignitosa per tutti e nel 1978 nascita dell'United Nations Human Settlement Programme	
1990	Assemblea Generale ONU lancia la Decade internazionale per la riduzione dei disastri naturali (1990-2000)	1992- Summit della terra di Rio – Giugno 1992 (UNCED)	1994 - Nascita della United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC) nell'ambito del Summit di Rio	1996 - Habitat II, Istanbul, realizzare insediamenti sostenibili	
			Protocollo di Kyoto entrato in vigore nel 2005		
2000	2000- Strategia internazionale per la riduzione dei disastri (UNISDR, ora UNDRR)	Dichiarazione del Millennio - 8 Millennium Development Goals - MDGs (2000-2015)			↓
	2005 - Documento quadro di Hyogo per la costruzione della resilienza di Nazioni e comunità (2005-2015)				
2010		2012 - Conferenza Rio+20 (UNCSD)			
	2015 - Documento quadro di Sendai per la riduzione dei rischi da disastro (2015-2030)	2015 - The 2030 Agenda for Sustainable Development, (SDGs)	2015 - Accordo di Parigi entrato in vigore nel 2016	2016 - Habitat III, Quito, per una nuova agenda urbana.	
↓ ↓ ↓ ↓ ↓ SVILUPPO SOSTENIBILE CONSAPEVOLE INFORMATO DI RISCHI E VULNERABILITA'					

In risposta alla sequenza disastrosa di eventi idrologici che tra il 1980 e il 2018 hanno provocato circa 900 inondazioni, 4.800 vittime e perdite economiche complessive per oltre 190 miliardi di euro [12], fin dagli anni Novanta l'Europa si è impegnata nel passaggio da robuste politiche di difesa "contro" le inondazioni per mezzo del controllo ingegneristico dei fiumi, a politiche spaziali di tipo integrato - strutturali e non strutturali - "per" la gestione dei rischi di alluvione, [13]. Le tradizionali politiche per frenare il pericolo di inondazioni erano sostanzialmente basate sul "contrasto" all'acqua attraverso la costruzione di opere d'ingegneria civile ed idraulica permanenti (dighe, argini, canali, ecc.) che marcavano fortemente il confine tra acqua e terra, [14,15]. Le nuove politiche integrate prevedono invece sinergie fra la gestione delle risorse idriche e la pianificazione dello spazio, [16]. La Direttiva europea 2007/60 per la valutazione e la gestione dei rischi alluvionali (Direttiva alluvioni) è la pietra angolare di questa svolta spaziale poiché istituzionalizza l'utilizzo dell'approccio di scenario nella gestione dei rischi da inondazione.

Il presente articolo restituisce i risultati della ricerca “Vulnerabilità del territorio in presenza di bacini fluviali. Analisi degli impatti socio-economici e ambientali e individuazione di aree di studio rappresentative”, realizzata da chi scrive, tra il Febbraio 2019 e il Gennaio 2020, presso il Centro Interuniversitario di Ricerca sull’Inquinamento e sull’Ambiente Mauro Felli (Ciriaf) dell’Università degli Studi di Perugia, in qualità di assegnista di ricerca nell'ambito del progetto *Gestione Eco-sostenibile dei Territori a Rischio Inondazione e Valorizzazione Economica delle Risorse* (Gest-River), finanziato dal Ministero dell’Ambiente e della tutela del territorio e del mare, di cui il Ciriaf è partner assieme a l’Università degli Studi della Tuscia e l’Università per Stranieri di Perugia. Obiettivo di fondo della ricerca è stato lo studio degli aspetti socio-economici e ambientali legati alla vulnerabilità da alluvione di un tratto rappresentativo del Fosso di Montecalvello nel Comune di Graffignano, provincia di Viterbo, selezionato come area studio rappresentativa dal gruppo di lavoro dell'Università della Tuscia. La ricerca è per lo più qualitativa, ma in relazione al tipo di argomento affrontato è stato usato un mix di differenti metodologie: A) esame della più importante letteratura scientifica di genere e settore; B) esame della documentazione ufficiale come documenti tecnici, documenti governativi, testi legali, strumenti pianificatori e programmatici; C) esame empirico del caso studio, attraverso l'elaborazione di dati originali e di prima mano ottenuti da Amministrazioni e istituzioni locali contattate da chi scrive per lo svolgimento della ricerca¹.

L'articolo è strutturato in 3 sezioni e considera l'approccio spazialista nell'analisi degli impatti socio-economici e ambientali in presenza di territori soggetti a vulnerabilità da alluvione come un metodo utile a migliorare la qualità generale dei sistemi territoriali considerati. In particolare, nella prima sezione si presenta l'approccio spazialista nella Direttiva alluvioni ed il concetto di vulnerabilità. La seconda sezione riporta l'analisi socio-economica ed ambientale che ha interessato l'intero territorio del comunale di Graffignano in cui ricade l'area pilota. Nell'ultima parte si presenta la proposta per la valorizzazione integrata di territori soggetti a vulnerabilità da alluvione, che prevede l'introduzione dei servizi ecosistemici nel progetto Gest-River. Per questo, dapprima si è prodotta l'analisi Swat del caso pilota e successivamente sono stati individuati i servizi ecosistemici per il caso studio. I risultati di questo percorso mostrano l'urgenza di implementare l'approccio spazialista con la valutazione del capitale naturale. Infatti, la ricerca dimostra che se da un lato la vulnerabilità alluvionale è sotto controllo, dall'altro sono già presenti nuove e gravi forme di vulnerabilità definite come patogene.

1. Inquadramento del problema

1.1. L'approccio spazialista e la Direttiva alluvioni

L'approccio spazialista dei territori si basa sulla comprensione che le componenti del rischio e della vulnerabilità sono dinamiche e non strutturali [17-19]. Per questo, viene rivolta particolare attenzione per: a) gli spazi liberi a disposizione dei fiumi: connessione con le aree golenali funzionali ad esempio al valore ecologico dei paesaggi fluviali); b) il coordinamento delle misure tra le aree vulnerabili a monte e quelle a valle: interdipendenze a scala di bacino, ad esempio superando la visione dei confini giuridico-amministrativi in favore di una visione bio-fisica degli ecosistemi; c) il

raccordo tra la gestione delle acque e la pianificazione spaziale, [20,21]. Ne deriva la necessità di azioni intersettoriali, in cui la pianificazione spaziale non è solo uno strumento per regolare l'uso del suolo, ma la chiave per definire in senso strategico le prospettive di sviluppo nelle aree vulnerabili al rischio-idraulico, [22-24].

La Direttiva 2007/60/CE ha istituzionalizzato questo approccio, lasciando ai singoli Stati membri la definizione delle indicazioni per la realizzazione dei piani di gestione del rischio alluvioni, così da favorire l'integrazione fra la gestione delle risorse idriche e la pianificazione dello spazio, tabella 2.

Tabella 2. Sintesi delle principali prescrizioni della Direttiva alluvioni.

Fonte: elaborazione dell'autore su [25].

1)	Approccio olistico per affrontare tutti gli aspetti della gestione del rischio di alluvione, compresi prevenzione, protezione e preparazione
2)	Approccio a livello di bacino idrografico per coordinare meglio i piani di gestione del rischio di alluvione e la pianificazione del territorio
3)	Presa in considerazione di scenari di eventi estremi
4)	Maggiore coinvolgimento dei settori politici e dei gruppi di stakeholder
5)	Revisioni cicliche delle valutazioni del rischio e piani di gestione del rischio per meglio spiegare le variazioni del rischio di alluvione

L'esame dei principi chiave della Direttiva alluvioni, inoltre, evidenzia una *governance* che si muove su un doppio livello: 1) inter-istituzionale, basato sulla cooperazione fra Stati, Regioni, Comuni, autorità di bacino, ecc.; 2) inter-settoriale, basato sulla cooperazione fra più settori scientifici, in particolare, fra le discipline della pianificazione dello spazio e della gestione delle risorse idriche, tabella 3.

Tabella 3. Sintesi dei principi chiave richiamati dalla Direttiva alluvioni.

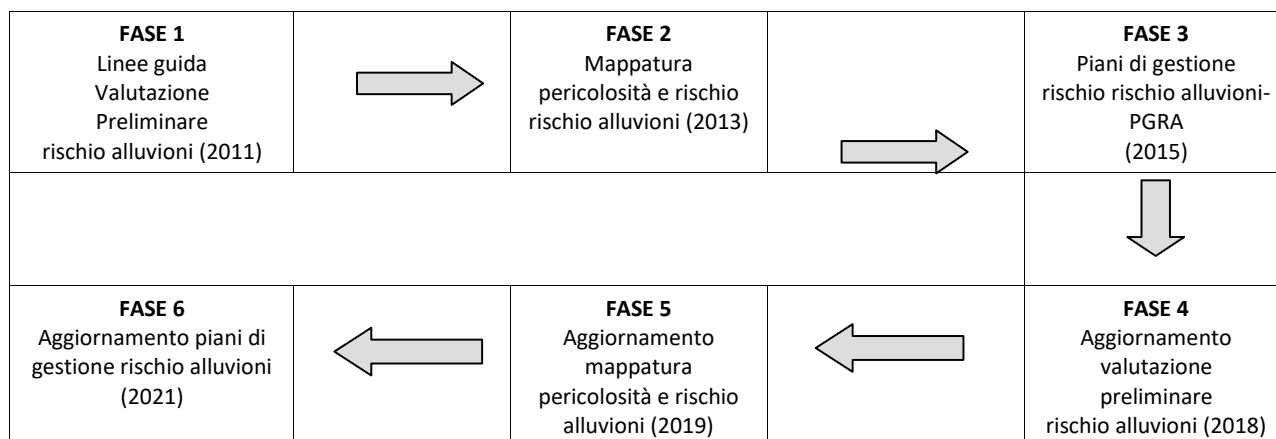
Fonte: elaborazione dell'autore su [25].

1)	Principio di sussidiarietà: si deve tener conto delle condizioni locali, in quanto diverse da Paese a Paese e da regione a regione all'interno dello stesso Paese.
2)	Principio di solidarietà: i Paesi che condividono bacini internazionali - il distretto idrografico del Danubio è il più grande dell'Unione europea e si estende in dieci Stati – devono collaborare, attraverso scambio informazioni, coordinamento misure di prevenzione, unico piano internazionale di gestione del rischio alluvioni, per evitare ad esempio che misure utili a Paesi a monte danneggino sezioni di altri Paesi che si trovano più a valle.
3)	Principio di coordinamento: realizzare sinergie e vantaggi comuni: in particolare attuazione delle misure multifunzionali di ritenzione naturale delle acque che servono a proteggere le risorse idriche, a migliorare la capacità di conservazione degli acquiferi, del suolo e degli ecosistemi acquatici, migliorandone lo stato e riducendone la vulnerabilità ad alluvioni e siccità.

La prima generazione dei piani di gestione del rischio di alluvioni (PGRA), realizzati su queste basi ha visto la luce alla fine del 2015, (fasi 1-3). Nel corso del biennio 2018-2019 (fasi 4-5) sono state aggiornate le valutazioni preliminari del rischio e le mappe della pericolosità, mentre il loro aggiornamento avverrà nel 2021, e successivamente ogni 6 anni, tabella 4.

Tabella 4. Ciclo di attuazione della Direttiva CE 2007/60.

Fonte: elaborazione dell'autore su [25,26].



Nel 2018 la Corte dei Conti europea ha esaminato l'applicazione della Direttiva alluvione nella prima generazione dei PGRA, riferendo che se, da un lato, la Direttiva alluvioni ha avuto nel complesso effetti positivi, dall'altro, le principali sfide per il futuro riguarderanno la necessità di integrare maggiormente nei PGRA i seguenti aspetti: 1) i cambiamenti climatici; 2) l'assicurazione contro le alluvioni; 3) la pianificazione territoriale nella gestione del rischio di alluvioni, [27]. Proprio la integrazione fra la gestione delle acque e la pianificazione spaziale costituisce il cuore dell'approccio spazialista, le cui principali caratteristiche sono riportate nella seguente tabella.

Tabella 5. Sintesi delle caratteristiche principali della svolta spaziale.

Fonte: elaborazione dell'autore su [28,29].

	Caratteristiche	Punti di forza	Punti di debolezza
1)	Aumentare lo spazio per i fiumi - Arretrare le linee di difesa dalle alluvioni - Incrementare la gestione naturale del rischio-idraulico	Aumento della capacità di trattenere le acque in modo naturale e riduzione di impatti catastrofici	Conflittualità sui diritti di proprietà e sull'uso del suolo
2)	Approccio integrato. Cooperazione con i portatori di interesse: - attraverso le dighe non più intese come confine fisico - lungo il fiume inteso come bacino idrico - fra settori dello sviluppo urbano e della gestione delle acque	Coordinamento della gestione dei rischi da alluvione attraverso una prospettiva di bacino	Difficoltà nel fare squadra tra istituzioni e portatori di interesse a monte e a valle del bacino idrico
3)	Superare le misure strutturali Da misure "contro" a misure "per" la riduzione/gestione del rischio da alluvione: - gestione spaziale (regolazione uso suolo lungo gli argini fluviali, dislocazione attività, intensità sviluppo, ecc.) - misure preventive (disegno strutture fisiche, prevenzione individuale del rischio-idraulico, leggi, regolamenti, accordi volontari, ecc.)	Le misure non strutturali si diffondono su tutte le aree delle regioni soggette ad inondazione, diversamente dalle misure strutturali che invece si focalizzano lungo gli alvei o le coste	Sforzi moderati nel perseguire le misure non strutturali, perché viste come difficili da applicare nella pratica

La Direttiva europea sulle alluvioni può essere dunque considerata come un precursore di scala globale della svolta spaziale nella gestione del rischio di alluvione. Da questa importante evoluzione, è emerso che la vulnerabilità è concetto fluido e dinamico che non dipende solo da condizioni fisiche e materiali, ma anche da fattori qualitativi come l'organizzazione della società ed il grado di consapevolezza della comunità rispetto a problematiche ambientali.

1.2 Il concetto di vulnerabilità

Con vulnerabilità si intende la propensione di un soggetto, di un oggetto, o di un sistema, naturale o sociale, a subire un danno associato ad un fenomeno di origine fisica o umana cui è esposto, [30-33]. La vulnerabilità è pertanto una misura o una stima di una perdita attesa di un elemento o di un gruppo di elementi a rischio al verificarsi di un evento calamitoso, [34]. Maggiore è la vulnerabilità, maggiore è il livello di danno alle strutture. La vulnerabilità ricomprende la capacità di rispondere ad un determinato cambiamento, ovvero la capacità di adattarsi ad una serie di effetti e circostanze ambientali, inclusa la variabilità climatica e gli eventi estremi. Il che significa che sono parte integrante della vulnerabilità i concetti di tempo - quando e quanto di frequente si verifica quella sollecitazione, magnitudo - intensità e dimensione del danno, e spazio - area dove si verifica quel danno, [35-37]. Ne consegue che la vulnerabilità è uno stato di suscettibilità al rischio che può essere compreso e misurato, considerando come fattori di vulnerabilità le condizioni fisiche, materiali e climatiche dell'elemento esposto e gli aspetti socio-culturali della società in cui si trova quell'elemento, [38-43].

La vulnerabilità è parte del concetto di rischio. Tra le più consolidate definizioni di rischio, vi è quella fornita dalle commissioni tecnico-scientifiche dell'Unesco, le quali definiscono il rischio (R) con la espressione $R = \text{Pericolosità} \times \text{Esposizione} \times \text{Vulnerabilità}$, che indica le perdite attese da un determinato pericolo ad un dato elemento per un periodo di tempo determinato, [44,45]. Dovrebbe risultare intuitivo che R aumenta se un territorio è naturalmente predisposto alle alluvioni. D'altro canto, R dipende in pari misura dall'uso che l'uomo ha fatto di tale territorio. Ad esempio, se sono stati costruiti insediamenti abitativi e attività economiche in zone non adeguate, allora aumentano esposizione, pericolosità e vulnerabilità territoriale; se invece il comportamento umano è stato virtuoso - si è costruito poco e bene, ovvero sono state installate protezioni alle inondazioni - si riducono pericolo, esposizione, vulnerabilità, e di conseguenza i danni da alluvione². Questa concezione è ripresa nei piani di assetto idrogeologico (PAI) delle Autorità di bacino (AdB), elaborati con l'obiettivo di fornire una valutazione comparativa del rischio all'interno dei bacini fluviali, [46]. La Direttiva 2007/60 fa propria la dinamicità del lavoro svolto a livello locale con PAI e infatti al suo art. 2 definisce il rischio come: "la combinazione della probabilità di un evento alluvionale e delle potenziali conseguenze negative per la salute umana, l'ambiente, il patrimonio culturale e l'attività economica derivanti da tale intervento". Anche il documento conclusivo del tavolo tecnico Stato-Regioni *per l'attuazione della direttiva 2007/60/CE* segue la linea dei PAI, affermando che la vulnerabilità ovvero la propensione dell'elemento a contrapporsi all'evento dipende da: 1) le condizioni fisiche e materiali: relative al tipo e alla qualità dei materiali delle strutture e alle caratteristiche idro-morfologiche; 2) le condizioni di organizzazione: legato al modo in cui le comunità

sono gestite, strutturate ed interconnesse; 3) le condizioni attitudinali: relative al grado di responsabilità e consapevolezza culturale sulla sostenibilità ambientale, tabella 6.

Tabella 6. Fattori e fonti di vulnerabilità per tipologia di elementi vulnerabili.

Fonte: elaborazione dell'autore su [47].

Fattori di vulnerabilità	Fonti di vulnerabilità	Elementi vulnerabili
Condizioni fisiche	Infrastrutture deboli/design errato Materiali inadeguati Mancanza di manutenzione Consumo del suolo in aree a rischio Malnutrizione, malattia, handicap, età	Infrastrutture, case, aziende agricole, esseri umani
Organizzazione	Mancanza di strutture organizzative Mancanza di capacità gestionali Scarsa disponibilità alla rappresentanza Scarsa preparazione della protezione civile Limitato accesso al mondo esterno	Società, ed ecosistemi
Consapevolezza	Assenza di responsabilità sulle questioni dello sviluppo Mancanza di documenti quadro istituzionali Inadeguate competenze e background educativi Mancanza di autonomia decisionale Dipendenza dal supporto esterno	Società, ed ecosistemi

La parametrizzazione della vulnerabilità di elementi a rischio risulta onerosa e complessa, dato che non è sempre possibile conoscere le caratteristiche strutturali di ogni singolo edificio e quindi definire numericamente il relativo grado di resistenza alle sollecitazioni provocate dall'evento naturale. Per questo motivo, in Italia sia nei PAI che nei PGRA la vulnerabilità è stata considerata di valore pari a 1 in tutte le aree comprese nelle perimetrazioni condotte per la definizione della pericolosità idraulica ed è stata classificata in 5 classi dal valore crescente: da V1 in cui gli elementi a rischio possono subire danni funzionali di livello minore, fino a V 5 in cui gli elementi a rischio sono sicuramente distrutti o gravemente danneggiati e c'è la possibilità che la vita umana possa essere persa.

2. Studio socio-economico ed ambientale dell'area pilota

2.1 Quadro socio-economico dell'area studio

L'analisi socio-economica è stata svolta prendendo considerando in considerazione anzitutto il comune di Graffignano in cui ricade l'area pilota. Come territori comparativi sono stati i comuni di Civitella d'Agliano e Viterbo, in quanto interessati dal fosso di Montecalvello.

Il quadro demografico mostra che tra il 2001 e il 2018 la popolazione è in crescita nel solo capoluogo di Provincia, ma nel comune di Graffignano è sostanzialmente stabile, tab 7.

Tabella 7. Popolazione residente ai censimenti 1971-2001 e al 01-01-2019.

Fonte: Elaborazione dell'autore su dati Istat.

Comuni	ANNI				
	1971	1981	1991	2001	01/01/19
Civitella d'Agliano	1894	1769	1765	1734	1572
Graffignano	2446	2366	2330	2288	2204
Viterbo	54461	57632	61622	59308	67681

Questa tendenza è vera anche per quanto riguarda la densità degli abitanti, tabella 8

Tabella 8. Densità abitanti per Km² ai censimenti 1971-2011 e al 01-01-2019.

Fonte: Elaborazione dell'autore su dati Istat.

Comuni	Superficie territoriale Km ²	ANNI				
		1971	1981	1991	2001	01/01/19
Civitella d'Agliano	32,9	58	54	54	53	48
Graffignano	29,12	84	81	80	79	76
Viterbo	406,31	134	142	152	146	167

Se si guarda alla struttura demografica della popolazione di Graffignano si può vedere che le persone al di sopra dei 65 anni costituiscono quasi il 30% della popolazione complessiva, rispetto al 23% del Paese, tabella 9. Si tratta di un dato che incide sull'età media dei graffignanensi, 48 anni, e che si riverbera sugli altri indicatori demografici.

Tabella 9. Struttura demografica per età (2019).

Fonte: Elaborazione dell'autore su dati Istat.

Comuni	0-14 anni	15-64 anni	65+ anni	Totale residenti	Età media
Civitella d'Agliano	159 (10%)	927 (59%)	486 (31%)	1572	50
Graffignano	235 (11 %)	1356 (61%)	613 (28%)	2204	48
Viterbo	8497 (13%)	43623 (64%)	15561 (23%)	67681	45
Italia	7962215 (13 %)	38613751 (64%)	13783580 (23%)	60359546	45

L'indice di vecchiaia che rappresenta il grado di invecchiamento di una popolazione³ indica che nel 2018 a Graffignano c'erano 260 anziani ogni 100 giovanissimi, rispetto ai 169 anziani presenti nel nostro Paese. L'indice di dipendenza strutturale⁴, 62, non è invece così distante rispetto al dato nazionale, 56. Tuttavia se si guarda all'indice del ricambio della popolazione attiva⁵ secondo cui la popolazione attiva è tanto più giovane quanto più l'indicatore è minore di 100, emerge che a Graffignano una importante fetta della popolazione in età lavorativa sta per entrare nella classe dei non più attivi.

Tabella 10. Principali indici demografici, anno 2018.

Fonte: Elaborazione dell'autore su dati Istat.

Comuni	Vecchiaia	Dipendenza	Ricambio popolazione	Natalità (x 1000 abitanti)	Mortalità (x 1000 abitanti)
Civitella d'Agliano	297	69	237	3,2	13,4
Graffignano	260	62	184,5	5,4	13,5
Viterbo	180	55	138,4	6,8	11,6
Italia	169	56	129	7,3	10,5

L'attuale fase recessiva dell'economia nazionale ha colpito duramente il territorio di Graffignano, anche a causa di un certo isolamento territoriale. Nella maggior parte dei casi inoltre è un solo componente ad essere occupato, il che fa emergere il bisogno di capillari servizi di prossimità caratterizzati, nelle pratiche di assistenza, accoglienza e sostegno, dalla centralità della dimensione relazionale, dall'accettazione dell'incertezza, dalla flessibilità dell'accompagnamento. Va detto che il settore del commercio è quello che ha maggiormente risentito della contrazione della capacità di spesa delle famiglie, tanto che alcuni piccoli negozi sono stati costretti a chiudere con gravi ripercussioni sull'aspetto occupazionale dei residenti, [48]. Tuttavia l'intera economia locale è fondata sul settore agricolo, tabella 11.

Tabella 11. Utilizzazione dei terreni, VI° Censimento agricoltura. Fonte:

Elaborazione dell'autore su [49].

			Superficie Agricola Totale					
			Superficie Agricola Utilizzata					
Comuni	Superficie agricola totale	Superficie agricola utilizzata	Seminativi	Vite	Coltivazioni legnose agrarie	Orti familiari, prati e pascoli	Arboricoltura da legno e boschi di aziende agricole	Superficie agricola non utilizzata
Civitella d'Agliano	2113	1572	904	249	200	219	300	241
Graffignano	1494	1112	861	33	172	46	281	101
Viterbo	28231	23112	16920	294	3436	2462	3483	1635
Italia	17081099	12856048	7009311	664296	1716472	3465969	3002666	1222385

Circa il 57% delle aziende rientra tra quelle che hanno una superficie totale che non supera i 2 ettari, il 25% sono aziende tra i 2 ed i 5 ettari, e l'1% delle aziende ha più di 50 ettari, tabella 12.

Tabella 12. Numero di aziende per classi di superficie totali in ettari - VI° Censimento agricoltura.

Fonte: Elaborazione dell'autore su [49].

Comuni	Classi di superficie totali in ettari										Totale
	Da 0 a 0,99	Da 1 a 1,99	Da 2 a 2,99	Da 3 a 4,99	Da 5 a 9,99	Da 10 a 19,99	Da 20 a 29,99	Da 30 a 49,99	Da 50 a 99,99	100 e più	
Civitella d'Agliano	55	53	22	21	21	18	6	11	7	2	216
Graffignano	78	48	23	32	13	12	2	1	1	2	222
Viterbo	630	633	281	279	269	176	97	86	30	55	2566
Italia	407323	325015	179289	201628	206089	139232	55503	49106	35974	21725	1620884

In Italia dagli anni '50 ad oggi la percentuale degli occupati in agricoltura è drasticamente calata - da oltre il 43% a meno del 4%. Questo dato si riflette sia sulla superficie agricola utilizzata che è scesa da 18,6 milioni di ettari del 1961 a 12,4 milioni del 2013, sia sul numero delle aziende agricole attive che in circa 50 anni sono calate del 66%. [50]. Accanto alla riduzione del territorio destinato a uso agricolo tuttavia è corrisposto un aumento della superficie coperta da foreste, che dal 1948 a oggi si è incrementato di oltre il doppio. Queste considerazioni mostrano che la chiave di volta per l'economia graffignanese è da ricercare nella svolta multifunzionale delle aziende agricole locale. In tale senso, un importante contributo può venire dall'implementazione del progetto Gest-River che in particolare punta al recupero e alla valorizzazione energetica delle biomasse derivanti dalla manutenzione degli alvei fluviali mediante tecnologie innovative, e alla caratterizzazione e alla valorizzazione di sedimenti e fanghi di drenaggio per la produzione di laterizi. La messa in pratica del progetto consentirebbe di rispondere alla bassa redditività e la perdita di autonomia nei confronti del mercato e di diversificare le funzioni produttive, mantenendo la centralità della produzione dei beni primari (cibo, legno, fibre) e riconoscendo l'importanza di altre funzioni, come la produzione di energia rinnovabile, biogas da deiezioni animali e biomasse da attività agricole e forestali, già riconosciute a livello nazionale, figura 1.

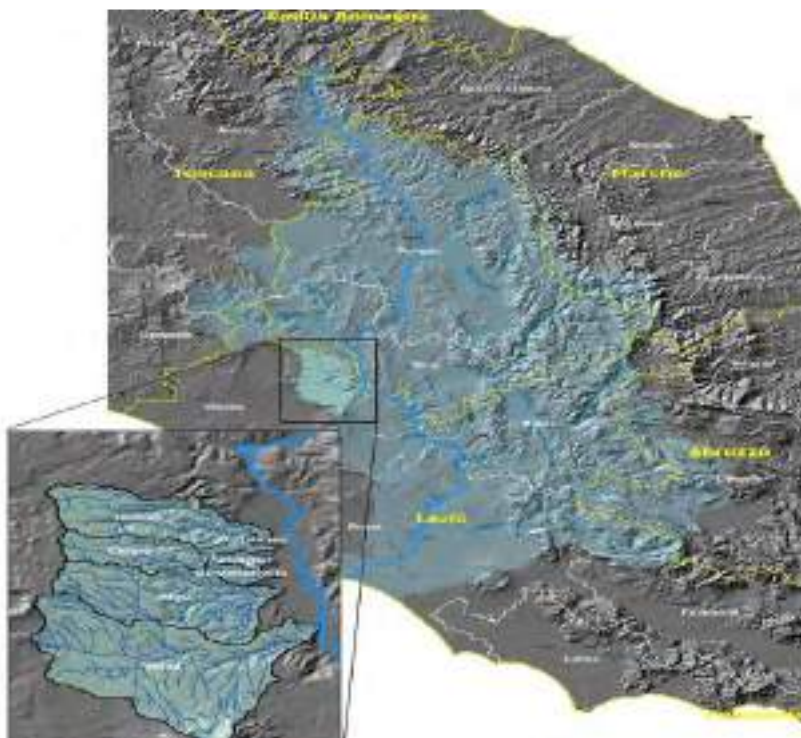
Figura 1. Attività secondarie e attività di supporto dell'agricoltura. Anno 2018. Fonte: [50].

2.2. Quadro territoriale-ambientale

Il bacino idrografico di Graffignano si sviluppa prevalentemente da Ovest verso Est con numerosi piccoli fossi a carattere torrentizio che hanno come ultimo corpo recettore il fiume Tevere, il corpo

idrico principale della zona. Il reticolo idrografico si è impostato su coltri tufaceo-piroclastiche derivanti dall'attività del complesso Vulsino. Il Fosso di Montecalvello, incluso nella provincia di Viterbo, confluisce direttamente nell'asta principale del fiume Tevere, in destra idraulica, nel tratto a valle della confluenza Paglia-Tevere ed a monte della confluenza Treia-Tevere, figura 2.

Figura 2. Planimetria di inquadramento generale: bacino di Montecalvello e bacini limitrofi. Fonte: [55].



Il suo distretto idrografico di riferimento è quello dell'Appennino centrale. A tale proposito, va fatto presente che l'esame dei piani e programmi dell'Autorità di Bacino dell'Appennino centrale, [51-53], e del piano di bonifica, valorizzazione e tutela del territorio del Consorzio di bonifica Tevere Nera, [54], evidenzia un quadro pianificatorio e programmatico in grado di assicurare sicurezza per gli insediamenti e le infrastrutture esistenti.

La lunghezza dell'asta principale del fosso di Montecalvello è di 5.07 km, con un'area contribuyente di circa 7 km² che interessa anche i comuni di Viterbo e Civitella d'Agliano, figura 3.

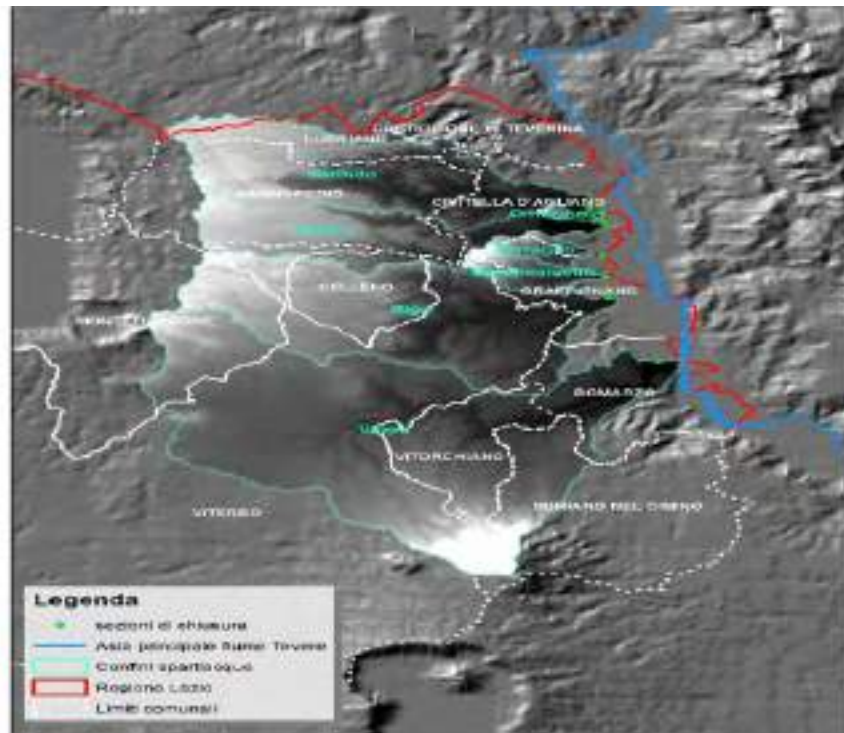
Figura 3. Bacino idrografico del fosso di Montecalvello nel comune di Graffignano.

Fonte: Elaborazione Unituscia su Google Earth.



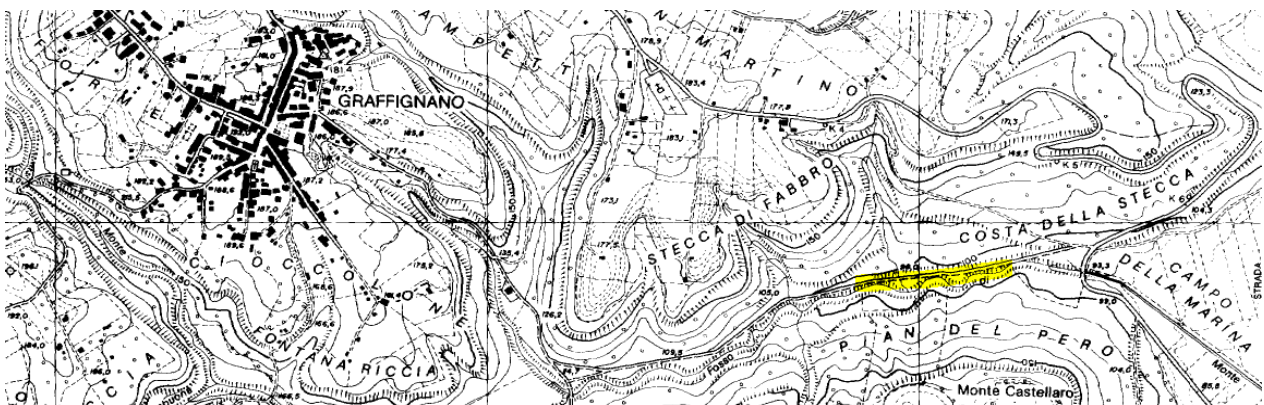
Il centroide del bacino è posizionato alla coordinata Est 270675 m e Nord 4717394 m (Coordinate metriche nel sistema di riferimento definito dalla proiezione cartografica piana con datum ED 1950 e sistema UTM Nord zona 33). La differenza altimetrica massima è di 268 m., misurata dalla sezione di chiusura, 74 m s.l.m., alla massima quota, 342 m s.l.m., sui limiti del bacino imbrifero, figura 4.

Figura 4. I confini del Bacino di Montecalvello e bacini limotrifi, rispetto i limiti dei comuni interessati. Fonte: [55].



Nel fosso di Montecalvello non è stata riscontrata la presenza di opere idrauliche, [55] ed il tratto individuato come rappresentativo scorre verso il Campo della Marina, tra Pian del Pero, a valle di Monte Castellaro, alla sua destra, e i profili di Stecca di Fabbro e Costa della Stecca alla sua sinistra, figura 5.

Figura 5. Cartografica tecnica regione Lazio – dettaglio su Graffignano.
Fonte: elaborazione dell'autore su [56].



Tale tratto è caratterizzato da una folta biomassa, figura 6, un tratto di canale con sezione trasversale adeguata e abbastanza pianeggiante, che può fungere da pianura alluvionale, e in genere da portate medie modeste, figura 7 .

Figura 6. Bacino del fosso Montecalvello con indicazione dell'area studio.

Fonte: Elaborazione Unituscia su Google Earth.



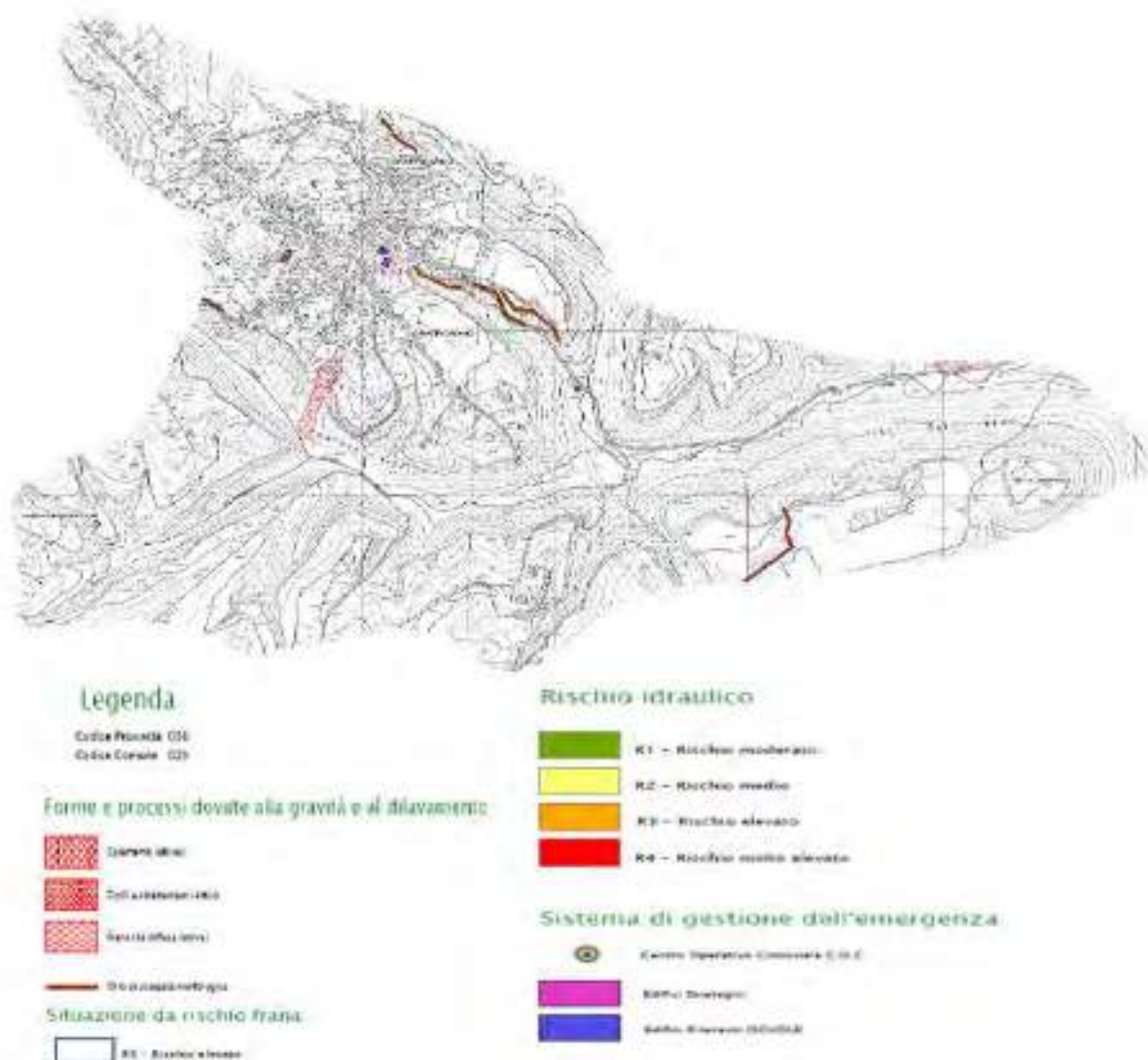
Figura 7. Dettagli del tratto rappresentativo del Fosso di Montecalvello.

Fonte: Dipartimento DAFNE, Università della Tuscia, Viterbo.



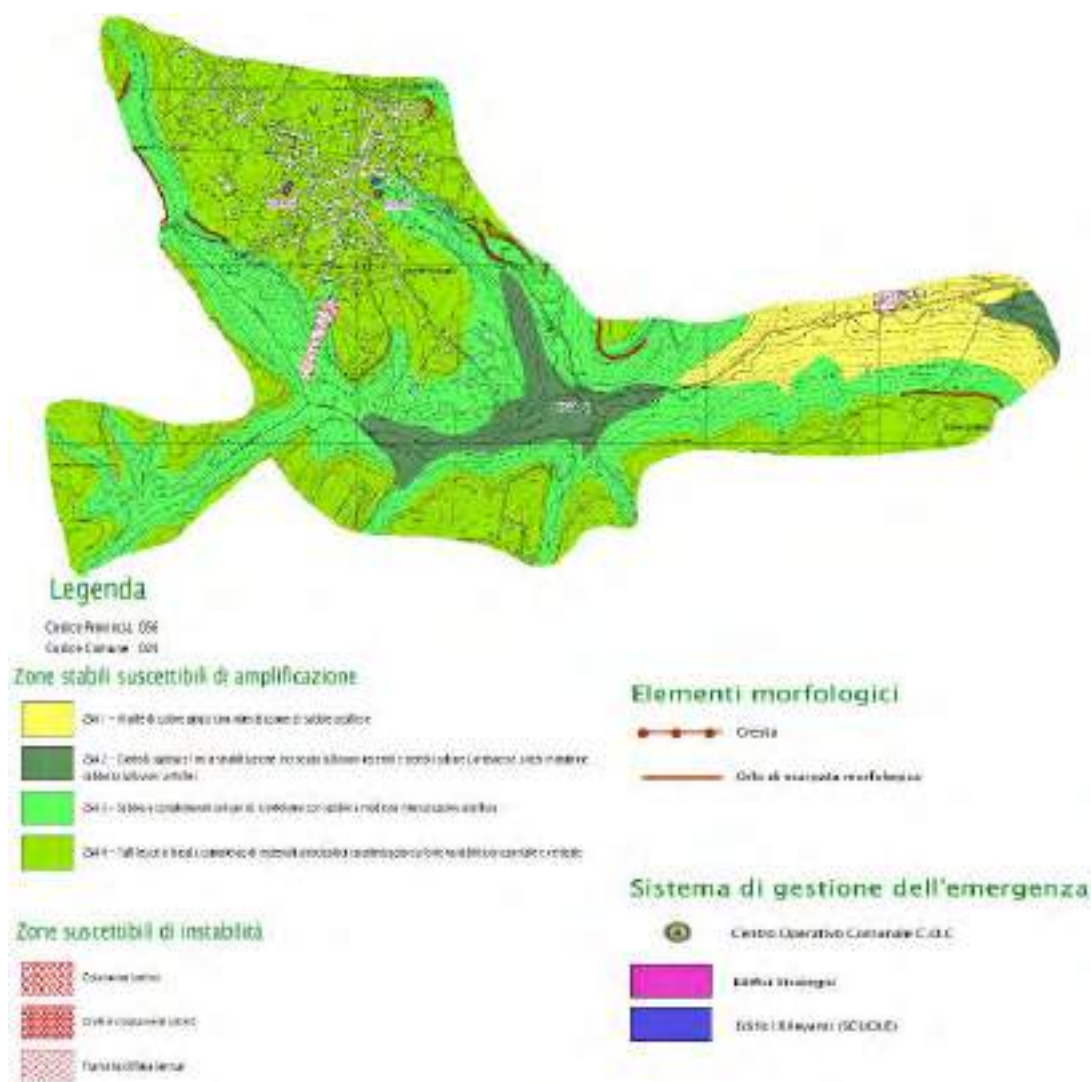
Va fatto presente che gli interventi di manutenzione ordinaria del Fosso di Montelcavello, in capo al Consorzio di Bonifica Tevere-Nera, hanno sempre seguito un programma organico, che ha evitato disomogeneità varie lungo gli argini del fosso. Nel suo bacino, inoltre, non sono presenti aree a rischio idrogeologico o geologico, figura 8, che incombono sulle viabilità principali di connessione e accessibilità, su strutture strategiche o su insediamenti abitativi. Sul territorio comunale inoltre non sono presenti industrie passibili di incidente rilevante, [57].

Figura 8. L'area studio dalla carta dello scenario di rischio idrogeologico del Comune di Graffignano.
Fonte: [58].



Se si esclude il fenomeno di colamento attivo nel versante Sud di Graffignano, nel bacino del fosso di Montecalvello non sono presenti aree a rischio sismico, figura 9.

Figura 9. L'area studio dalla carta dello scenario di rischio sismico del Comune di Graffignano.
Fonte: [59].



L'area studio tuttavia è collocata a valle dell'impianto di depurazione delle acque reflue, sito in via corniole e gestito dal Servizio idrico integrato Ato 1 Lazio Nord, Viterbo, dalla potenzialità di 1000 abitanti equivalenti e dalla portata media giornaliera di circa 190 mc pari ad una capacità di depurare circa 440 litri di acqua al secondo, figura 10.

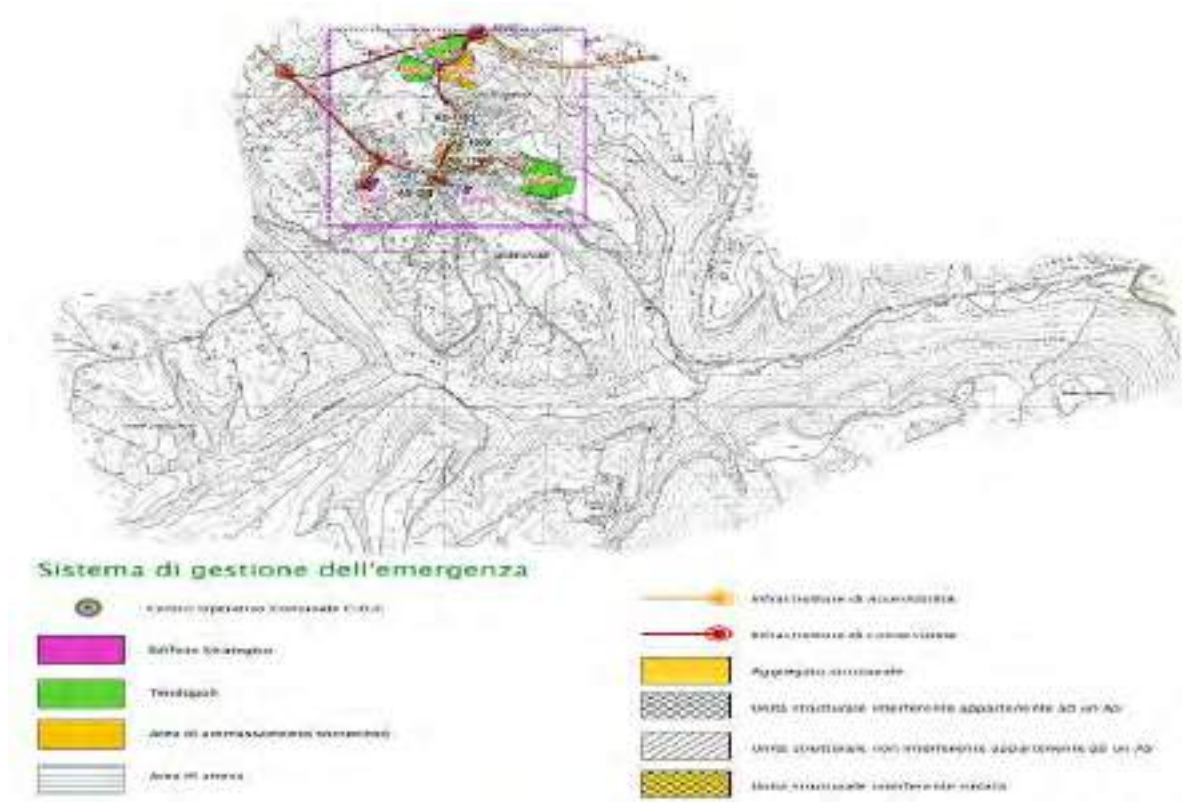
Figura 10. Bacino del fosso Montecalvello con dettaglio sul depuratore.
Fonte: Elaborazione dell'autore su Unituscia-Google Earth.



La relazione illustrativa dell'analisi della *Condizione Limite per l'Emergenza* del Comune di Graffignano, indica come aree di emergenza i luoghi più vicini possibile al centro storico, dove è concentrata la maggior parte della popolazione, figura 11.

Figura 11. L'area studio dalla carta delle condizioni limite d'emergenza del Comune di Graffignano.

Fonte: [60].



Tali aree presentano le condizioni ottimali per essere di appoggio alla concertazione e al ricovero della popolazione evacuata: Piscina comunale in località San Sebastiano, Campo sportivo di Graffignano, Zona P.I.P Pisciarellino e area privata in Via San Vincenzo per Sipicciano, [61].

3. Una proposta per la valorizzazione di territori soggetti a vulnerabilità da alluvione

3.1 L'introduzione dei Servizi Ecosistemici nel progetto Gest-River

Il progetto di ricerca Gest-River *Gestione Eco-sostenibile dei Territori a Rischio Inondazione e Valorizzazione Economica delle Risorse* ha ad oggetto la questione della mitigazione dei rischi di esondazione attraverso la manutenzione fluviale. Il progetto fa proprio l'approccio olistico della Direttiva alluvioni, che abbiamo visto favorire l'integrazione fra la gestione delle risorse idriche e la pianificazione dello spazio, per mezzo dei principi chiave di sussidiarietà, solidarietà e coordinamento. In Gest-River, infatti, l'aspetto della sicurezza idraulica è integrato con interventi sull'ambiente, come ad esempio il taglio della copertura vegetale, interventi di inerbimento, mediante impianti radicali profondi per il contenimento dell'erosione spondale, e la sperimentazione

di particolari filiere di valorizzazione economica dei materiali organici e inorganici che costituiscono i sottoprodotti dalla manutenzione ordinaria e straordinaria degli alvei fluviali, [62]. Sotto questi profili, il progetto Gest-River è in linea con l'approccio spazialista, perché prevede l'aumento dello spazio per i fiumi (spazio fisico), la promozione di approcci integrati orientati al rischio che ricomprendono dinamiche e processi culturali, sociali ed economici (spazio regolatorio), la sperimentazione di filiere di valorizzazione economica dei materiali organici e inorganici, finalizzate al superamento delle misure strutturali per la gestione del rischio da alluvione (spazio interattivo), tabella 13.

Tabella 13. Dimensioni analitiche della spazialità nel progetto Gest-River.

Fonte: Elaborazione dell'autore.

Spazio fisico	Spazio regolatorio	Spazio interattivo
Manutenzione degli alvei fluviali per aumentare lo spazio per i fiumi come prevenzione dei dissesti idrogeologici	Promozione di approcci integrati orientati al rischio che ricomprendono dinamiche e processi culturali, sociali ed economici	Sperimentazione di filiere di valorizzazione economica dei materiali organici e inorganici di risulta dalla manutenzione degli alvei

Così stando le cose, il progetto contribuisce sensibilmente ad incrementare anche la vulnerabilità del territorio incidendo positivamente sulle condizioni fisiche, sulla la capacità organizzativa ed sul livello di consapevolezza della società di riferimento.

L'analisi S.W.A.T. realizzata a seguito dello studio socio-economico ed ambientale dell'area pilota, mostra una realtà basata sull'economia agricola, dotata di adeguati strumenti pianificatori e programmatici per la tutela del territorio, e oggetto di regolari interventi di manutenzione. Tra i punti di debolezza va registrato il fatto che la maggior parte delle famiglie vive grazie alle entrate di un solo componente e che una importante fetta della popolazione in età lavorativa sta per entrare nella classe dei non più attivi, tabella 14.

Tabella 14. Quadro sintetico dei punti di forza e debolezza del Comune di Graffignano.

Fonte: Elaborazione dell'autore.

Punti di forza oggi	Punti di debolezza oggi
1) Settore agricolo 2) Impianti pianificatori e programmatici 3) Manutenzione Fosso Montecalvello	1) Elevato indice del ricambio della popolazione attiva 2) Occupazione di un solo componente per famiglia 3) Mancanza di servizi di prossimità
Elementi di opportunità per il futuro	Elementi di pericolo per il futuro
1) Implementazione del progetto Gest-River 2) Sviluppo multifunzionale comparto agricolo 3) Valorizzazione integrata del sistema socio-economico-ambientale locale	1) Rassegnazione all'attuale stato di incertezza 2) Economia monosettoriale (agricoltura) 3) Mancanza ricambio generale nel comparto agricolo con conseguente blocco della innovazione aziendale

L'analisi SWAT mostra due aspetti cruciali fra loro collegati. Il primo riguarda il concreto pericolo che nel settore agricolo non avvenga il ricambio generazionale necessario a compiere la svolta aziendale da cui dipende l'intera economia locale. Ne consegue, la necessità di una strategia di medio lungo-termine basata su una puntuale valutazione economica delle risorse biofisiche presenti a scala

locale. A tale proposito, la quantificazione dei servizi ecosistemici (SE) è lo strumento utile a misurare i benefici diretti e indiretti che l'uomo ottiene dal suolo naturale per il suo sostentamento, ovvero a quantificare le perdite economiche prodotte dal degrado ambientale, spesso invisibile, e pertanto uno strumento utile anche ad impattare sulle strategie per la gestione sostenibile dei territori, [63-66].

La prima classificazione dei SE condivisa a scala globale è stata realizzata dal *Millennium Ecosystem Assessment Board* che li ha suddivisi nei seguenti raggruppamenti, tabella 15.

Tabella 15. I raggruppamenti dei SE. Fonte: elaborazione dell'autore su [67].

Approvvigionamento	Regolazione e mantenimento	Supporto	Cultura
Cibo, acqua, fibra, biomassa, materie prime, materiale genetico, medicinali, prodotti curativi	Miglioramento qualità habitat, regolazione aria, acque e clima, cattura e stoccaggio carbonio, regolazione qualità, formazione e rigenerazione del suolo, mitigazione eventi naturali estremi	Conservazione degli habitat naturali, protezione del pool genetico e funzionalità ecosistemi	Turismo, arte, religione, spiritualità

Una valutazione dei principali SE forniti dal suolo è prodotta annualmente dal 2016 dall'Istituto superiore protezione e ricerca ambientale (Ispra) e dal Sistema Nazionale di Protezione dell'Ambiente (Snpa). Dal consumo del suolo, infatti, dipende la vulnerabilità dei territori e la capacità delle aree libere di svolgere i "servizi" indispensabili per la preservazione della vita, ed il funzionamento dell'economia. La valutazione è condotta attraverso l'utilizzo di software GIS, e in alcuni casi, attraverso i modelli InVEST (*Integrated Valuation of Ecosystem Services and Trade-offs, Natural Capital Project*), mediante le carte di copertura, uso e consumo del suolo di ISPRA relative al 2012 e al 2018. I SE considerati sono i servizi ecosistemici individuati dalla *Common International Classification of Ecosystem Services* (Cices) che lavora sotto l'egida dall'Agenzia europea per l'ambiente, tabella, 16.

Tabella 16. I servizi ecosistemici di Ispra e Snpa su base CICES.

Fonte: elaborazione dell'autore su [68-71].

SERVIZI ECOSISTEMICI	ESEMPI	FUNZIONALITÀ
1) Qualità degli habitat	Aree naturali e seminaturali	Regolazione e mantenimento della biodiversità, attraverso la fornitura di diversi tipi di habitat per la vita di qualsiasi specie
2) Produzione agricola	Cibo	Struttura, capacità di trattenere l'acqua e fertilità dei nutrienti.
3) Produzione di legname	Legno, fibre	Struttura, capacità di trattenere l'acqua e fertilità dei nutrienti.
4) Acqua di sorgente	Scopi dell'acqua potabile e non potabile come irrigazione	Trama, struttura, tenuta d'acqua capacità, profondità, capacità di drenaggio del sottosuolo
5) Capacità di carico per infrastrutture, edifici e animali	La torba ha una bassa capacità di carico mentre la sabbia è l'elemento base per infrastrutture ed edifici	Trama del suolo, struttura, contenuto di umidità

6) Purificazione delle acque e riduzione della contaminazione del suolo	I processi di bonifica da parte di alghe, microrganismi, piante ed animali non funzionano se c'è troppa presenza di inibitori o sostanze tossiche	Trama del suolo, struttura, materiale organico contenuto, biodiversità del suolo
7) Regolazione cicli idrologici	Mitigazione delle alluvioni, ricarica delle fonti sotterranee	Trama, struttura, tenuta d'acqua capacità, profondità, capacità di drenaggio del sottosuolo
8) Sequestro di carbonio	Processi di decomposizione e fissaggio	Trama del suolo, struttura, contenuto di umidità, disponibilità di nutrienti, temperatura, biodiversità
9) Regolazione dei gas serra	Regolazione globale del clima, riduzione della concentrazione dei gas serra	Trama del suolo, struttura, contenuto di umidità, disponibilità di nutrienti, temperatura, capacità di trattenimento delle acque, biodiversità
10) Regolazione del clima	Il suolo fornisce l'habitat alla vegetazione che fornisce ombreggiatura e raffreddamento attraverso l'evapotraspirazione	Struttura, capacità di trattenere l'acqua e fertilità dei nutrienti. La disponibilità d'acqua è di particolare importanza per la traspirazione
11) Regolazione qualità aria	Il suolo fornisce l'habitat alla vegetazione che influenza la qualità dell'aria attraverso la purificazione degli agenti inquinanti emissioni di composti volatili biogenici	Struttura, capacità di trattenere l'acqua e fertilità dei nutrienti
12) Impollinazione	Lo sviluppo dei semi e dei frutti per molteplici produzioni alimentari avviene per mezzo dell'impollinazione	Fecondazione delle piante e conseguente produzione di cibo

3.2 I servizi ecosistemici per la valorizzazione di territori

Ai fini della valutazione di una prima valutazione dei SE del fosso di Montecalvello, si è deciso di utilizzare la serie di SE identificati nell'ambito del progetto Life+ *Soil Administration Model 4 Community Profit* (SAM4CP), coordinato dalla Città metropolitana di Torino con il Dipartimento Interateneo di Scienze Progetto e Politiche del Territorio del Politecnico e dell'Università di Torino (DIST), ISPRA e Istituto Nazionale di Economia Agraria, tabella 17.

Tabella 17. Servizi ecosistemici del suolo per la valorizzazione dei territori.

Fonte: elaborazione dell'autore su [72-73].

SERVIZI ECOSISTEMICI	FUNZIONI	FATTORI DI INFLUENZA
1) Qualità habitat	Regolazione e mantenimento della biodiversità, attraverso la fornitura di diversi tipi di habitat per la vita di qualsiasi specie	Intensità usi antropici del suolo
2) Sequestro e stoccaggio carbonio	Capacità ecosistemi terrestri e marini di fissare gas serra, in modo da regolare il clima e favorire la biodiversità	Intensità usi antropici del suolo
3) Regolazione deflusso, disponibilità e qualità idrica,	Capacità della vegetazione e del suolo di assorbire e rimuovere inquinanti e nutrienti dell'acqua. Stoccaggio e disponibilità di acque. Il servizio riduce la possibilità di inondazioni grazie al maggior drenaggio dei suoli	Interventi materiali e fisici sul bacino idrico
4) Abbondanza impollinatori	Fecondazione delle piante e conseguente produzione di cibo	Presenza di specie impollinatrici selvatiche

5) Trattenimento dei sedimenti/nutrienti Erosione suolo	Capacità del suolo di mitigare l'asportazione delle sostanze organiche del terreno a seguito dell'azione delle acque (ruscellamento e piogge)	Caratteristiche geologiche, pedologiche, morfologiche e vegetazionali, condizioni climatiche, attività agricole
6) Produzione legnosa	Approvvigionamento di legna e legname garantito in larga misura dalle superfici forestali naturali e dagli impianti di arboricoltura da legno	Intensità usi antropici del suolo
7) Produzione agricola	Approvvigionamento collegato all'uso antropico del suolo a fini produttivi	Intensità usi antropici del suolo

La gamma delle funzionalità che i SE del suolo (naturale, semi-naturale ed agricolo) sono in grado di assolvere, rappresenta il “capitale naturale” di un territorio. Il concetto di capitale naturale è molto importante, perché ci aiuta a capire che accanto ai termini bio-fisici degli SE, esiste il loro valore economico, ovvero il valore economico dello stock di risorse prodotte dagli ecosistemi [74]. Nell'ambito della costruzione di un quadro conoscitivo per il governo del territorio finalizzato alla gestione eco-sostenibile delle risorse ambientali e alla loro valorizzazione economica, la valutazione dei SE di Graffignano negli ultimi 6 anni ha evidenziato una perdita complessiva del valore economico dello stock di risorse prodotte dagli ecosistemi pari a 1.739.258 €, tabella 18.

Tabella 18. Schema di analisi delle funzioni ecosistemiche.

Fonte: elaborazione dell'autore su [75].

SERVIZI ECOSISTEMICI	DESCRIZIONE VALUTAZIONE ECONOMICA	QUANTIFICAZIONE ECONOMICA
1) Qualità habitat	Variazione (€) dal 2012 al 2018 della qualità degli habitat. Il valore di riferimento è di 1.000,891 € per ettaro, moltiplicato per l'indice di qualità.	-4.348€
2) Sequestro e stoccaggio carbonio	Variazione (€) del flusso annuale di carbonio stoccato dovuta al consumo di suolo 2012 – 2018. Il valore di riferimento medio è di 72,2 € per ogni tonnellata di carbonio.	-88.451€
3) Regolazione deflusso, disponibilità e qualità idrica	Variazione (€) dal 2012 al 2018 del deflusso superficiale. Il valore di riferimento medio è di 7,50 € per ogni metro cubo di acqua.	-1.582.405,5
4) Abbondanza impollinatori	Variazione (€) dal 2012 al 2018 dell'abbondanza di impollinatori. Il valore di riferimento medio è di 197,6 € per ettaro, moltiplicato per l'indice di abbondanza.	-4.113,5€
5) Trattenimento dei sedimenti/nutrienti Erosione suolo	Variazione (€) dal 2012 al 2018 di suolo eroso. Il valore di riferimento è di 11,01 € per ogni tonnellata di sedimenti.	0
	Variazione (€) dal 2012 al 2018 di suolo eroso. Il valore di riferimento è di 117,6 € per ogni tonnellata di sedimenti.	0
6) Produzione legnosa	Variazione (€) dal 2012 al 2018 della produzione legnosa. Calcolata con l'utilizzo dei Valori Agricoli Medi.	0
7) Produzione agricola	Variazione (€) dal 2012 al 2018 della produzione agricola. Calcolata con l'utilizzo dei Valori Agricoli Medi.	- 59.940€

Questa perdita è sostanzialmente dovuta al SE indicato come n.3 *Regolazione deflusso, disponibilità e qualità idrica*. Ciò significa che a Graffignano, nonostante un quadro pianificatorio e programmatico adeguato ed una regolare attività di manutenzione del fosso è in corso un costante

depauperamento della capacità della vegetazione e del suolo di assorbire e rimuovere inquinanti e nutrienti dell'acqua, così come della capacità di stoccaggio e disponibilità di acque, e della funzione cruciale di ridurre la possibilità di inondazioni grazie al maggior drenaggio dei suoli, e di conseguenza di ridurre la vulnerabilità da alluvione del bacino del fosso di Montecalvello. Sotto questi profili si potrebbe dire che a Graffignano si è palesata una condizione patogena di vulnerabilità, che si verifica quando il nostro agire politico, economico e sociale, tendenzialmente progettato per proteggere gli esseri umani, ha l'effetto paradossale di generare nuove criticità e aggravare quelle generali [76].

Filosoficamente parlando, la forza per superare la condizione di vulnerabilità patogena viene dall'intendere la vulnerabilità come *philia*, e cioè a dire come mutuo riconoscimento, reciprocità e collaborazione tra soggetti. Si tratta di un concetto che rimanda all'elaborazione di una visione utopica in cui il rispetto ed il riguardo dell'uno per l'altro sono la vera risposta alla nostra condizione universale di fragilità. Provando a traslare a livello tecnico questo concetto filosofico, si può affermare che le analisi empiriche svolte hanno mostrato la urgente necessità strategica di riconoscimento, reciprocità e sinergie fra la visione spazialista (la gestione integrata delle risorse idriche e la pianificazione dello spazio "per" la gestione dei rischi di alluvione) e la valutazione dei servizi ecosistemici in termini biofisici ed economici. Questi ultimi infatti forniscono dati fondamentali per valutare gli effetti prodotti dal consumo di suolo, e soprattutto per favorire la considerazione del valore del suolo come risorsa scarsa, non rinnovabile, non sostituibile da tecnologia o innovazione, e quindi come bene comune, da tutelare nell'interesse collettivo. Da qui la richiesta di utilizzare, oggi più che mai, le migliori informazioni disponibili per promuovere una conoscenza sempre più approfondita della vulnerabilità da fenomeni naturali disastrosi e di conseguenza per perseguire l'obiettivo della gestione ecosostenibile delle risorse naturali.

Note

1 Questo lavoro non sarebbe stato possibile senza l'aiuto di:

- Autorità di bacino distrettuale dell'Appennino Centrale
- Comune di Graffignano
- Consorzio Tevere Nera
- Istat sedi di Perugia e Viterbo
- Prof. Francesco Asdrubali, Dipartimento di Ingegneria, Università degli Studi di Roma Tre
- Prof. Gastone Ave, Dipartimento di Architettura Università degli Studi di Ferrara
- Prof. Pietro Buzzini, Direttore del Ciriaf, Università degli Studi di Perugia
- Ing. Marco Barbanera, Ciriaf e Università degli Studi della Tuscia
- Prof. Franco Cotana, coordinatore scientifico del progetto di Gest-River, Ciriaf, Università degli Studi di Perugia
- Prof. Andrea Nicolini, Direttore del Centro Ricerca Biomasse del Ciriaf, Università degli Studi di Perugia
- Prof. Andrea Petroselli, Dipartimento DAFNE, Università degli Studi della Tuscia
- Regione Lazio, Direzione regionale ambiente area difesa del suolo
- Regione Piemonte, settore pianificazione difesa del suolo, difesa assetto idrogeologico, dighe

- Regione Umbria, Direzione regionale governo del territorio e paesaggio, Protezione
- Civile, Infrastrutture e Mobilità
- Dott.ssa Paola Salvati, CNR-IRPI Perugia
- Talete S.p.A.

Il loro contributo è stato così importante che desidero menzionarli senza attribuire nessuna responsabilità per ogni eventuale inaccuratezza o imprecisione presente nel testo. Desidero inoltre ringraziare il Comitato scientifico e la segreteria organizzativa del Convegno Ciriaf2020 che con il loro lavoro hanno assicurato tutta l'assistenza possibile agli autori delle relazioni.

2 Questi ultimi sono suddivisi in danni diretti e immediati del flusso d'acqua su persone, ambienti e proprietà, ed indiretti, cioè le conseguenze che si manifestano nella fase di emergenza. I danni diretti ed indiretti, a loro volta, possono essere considerati come tangibili, cioè monetizzabili, ed intangibili, nel momento in cui si considera la perdita di vite umane, i danni alla salute ovvero le conseguenze sull'ecosistema.

3 E' dato dal rapporto tra il numero degli ultrasessantacinquenni ed il numero dei giovanissimi (fino ai 14 anni), per cento.

4 Indicatore di rilevanza economica e sociale che rappresenta il numero di individui non attivi per ragioni demografiche (0-14 anni e 65 anni ed oltre) ogni 100 individui potenzialmente attivi (15-64 anni).

5 Il rapporto tra la fascia di popolazione che sta per andare in pensione (60-64 anni) e quella che sta per entrare nel mondo del lavoro (15-19 anni) per 100.

Riferimento

1. Kant, I., (1981), [1755], *Universal Natural History and Theory of the Heavens*, Scottish Academic Press, Edinburgh.
2. Fumagalli V., (1994), *Paesaggi della paura: vita e natura nel Medioevo*, Il Mulino, Bologna
3. Cannon, T., (1993), «A hazard need not a disaster make: vulnerability and the causes of 'natural' disaster», in *Natural Hazards. protecting vulnerable communities*, Proceeding of the conference held in London 13-15 October, P.A. Merriman, and C.W.A. Browitt, (Eds.) Thomas Telford, London, pp.92-105
4. Sen, A. K., (1981), *Poverty and Famines: An Essay on Entitlement and Deprivation*. Clarendon, Oxford
5. Timmerman P., (1981), *Vulnerability resilience and collapse of society. A Review of Models and Possible Climatic Applications*. Institute for Environmental Studies, University of Toronto
6. Susman, P., O'Keefe, P. and Wisner, B., (1983), «Global disaster: A radical interpretation» in Hewitt, K. (ed), *Interpretations of Calamity from the Viewpoint of Human Ecology*, Allen and Unwin Inc., Boston, 264-83
7. Liverman, D., M., (1990). «Vulnerability to global environmental change» in *Environmental Risks and Hazards*, Cutter, S. L. (ed.) Englewood Cliffs, N.J. Prentice Hall, pp. 326-42

8. Cannon, T., (1994), «Vulnerability analysis and the explanation of “natural” disasters», in Varley, A. (ed.) *Disasters, Development and Environment*, John Wiley and Sons Chichester, New York, Brisbane, Toronto and Singapore, pp.13–29
9. Adger, W. N., (2006), «Vulnerability» *Global Environmental Change*, 16, 268 - 281 [Online], <https://www.geos.ed.ac.uk/~nabo/meetings/glthec/materials/simpson/GEC_sdarticle2.pdf> [Data di accesso 10/04/2019]
10. Hinkel J., (2011) «Indicators of vulnerability and adaptive capacity: towards a clarification of the science-policy interface». *Global Environmental Change*, Volume 21, Issue 2, 198-208 [Online], <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959378010000750?via%3Dihub>> [Data di accesso 10/04/2019]
11. Undrr, United Nation Disaster Risk Reduction, (2019), *Global assessment report on disaster risk reduction*, Undrr. [Online], <<https://gar.unisdr.org/>> [Data di accesso 23/12/2019].
12. Natcatservice, (2019), URL <http://natcatservice.munichre.com/> (Accesso 27/05/19).
13. Schanze, J., (2013), «The long way towards tolerable flood risks -initial lessons learnt from the recent Central European floods» *Journal of Flood Risk Management* 6, 167–168
14. Eleftheriadou E., Giannopoulou I., Yannopoulos S., (2015), «The European Flood Directive: Current Implementation and Technical Issues» *European Water*, 52: 13-22.
15. Menoni S., Molinari D., Ballio F., Minucci G. et al., (2016), «Flood damage: a model for consistent, complete and multipurpose scenarios» *Nat. Hazards Earth Syst. Sci.*, 16, 2783–2797, 2016
16. Schanze, J., Penning-Rowsell, E., Nachtnebel, H., Meyer, V., Königer, P., Hutter, G., Olfert, A., Parker, D., Harris, T., Werritty, A., Neuhold, C., Holzmann, H., 2008. *Systematisation, evaluation and context conditions of structural and non-structural measures for flood risk reduction*. FLOOD-ERA Joint Report. ERA-Net Crue, London
17. Di Baldassarre, G., Kooy, M., Kemerink, J.S., Brandimarte, L., (2013), «Towards understanding the dynamic behaviour of floodplains as human-water systems» *Hydrological Earth System Science* 17, 3235–3244
18. Fuchs, S., Keiler, M., (2013). «Space and time. Coupling dimensions in natural hazard risk management?» Müller-Mahn, D. (Ed.), *The Spatial Dimension of Risk. How Geography Shapes the Emergence of Risksapes*. Routledge, New York, pp. 189–201
19. Tempels B., Hartmann T., (2014), «A co-evolving frontier between land and water: dilemmas of flexibility versus robustness in flood risk management» *Water Int* 39: 872-883
20. Busscher T., van den Brink M., Verweij S., (2019), «Strategies for integrating water management and spatial planning: Organising for spatial quality in the Dutch “Room for the River” program», *Journal of Flood Risk Management*, 2019;12:e12448
21. Fuchs, S., Thaler, T., (2018) (Eds.). *Vulnerability and resilience to natural hazards*. Cambridge University
22. Fondacci L., Alvioli M, Fiorucci F., (2017) «La conoscenza dei pericoli naturali come supporto ai processi decisionali di governo del territorio» in *UrbanisticaInformazioni* n.271, pp. 68-69
23. Loschner, L., (2018), *The spatial turn in flood risk management. A case study of Austria's changing flood policies*, Dissertation for the degree of Doctor of Natural Resources and Life

- Institute of Spatial Planning, Environmental Planning and Land Rearrangement, Department of Landscape, Spatial and Infrastructure Sciences, University of natural Resources and life Sciences, Vienna, [Online] <<https://www.wien.gv.at/umweltschutz/nachhaltigkeit/pdf/loeschner-2018.pdf>> [Data di accesso 31/11/2019]
24. Hartmann T., Slavikova L., McCarthy S., (Eds.), (2019), *Nature-Based Flood Risk Management on Private Land. Disciplinary Perspectives on a Multidisciplinary Challenge*, Springer International Publishing
 25. Gazzetta ufficiale dell'Unione europea, (2007), Direttiva 2007/60/Ce del Parlamento europeo e del Consiglio del 23 ottobre 2007 relativa alla valutazione e alla gestione dei rischi di alluvioni, GUCE del 6.11.2007, L 288/27
 26. Gazzetta ufficiale, (2010), Decreto Legislativo 23 febbraio 2010, n. 49, "Attuazione della direttiva 2007/60/CE relativa alla valutazione e alla gestione dei rischi di alluvioni", *Gazzetta Ufficiale* del 2 aprile 2010, n. 77
 27. Corte dei conti europea, (2018), *Direttiva Alluvioni: progressi nella valutazione dei rischi, ma occorre migliorare la pianificazione e l'attuazione, Relazione Speciale, n.25*, Unione europea [Online], <https://www.eca.europa.eu/Lists/ECADocuments/SR18_25/SR_FLOODS_IT.pdf> [Data di accesso 27/03/2019]
 28. Van Ruiten, L. J., Hartmann, T., (2016), «The spatial turn and the scenario approach in flood risk management—Implementing the European Floods Directive in the Netherlands» *AIMS Environmental Science*, 3, 697–713
 29. Hartmann, T., & Driessen, P. P. J. (2017). «The flood risk management plan: Towards spatial water governance» *Journal of Flood Risk Management*, 10, 145 -154
 30. Cardona, O. D., (1993), «Natural Disasters, global change and sustainable development: a strategy for reducing effects» *III Meeting of the Scientific Advisory Council for the International Geosphere-Biosphere Programme*, Forum on Earth System Research, ICSU, Ensenada, Baja California, Mexico.
 31. IPCC, (1997), Summary for Policymakers, Watson R.T., Zinyowera M.C., Moss R.H. (Eds), *The Regional Impacts of Climate Change: an Assessment of Vulnerability*, A special Report of Intergovernmental Panel on Climate Change IPCC Working Group II, World Meteorological Organization, United Nation Environment Programme, Cambridge University Press, Cambridge, UK, [Online], <<https://www.ipcc.ch/report/the-regional-impacts-of-climate-change-an-assessment-of-vulnerability/>> [Data di accesso 10/04/2019]
 32. Cardona, O. D, (2004), «The need for rethinking the concepts of vulnerability and risk from a holistic perspective: a necessary review and criticism for effective risk management» in Bankoff G., Frerks G., Hilhorst D., (Eds) *Mapping vulnerability: Disasters, development and people*, Earthscan, London, pp.37-51
 33. IPCC, (2007), Summary for Policymakers, J. Palutikof, P. van der Linden, C. Hanson (Eds.), *Climate Change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability*, Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge

- University Press, Cambridge, UK, [Online], <<https://www.ipcc.ch/report/ar4/wg2/>> [Data di accesso 10/04/2019]
34. Guzzetti F., (2011), «Pericolosità, vulnerabilità e rischio da frana». *Frane e Dissesto Idrogeologico: Consuntivo*. Accademia Nazionale dei Lincei, Atti dei Convegni Lincei 262, X Giornata Mondiale dell'Acqua, Roma 22 marzo 2010, Scienze e Lettere Editore Commerciale, 11-29
 35. Burton, I., Kates, R.W., White, G.F., (1978), *The Environment as Hazard*. Guilford, New York.
 36. Blaikie P., Cannon T., Davis I., Wisner B., (1994), *At risk. Natural hazards, people's vulnerability and disasters*. Routledge, London and New York
 37. Guzzetti F., Stark C.P., Salvati P., (2005), «Evaluation of flood and landslide risk to the population of Italy». *Envir Manage*, 36, 15 – 36
 38. Varnes D.J., Unesco, International Association Engineering Geologist, Commission on Landslides and other Mass Movements, (1984), *Landslides hazard zonation: a review of principles and practice*, Unesco press, Paris
 39. Anderson, M.B., Woodrow, P.J., (1998), *Rising From the Ashes. Development Strategies in Times of Disaster*. Intermediate Technology Publications, London
 40. Oliver-Smith A., (2004), «Theorizing Vulnerability in a Globalized World: A Political Ecological Perspective» in Bankof G., Frerks G., Hilhorst D., (Eds) *Mapping vulnerability: Disasters, development and people*, Hearstscan, London, pp.10 - 24.
 41. Merz B., Aerts J., Nielsen K., et al., (2014) «Floods and climate: emerging perspectives for flood risk assessment and management». *Natural Hazards and Earth System Sciences*, 14, 1921-1942
 42. Weather meteorological organization, (2006), *Social aspects and stakeholders involvement in integrated flood management*, Associated program in flood management, Geneva, Switzerland, August 2006, [Online], <https://library.wmo.int/doc_num.php?explnum_id=4280> [Data di accesso 23/12/2019]
 43. Franzi, L., (2012), <Flood Risk Management in Rivers and Torrents> in EmblemavagJ., (Eds.), *Risk Management for the Future - Theory and Case*, InTech, 233-274. [Online], <<https://www.intechopen.com/books/risk-management-for-the-future-theory-and-cases>> [Data di accesso 10/04/2019]
 44. Undro, United Nation Disaster Relief Co-Ordination, (1980), *Natural Disaster and Vulnerability Analysis*, Report of Expert Group Meeting, 9-12 July, 1979, Geneva.
 45. Schneiderbauer, S., Ehrlich, D., 2004,. *Risk, Hazard and People's Vulnerability to Natural Hazards: a Review of Definitions, Concepts and Data*, European Commission, Directorate General, Joint Research Centre
 46. D.P.C.M. 29.09.98 "Atto di indirizzo e coordinamento per l'individuazione dei criteri relativi agli adempimenti di cui all'art. 1, commi 1 e 2 del D.L. 11.06.98, n. 180", [Online], <<https://www.gazzettaufficiale.it/eli/gu/1999/01/05/3/sg/pdf>> [Data di accesso 20/05/2019].
 47. Ministero dell'ambiente, della tutela del territorio e del Mare, 2013, *Indirizzi operativi per l'attuazione della direttiva 2007/60/CE relativa alla valutazione ed alla gestione dei rischi da alluvioni con riferimento alla predisposizione delle mappe della pericolosità e del rischio di*

- alluvioni (decreto legislativo n. 49/2010)*, Direzione generale per la tutela del territorio e delle risorse idriche, Documento conclusivo del tavolo tecnico Stato-Regioni, Gennaio 2013, [Online] <https://www.minambiente.it/sites/default/files/archivio/allegati/vari/documento_definitivo_in_dirizzi_operativi_direttiva_alluvioni_gen_13.pdf> [Data di accesso 21/05/2019]
48. Comune di Graffignano, (2017), Documento unico programmazione (DUP), 2018-2019-2020, Comune di Graffignano, Viterbo, [Online], <<http://www.halleyweb.com/c056029/zf/index.php/atti-general/>> [Data di accesso 20/05/2019]
49. Istat, (2010), *Censimento agricoltura 2010*, [Online], <<http://dati-censimentoagricoltura.istat.it/Index.aspx>> [Data di accesso 25/09/2019].
50. Istat, (2019), *Statistiche Report, Andamento dell'economia agricola. Anno 2018*, [Online], <<https://www.istat.it/it/files/2019/05/Andamento-economia-agricola-2018.pdf>> [Data di accesso 25/09/2019]
51. Autorità Bacino Distrettuale Appennino Centrale, (2006), *Piano stralcio di assetto idrogeologico*, - relazione di sintesi, Autorità del Bacino Distrettuale Appennino Centrale, [Online], <http://www.abtevere.it/sites/default/files/datisito/relazione_generale_pai.pdf> [Data di accesso 10/04/2019]
52. Autorità Bacino Distrettuale Appennino Centrale, (2016a), Piano di Gestione del Bacino Distrettuale, [Online], <<http://www.autoritadistrettoac.it/pianificazione/pianificazione-distrettuale/pgdac/pgdac2-marzo-2016/pgdac2>> [Data di accesso 10/04/2019]
53. Autorità Bacino Distrettuale Appennino Centrale, (2016b), *Piano di Gestione del Rischio Alluvioni Distretto Idrografico dell'Appennino Centrale*, [Online], <<http://www.autoritadistrettoac.it/pianificazione/pianificazione-distrettuale/pgaac>> [Data di accesso 10/04/2019]
54. Consorzio di Bonifica Tevere Nera, (2012), *Piano di Bonifica, valorizzazione e tutela del territorio*, aggiornamento 2012, Consorzio di Bonifica Tevere Nera, [Online], <http://www.teverenera.it/amministrazione_trasparente/fileauth.php?par=2015/pianogenerale-bonificarerelazione_1425897047.pdf> [Data di accesso 20/05/2019]
55. Grimaldi S., Petroselli A., Nardi F., et al., (a cura di), (2010), *Studio preliminare del rischio idraulico per i bacini idrografici del Rio Torbido, Torrente Rigo, Torrente Vezza e bacini minori inclusi nel territorio della provincia di Viterbo*, Convenzione tra Provincia di Viterbo, Assessorato Ambiente Tutela delle Acque, Autorità di Bacino Fiume Tevere, Università degli Studi della Tuscia, Dipartimento Geologia e Ingegneria Meccanica, Naturalistica e Idraulica per il Territorio - Gemini.
56. Regione Lazio [Senza Data], file CTR Lazio n. 345030, [Online], < <https://dati.lazio.it/it/>> [Data di accesso 15/07/2019].
57. Comune di Graffignano, (2016a), *Piano di emergenza comunale. Relazione illustrativa del Piano di Emergenza Comunale*, Regione Lazio, Comune di Graffignano, Viterbo, novembre 2016, [Online], <http://www.comune.graffignano.vt.it/c056029/images/Relazione%20illustrativa%20PEC%20_%20Allegati.pdf> [Data di accesso 20/05/2019]

58. Comune di Graffignano, (2016b), *Piano di emergenza comunale. Carta dello scenario rischio idrogeologico del Comune di Graffignano*, Regione Lazio, Comune di Graffignano, Viterbo, novembre 2016, [Online],
<http://www.comune.graffignano.vt.it/c056029/images/Graffignano_PEC_21_RischioIdrogeologico.pdf> [Data di accesso 20/05/2019]
59. Comune di Graffignano, (2016c), *Piano di emergenza comunale. Carta dello scenario rischio idrogeologico del Comune di Graffignano*, Regione Lazio, Comune di Graffignano, Viterbo, novembre 2016, [Online],
<http://www.comune.graffignano.vt.it/c056029/images/PIANO%20EMERGENZA%20C./Graffignano_PEC_22_RischioSismico_.pdf> [Data di accesso 20/05/2019]
60. Comune di Graffignano, (2016e), *Piano di emergenza comunale. Carta della condizione limite di emergenza*, Comune di Graffignano, Regione Lazio, Comune di Graffignano Viterbo, novembre 2016, [Online],
<http://www.comune.graffignano.vt.it/c056029/images/PIANO%20EMERGENZA%20C./Graffignano_PEC_22_RischioSismico_.pdf> [Data di accesso 20/05/2019]
61. Comune di Graffignano, (2016d), *Piano di emergenza comunale. Condizione limite di emergenza, Note Illustrative*, Comune di Graffignano, Regione Lazio, Comune di Graffignano, Viterbo, novembre 2016, [Online],
<http://www.comune.graffignano.vt.it/c056029/images/PIANO%20EMERGENZA%20C./Graffignano_PEC_22_RischioSismico_.pdf> [Data di accesso 20/05/2019]
62. Petrozzi A., Gallicchio S., Fondacci L., *et al.*, (2019), «La manutenzione degli alvei fluviali per la prevenzione dei dissesti idrogeologici: quadro normativo, impatti socio-economici e ambientali, criticità e nuove opportunità per il territorio» in Atti del 19° Congresso nazionale CIRIAF, *Energia e Sviluppo Sostenibile*, 12 Aprile 2019, Perugia, Morlacchi editore, Perugia, 39-45, [Online],
<<https://www.morlacchilibri.com/universitypress/index.php?content=scheda&id=964>> [Data di accesso 15/07/2019]
63. Costanza, R., d'Arge, R., Groot, R. de, *et al.*, (1997), «The value of the world's ecosystem services and natural capital», *Nature*, 387.
64. Blum, W.E.H. (2005), «Functions of soil for society and the environment», *Rev Environ Sci Biotechnol*, 4: 75
65. Commissione Europea (2006), *Strategia tematica per la protezione del suolo*, COM (2006) 231. Bruxelles, 22.9.2006
66. Kumar P., ed. (2010), *TEEB-The Economics of Ecosystems and Biodiversity (TEEB): Ecological and Economic Foundations*, Earthscan, London
67. Millennium Ecosystem Assessment, (2005), *Ecosystems and Human Well-being: Synthesis*, Island Press, Washington, DC. (68 SNPA, 2019)
68. Sistema Nazionale Protezione Ambiente, (2019), *Consumo di suolo, dinamiche territoriali e servizi ecosistemici*, Report di sistema, 08 - 2019, [Online], <https://www.snpambiente.it/wp-content/uploads/2019/09/Rapporto_consumo_di_suolo_20190917-1.pdf> [Data di accesso 28/12/2019].

69. Van der Meulen S., Maring, L., (2018), *Mapping and Assessment of Ecosystems and their Services Soil ecosystems* SOILS4EU/DGENV
70. Adhikari K., Hartemink, A.E., (2016), «Linking soils to ecosystem services - A global review» *Geoderma* 262 101–111
71. Dominati, E., Patterson, M., Mackay, A., (2010). «A framework for classifying and quantifying the natural capital and ecosystem services of soils». *Ecological Economics*, 69, 1858 – 1868
72. Assennato F., Braca G., Calzolari C., et al., (2018), *Mappatura e valutazione dell'impatto del consumo di suolo sui servizi ecosistemici: proposte metodologiche per il Rapporto sul consumo di suolo*. Annesso metodologico al Rapporto servizi ecosistemici 2018, [Online], <http://www.isprambiente.gov.it/files2018/pubblicazioni/rapporti/copy_of_AnnessometodologiciRapportoServiziecosistemici_2018.pdf> [Data di accesso 10/04/2019].
73. SAM4CP, (2018), *Azione B1 – Report tecnico – Sintesi – Valutazione e quantificazione dei benefici ecosistemici resi dal suolo*, [Online], <<http://www.sam4cp.eu/documenti/>> [Data di accesso 5/08/2019]
74. La Notte, A., D'Amato, D., Mäkinen, et al . (2017). «Ecosystem services classification: A systems ecology perspective of the cascade framework». *Ecological indicators*, 74, 392-402.
75. Ispra, [Online], <<http://www.isprambiente.gov.it/it/temi/soilo-e-territorio/il-consumo-di-suolo/i-dati-sul-consumo-di-suolo>> [Data di accesso 15/01/2020].
76. Rogers, Wendy, Mackenzie, Catriona and Dodds, Susan, «Why Bioethics Needs a Concept of Vulnerability», *International Journal of Feminist Approaches to Bioethics*, vol. 5, no. 2, 2012, pp. 11-38

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

A Novel Lab-Scale Fixed-Bed Pyrolysis Reactor for Biofuel Production from Agro-Waste: Experimental Set-up and Preliminary Life Cycle Assessment Study

Maurizio Volpe ^{1,*}, Maurizio Cellura ², Francesco Guarino ², Sonia Longo ², Vincenzo Bellante ² and Antonio Messineo ¹

¹ Facoltà di Ingegneria e Architettura, Università di Enna – Kore, viale delle Olimpiadi snc, 94100, Enna - Italia

² Dipartimento di Ingegneria, Università di Palermo, viale delle Scienze, Ed. 9, 90128, Palermo - Italia

* Author to whom correspondence should be addressed. E-Mail: maurizio.volpe@unikore.it

Abstract: The present study reports the features and set-up of a novel lab-scale fixed bed pyrolysis reactor for the production of solid and liquid bio-fuels from waste biomass. The fixed bed reactor is tested by carrying out pyrolysis experiments using two different waste biomasses. Olive tree trimmings (OT) and olive pulp (OP), olive cultivation and olive mill industries residues respectively, are pyrolyzed, under nitrogen atmosphere, between 200 and 650 °C for a residence time of 0.5 h. The OT and OP pyrolysis chars were characterized in terms of mass yields, high calorific values (HHVs), proximate and elemental analysis. Char mass yields, on a dry basis (d.b.), decreased from 91 to 23 wt% and from 93 to 32 wt% for OT and OP respectively with increasing pyrolysis temperature. HHVs increased between 200 and 325 °C up to 27.71 and 31.42 MJ/kg for OT and OP respectively but start decreasing when further rising the pyrolysis temperature to 24.36 and 28.44 MJ/kg for OT and OP respectively at 650 °C. The novel pyrolysis system set-up shows to be an efficient and effective tool to test biomass pyrolysis at lab scale level and adapt to produce high energy dense bio-chars for solid fuel applications starting from waste biomass. A preliminary life cycle assessment (LCA) of the pyrolysis process is carried out for the two examined waste biomasses, for calculating the life-cycle environmental impacts for the production of 1 MJ of thermal energy by pyro-char combustion.

Keywords: Pyrolysis, fixed bed reactor, waste biomass, biofuel, life cycle assessment.

1. Main information

The increasing concern for the environmental impacts associated to the production of power and heat using fossil fuel sources has boosted, in the last years, the interest for developing new reliable technologies for increasing the production of energy from renewable and sustainable sources. The development of Photovoltaic and Eolic technologies and the large amount of PV and Eolic power installed in the last few years have contributed to reach the 2020 Italian renewable energy production targets. Nevertheless it is clear that PV, Eolic plants together with other not programmable renewable energy production technologies, cannot cover the new EU 2030 targets [1].

For what stated above the energy sector is now more and more driving its attention to energy conversion valorization of waste biomass. Residual biomass is globally available in large quantities and its energy exploitation could, on the one hand provide a fossil carbon neutral, more sustainable and programmable power and heat source and on the other hand, contribute to mitigate the problem of environmentally safe and economically sustainable treatment and disposal of organic waste. Unfortunately the direct use of waste biomass for the production of power and heat is severely hampered by its high moisture content, low energy density and perishability.

Thermochemical conversion of waste biomass as pyrolysis has been largely investigated in the last few years to produce higher energy density and stable solid and liquid biofuels, and/or as pretreatment for biomass gasification and production of activated carbons [2–5].

During pyrolysis, devolatilization of high oxygenated compound, produced by decomposition of the polymeric biomass frameworks, produces a stable and high energy dense solid material (bio-char) that could be used as solid biofuel and a liquid phase (bio-oil) that, when appropriately upgraded, could be used as liquid bio-fuel and/or as precursor for platform chemical compounds and bio-plastic. Several pyrolysis system set-ups have been since now described but most of them have shown to be not easily operated and/or presenting low conversion efficiency [6–8].

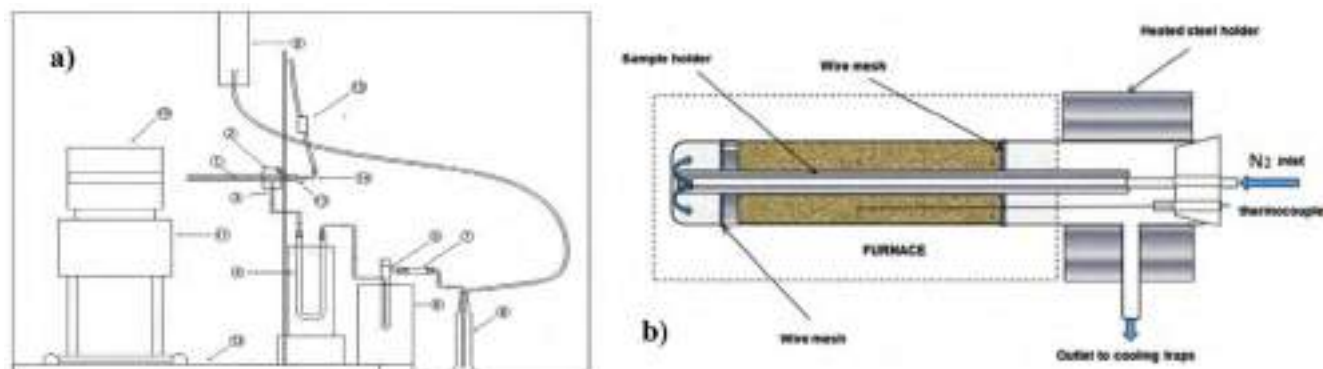
In this study we describe a novel, easily operated lab-scale pyrolysis system set up to test waste biomass pyrolysis reactivity at lab scale. The system allows to produce high homogeneous pyro-char samples by treating up to 10 g d.b. of biomass waste per batch. In order to assess the environmental impacts generated during the bio-char production process in a life cycle perspective, the Life Cycle Assessment methodology is applied according to the international standards of the ISO 14040 series.

2. Materials and Methods

2.1 Fixed bed pyrolysis system set-up

A horizontal fixed-bed type reactor, was purposely design to allow the flow of an inert gas carrier to sweep out the pyrolysis products during reaction. Figure 1 shows a schematic representation of the pyrolysis apparatus (figure 1a) and a schematic representation of the quartz 20 mm OD pyrolysis reactor assembly (figure 1b).

Figure 1a, b. a) Schematic representation of the fixed bed lab scale pyrolysis system; b) schematic representation of the quartz 20 mm OD pyrolysis reactor assembly



The fixed bed lab-scale pyrolysis system consists of a quartz cylindrical reactor 340 mm long and 20 mm internal diameter closed at one end and provided with a 29/32 mm open end. The reactor body is provided with a 8 mm diameter side-arm to drive the pyrolysis vapors and gases to the cooling traps.

A special quartz cap equipped with an 8 mm internal diameter inner tube allows the inert gas flow into the biomass sample during reaction. The quartz cap is equipped with a RotulexTM fitting for gas inlet and a screw cap to insert a K-type thermocouple. The thermocouple is connected to a data logger to monitor and record the temperature.

Condensable vapors (tars) are formed along the reactor through the biomass bed and remain in gas phase until they leave the hot area and pass through a colder section. To avoid condensation of the vapors before reaching the cooling traps, the reactor system (1) is held by a purposely shaped aluminum heating jacket (2) which keeps a constant temperature of approximately 180 °C to prevent premature condensation of bio-oils.

Vapors and gases formed during the reaction exit the reactor through the side arm connected via a Rotulex™ joint to a gas pipe line directly connected to two traps.

The first trap is a U-shaped tube (4) immersed in a water/ethylene glycol and dry ice bath which allows it to reach a temperature of about -30°C ; the second trap is a glass finger (5) kept at -30°C by a refrigerating system (6) (Isocal 2140B, Isotech, Colchester, VT, USA).

A glass fiber filter (7) is located downstream of the second trap to avoid the loss of bio-oil which has not condensed in the traps. A water bubbler (8), placed at the end of the system, is used to monitor the correct gas flow into the system. The uncondensed gases are then discharged into an exhaust hood (9).

The quartz reactor, (1) is heated up by an external furnace (Carbolite MTF 12/38/250) (10), that allows it to reach a maximum temperature of 1200 °C. The temperature, the ramp rate, and the residence time are easily set by the control panel of the furnace (11). The furnace is mounted on rails (12) which easily allow it to be slid back and forward, while the reactor is held in place by the heating aluminum jacket. Figure 1b shows the quartz reactor assembly comprising a 20 mm OD quartz tube and a metal 10 mm OD stainless steel tube equipped with an 19 mm steel disc welded at one end to work as biomass sample holder during the pyrolysis experiment.

2.2 Sample preparation, pyrolysis experiments procedure and material characterization

Pyrolysis runs are carried out using olive tree trimmings (OT) and olive pomace (OP), typical olive cultivation and olive mill industries residues. OT were collected fresh from years old trees (holder than 50 years) of the “Moresca” variety in the Enna province during the pruning season, between January and February, while olive pomace, still from the Moresca variety olives, was collected from mill farms of the “two phase decanter” type. After collection, biomass was milled using a knife mill, to a particle size lower than 1 mm, then sieved to select particle size range 425–850 μm portion.

Approximately 10.00 g of feedstock (OT or OP) was weighted to nearest of 0.01 g and loaded into the reactor, which was then closed hermetically. Pyrolysis experiments are carried out at 200, 250, 300, 325 400, 500 and 650 $^{\circ}\text{C}$, under nitrogen (Alphagas 1TM – airliquide) flowing at a rate of 1.5 L/min. Heating rate kept at 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, and constant reaction time at the peak temperature of 30 min. To ensure reliability of the data pyrolysis experiments are repeated at least three times and average values of the resulting data are reported. At the end of the reaction time the furnace is promptly slide out the reaction system disassembled and char recovered, weighted for mass yield calculations and stored in a desiccator prior of further analysis and characterizations.

Solid mass yields and energy properties of the pyrolysis products were determined and compared to the values of the raw materials. HHVs are determined through a Calorimeter model “Leco AC 500” following UNI EN 14918:2010 standard method. Solid mass Yields (SY), Energy Yield (EY) and Energy Densification ratio (ED) were calculated as follow (Eq. 1-3):

$$SY = \frac{W_c}{W_{raw}} \quad (1)$$

Where W_c and W_{raw} are respectively the weight of the obtained char, and the weight of the raw, both on a dry basis (d.b.).

$$EY = SY \frac{HHV_c}{HHV_{raw}} \quad (2)$$

where HHV_c and HHV_{raw} are respectively the high calorific values of the char and raw feedstock;

$$ED = \frac{EY}{SY} \quad (3)$$

Proximate analysis, for the determination of volatile matter (VM), ash (Ash) and fixed carbon (FC) carried out by thermo-gravimetric analysis using a “LECO TGA701” TGA instrument, following UNI EN 15148:2010 standard method. Ultimate analyses were done using an Elementar Macro Vario Cube analyzer for simultaneous CHNS determination.

2.3 The Life Cycle Assessment methodology

The LCA study is developed under the following assumptions, described per each LCA stage:

- Goal and scope definition, that includes a description of the product system in terms of system

boundaries (unit processes that are part of a product system), functional unit (quantified performance of a product system for use as a reference unit), impact categories and methodologies for the impact assessment, etc. In detail, the system boundaries are selected according to a “from cradle to gate” approach, thus from the raw materials supply to the bio-char production. The functional unit selected is 1 MJ of thermal energy that can be obtained by combustion of the char.

The energy and environmental indices chosen to assess the life cycle impacts of the functional unit investigated are: global warming potential (GWP), ozone depletion potential (ODP), human toxicity - cancer effects (HTc), human toxicity - non-cancer effects (HTn-c), particulate matter (PM), ionizing radiation - effect on human health (IRh), ionizing radiation - effect on ecosystem (IRE), photochemical ozone formation (POF), acidification (Ac), terrestrial eutrophication (TE), freshwater eutrophication (FE), marine eutrophication (ME), freshwater ecotoxicity (FET), land use (LU), mineral - fossil - renewable resources depletion (RD).

The environmental impact assessment is carried out by means of the ILCD 2011 Midpoint method.

- Life Cycle Inventory analysis, that involves data collection and calculation procedures to quantify resources consumption, air, water and soil emissions. In detail, the inputs of materials and energy sources and the outputs during the pyrolysis process are quantified, information on the biomass transport as well as data on some system components (materials and masses) are collected and elaborated.

- Life Cycle Impact Assessment and interpretation, aimed at calculating and analyzing the final results, expressed as potential environmental impacts, and drawing the conclusions of the LCA study. The final results are calculated for the two examined waste biomasses (OT and OP) and for three different temperatures of the pyrolysis phase (400 °C, 500 °C, 650 °C).

3. Results and discussions

3.1 Char mass yields and energy properties

Table 1 reports the OT and OP char mass yields at different pyrolysis temperatures and their energy properties in terms of HHV, EY and ED. As expected both OT and OP solid yields decrease with pyrolysis temperature due to the devolatilization of volatile oxygenated compounds. The solids mass yields reach the values of 26.4 and 33.3% d.b. for OT and OP respectively. HHVs show different trends, on the one hand HHV values increase both for OT and OP with temperature in the range 200-325 °C reaching the value of 27.71 and 31.42 MJ/kg respectively, on the other hand the HHV values decrease within the temperature range of 400-650 °C down to 24.26 and 28.44 MJ/kg for OT and OP respectively. This behavior can be explained looking at the data reported in table 2.

Table 1. Solid mass yields and high calorific values of OT and OP raw and pyro-char samples.

Sample	SY % (d.b.)	HHV MJ/kg	EY %	ED %	Sample	SY % (d.b.)	HHV MJ/kg	EY %	ED %
<i>OT raw</i>	-	19.81	-	-	<i>OP raw</i>	-	22.60	-	-
<i>CH-OT 200</i>	92.8	20.88	97.8	105.4	<i>CH-OP 200</i>	91.2	22.78	91.9	100.8

CH-OT 250	74.4	23.33	87.6	117.8	CH-OP 250	72.9	24.38	78.6	107.9
CH-OT 300	51.2	27.21	70.3	137.4	CH-OP 300	56.2	28.58	71.1	126.5
CH-OT 325	48.9	27.71	68.4	139.9	CH-OP 325	50.1	31.42	69.7	139.0
CH-OT 400	38.5	27.32	53.1	137.9	CH-OP 400	37.7	30.26	50.5	133.9
CH-OT 500	28.7	26.84	38.9	135.5	CH-OP 500	32.4	28.72	41.2	127.1
CH-OT 650	26.4	24.36	32.5	123.0	CH-OP 650	33.3	28.44	41.9	125.8

Table 2 reports the results of proximate and elemental analysis, where we can see that with increasing pyrolysis temperature volatile matter decrease and fixed carbon content increase in the chars testifying an increase in carbonization of the samples with temperature. The increase in carbonization with temperature is however, accompanied with an increase of ash content of the chars and at the most severe conditions (400-650 °C) also with an evident decrease in H element content. The decrease of hydrogen element together with the increase of minerals (ashes) in the most carbonized samples (400-650 °C) is responsible for their decrease in energy properties. Energy densification ratios of chars reach their maximum values at 325 °C. ($ED_{CH-OT\ 325} = 139.0\%$; $ED_{CH-OP\ 325} = 139.9\%$). Char produced at 325 °C show high heating values and ash content ($CH-OT_{ash325} = 8.2\%$ d.b. and $CH-OP_{ash325} = 6.8\%$ d.b.) compatible with their possible use biochar-coal co-fired power plants [9,10].

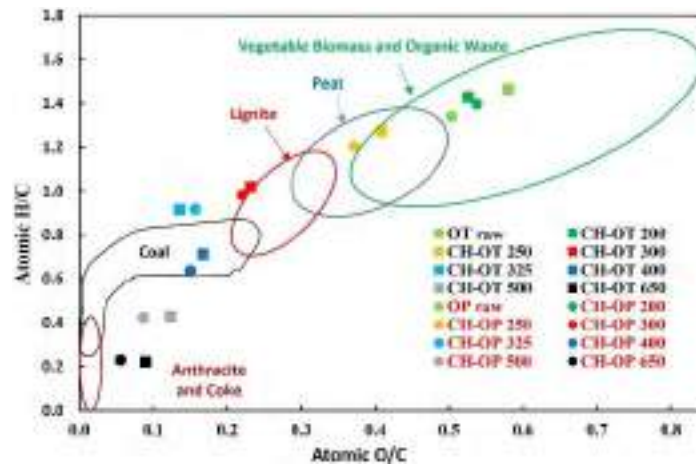
Table 2. Proximate and elemental analysis (d.b.) of OT and OP raw and pyrochar samples.

Sample	VM %	FC %	Ash %	C %	H %	N %	S %	O*
OT raw	80.1	15.5	4.4	49.27	6.06	2.09	0.16	38.02
CH-OT 200	78.4	16.8	4.8	51.61	6.19	1.12	0.19	36.07
CH-OT 250	73.4	21.9	4.7	56.71	6.06	1.48	0.19	30.83
CH-OT 300	65.4	29.8	4.8	66.71	5.71	1.97	0.23	20.59
CH-OT 325	58.0	33.8	8.2	71.16	5.48	2.24	0.11	12.85
CH-OT 400	39.7	49.4	10.9	67.98	4.07	1.78	0.17	15.08
CH-OT 500	28.8	57.5	13.7	70.44	2.54	1.58	0.19	11.53
CH-OT 650	21.9	63.0	15.1	73.07	1.36	1.60	0.22	8.67
OP raw	75.3	21.4	3.3	52.66	5.92	2.67	0.16	35.29
CH-OP 200	75.5	21.9	2.6	52.54	6.16	2.97	0.10	35.59
CH-OP 250	67.4	29.7	3.0	59.97	6.07	1.23	0.08	29.69
CH-OP 300	51.0	44.4	4.6	68.18	5.62	1.49	0.09	19.99
CH-OP 325	49.6	43.7	6.8	71.23	5.49	1.63	0.09	14.80
CH-OP 400	33.7	57.5	8.9	70.87	3.80	2.26	0.11	14.10
CH-OP 500	23.5	65.3	11.2	75.26	2.68	2.06	0.12	8.64
CH-OP 650	21.0	68.3	10.7	79.59	1.54	2.09	0.13	5.91

*calculated by difference $O = 100 - \text{ash} - C - H - N - S$

The van krevelen diagram (figure 2), obtained by plotting the H/C to O/C atomic ratios evidences the increased degree of carbonization of the OT and OP samples with the pyrolysis temperature. OT and OP chars obtained at temperatures equal or higher than 325 °C start behaving like mineral coal and coke.

Figure 2. Van krevelen diagram for OT and OP raw and char samples



3.2. Life Cycle Assessment of the Pyrolysis System

Table 3 shows the life-cycle environmental impacts of the functional unit, for OT and OP. The results point out that when a temperature of 400 °C is used for the pyrolysis process, the best life-cycle environmental performances are obtained for both the examined biomasses. Furthermore, a comparison of OT and OP reveals better performances for the second biomass.

Table 3. Life-cycle environmental impacts of OT and OP for three different temperatures of the pyrolysis process.

Impact category	OT 400	OT 500	OT 650	OP 400	OP 500	OP 650
<i>GWP (kg CO_{2eq})</i>	6.68E+00	6.97E+00	7.77E+00	6.13E+00	6.19E+00	6.27E+00
<i>ODP (kg CFC-11_{eq})</i>	3.17E-04	3.28E-04	3.60E-04	2.91E-04	2.91E-04	2.91E-04
<i>HTc (CTU_h)</i>	2.49E-06	2.59E-06	2.86E-06	2.28E-06	2.30E-06	2.31E-06
<i>HTn-c (CTU_h)</i>	6.52E-07	6.77E-07	7.48E-07	5.98E-07	6.01E-07	6.04E-07
<i>PM (kg PM2.5_{eq})</i>	3.46E-03	3.61E-03	4.02E-03	3.18E-03	3.21E-03	3.24E-03
<i>IRh (kBq U235_{eq})</i>	1.35E+00	1.41E+00	1.56E+00	1.24E+00	1.25E+00	1.26E+00
<i>IRe (CTU_e)</i>	3.49E-06	3.63E-06	4.03E-06	3.20E-06	3.22E-06	3.25E-06
<i>POF (kg NMVOC_{eq})</i>	1.71E-02	1.78E-02	1.98E-02	1.57E-02	1.58E-02	1.60E-02
<i>Ac (molc H_{+eq})</i>	6.38E-02	6.66E-02	7.43E-02	5.85E-02	5.92E-02	6.00E-02
<i>TE (molc N_{eq})</i>	1.84E-01	1.92E-01	2.15E-01	1.69E-01	1.71E-01	1.73E-01
<i>FE (kg P_{eq})</i>	3.13E-03	3.26E-03	3.61E-03	2.87E-03	2.89E-03	2.92E-03
<i>ME (kg N_{eq})</i>	6.79E-03	7.08E-03	7.88E-03	6.23E-03	6.29E-03	6.36E-03
<i>FET (CTU_e)</i>	1.46E+02	1.52E+02	1.69E+02	1.34E+02	1.35E+02	1.37E+02
<i>LU (kg C_{deficit})</i>	1.37E+01	1.43E+01	1.60E+01	1.26E+01	1.27E+01	1.29E+01
<i>RD (kg Sb_{eq})</i>	2.71E-04	2.81E-04	3.11E-04	2.49E-04	2.50E-04	2.51E-04

5. Conclusions

This study report the main features and preliminary experimental results of a novel fixed-bed lab-scale pyrolysis reactor, demonstrating its effectiveness and reliability for waste biomass pyrolysis test.

The system allows to produce and recover bio-char from biomass and bio-oils (tars) with the use of two cold traps. In this work preliminary results for the production of solid pyrolysis residue from two types of waste biomass are reported and their mass yields and energy properties reported. Recovery and characterization of pyrolysis bio-oils will be reported in a future study. The pyrolysis experiments carried out on two typical Sicilian regional waste biomass: olive tree trimmings (OT) and olive pulp (OP) demonstrate that it is possible to produce high energy dense solid biofuels at relatively low temperature in pyrolysis regime. Both OT and OP chars show best energy properties when reacted at 325 °C for 0.5 h of residence time. OT and OP chars produced at 325 °C show HHV of 27.7 and 31.4 MJ/kg and energy densification ratios of approximately 139 and 140% respectively, thus showing energy properties higher than those of the most common mineral coals used in power plants[10,11].

The Life cycle assessment study of the lab-scale fixed bed pyrolysis set-up presented in this study highlights that, for each examined biomass, 400 °C is the temperature that allows for obtaining the lower environmental impacts. Focusing on the comparison of the two biomasses, the best environmental performances are observed for OP.

The results of the LCA study are a “knowledge basis” to assess the real advantages arising from the bio-char production from waste biomasses and to identify eco-design strategies for improving the environmental performances of the pyrolysis process, in particular for the transition from lab-scale to pilot scale.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the Minister of Education, University and Research (MIUR) for financial support within the framework of PRIN 2017 “BIO_CHEAPER - BIOmasses Circular Holistic Economy Approach to EnER-gy equipments.

References

1. European Commision A policy framework for climate and energy in the period. *Communication From the Commission To the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions* **2014**, 18.
2. Prins, M.J.; Ptasiński, K.J.; Janssen, F.J.J.G. Torrefaction of wood Part 1. Weight loss kinetics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2006**, 77, 28–34.
3. Prins, M.J.; Ptasiński, K.J.; Janssen, F.J.J.G. More efficient biomass gasification via torrefaction. *Energy* **2006**, 31, 3458–3470.
4. You, S.; Ok, Y.S.; Chen, S.S.; Tsang, D.C.W.; Kwon, E.E.; Lee, J.; Wang, C.H. A critical review on sustainable biochar system through gasification: Energy and environmental applications. *Bioresource Technology* **2017**, 246, 242–253.
5. Van Der Stelt, M.J.C.; Gerhauser, H.; Kiel, J.H.A.; Ptasiński, K.J. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. *Biomass and Bioenergy* **2011**, 35, 3748–3762.

6. Cousins, A.; Zhuo, Y.; George, A.; Paterson, N.; Dugwell, D.R.; Kandiyoti, R. Development of a bench-scale high-pressure fluidized bed reactor and its sequential modification for studying diverse aspects of pyrolysis and gasification of coal and biomass. *Energy & Fuels* **2008**, *22*, 2491–2503.
7. Dabai, F.; Paterson, N.; Millan, M.; Fennell, P.; Kandiyoti, R. Tar Formation and Destruction in a Fixed Bed Reactor Simulating Downdraft Gasification: Effect of Reaction Conditions on Tar Cracking Products. *Energy & Fuels* **2014**, *28*, 1970–1982.
8. Luz, C.; Cordiner, S.; Manni, A.; Mulone, V. Biomass fast pyrolysis in a shaftless screw reactor: A 1-D numerical model. *Energy* **2018**, *157*, 792–805.
9. Gao, L.; Volpe, M.; Lucian, M.; Fiori, L.; Goldfarb, J.L. Does Hydrothermal Carbonization as a Biomass Pretreatment Reduce Fuel Segregation of Coal-Biomass Blends During Oxidation? *Energy Conversion and Management* **2018**, *IN PRESS*.
10. Raveendran, K.; Ganesh, A.; Khilart, K.C. Influence of mineral matter pyrolysis characteristics on biomass. *Fuel* **1995**, *74*, 1812–1822.
11. Qi, M.; Luo, H.; Wei, P.; Fu, Z. Estimation of low calorific value of blended coals based on support vector regression and sensitivity analysis in coal-fired power plants. *Fuel* **2019**, *236*, 1400–1407.

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Analysis of mass and energy flows from industrial activity: a prototype plant in S. Apollinare (PG) for oil seeds extraction

Alessandro Petrozzi ^{1,*}, Ramoon Temporim ¹, Gianluca Cavalaglio ², Valentina Coccia ²
Franco Cotana ²

¹ CIRIAF, Via G. Duranti, 67 - 06125 Perugia

² Dipartimento di Ingegneria, Via G. Duranti, 93 - 06125 Perugia

* Alessandro Petrozzi. E-Mail: petrozzi@crbnet.it

Abstract: The investigation was carried out in a prototype oil extraction plant located in S. Apollinare Fortress (Italy), designed by the CRB/CIRIAF. This installation consists of the following process: seed weight-storage, transportation, sifting, milling, filtering, oil storage, and heat-power cogeneration. The experiments were conducted between May and June, 2019. About 49.21 tons DB of cardoon seeds (*Cynara cardunculus*) were processed. The seeds were chosen as a feedstock due to their sustainability characteristics. It is a high-efficiency energy crop that can be grown on marginal lands without significant investments in maintenance because it thrives in areas with low edaphoclimatic characteristics and without an irrigation system. Before processing was started, several samples of raw material were analyzed in terms of moisture, oil content, impurity, density, and lower heating value (LHV). In this study, each processing stage was monitored. The input-output flows were measured in terms of weight and energy consumption. Its collected data were used to perform the mass-energy balance and estimate the efficiency of processes. In this study, 8,505.48 kg of filtered oil was obtained from 49.21 tons DB of raw material. Considering as boundaries only the extraction plant, the efficiency of the extraction process was 84.42% concerning the oil content in the seeds. For the same period, the plant required a total of 4,877 kWh of electric energy from the grid for its operation. 89,201 kWh were obtained from oil and 186,628 kWh from oilcake. Approximately 5.5% of the energy produced by oil extraction was virtually used in the process.

Keywords: cardoon; *Cynara cardunculus*; vegetable oil; oilcake; energy balance; mass balance; oil extraction.

1. Introduction

In the current scenario of population growth, declining biodiversity and increasing climate change, the importance of studying and implementing the use of alternative energy sources with a high level of sustainability has grown. In this circumstance, bioenergy from energy crops has gained attention, and great emphasis has been placed on the use of biomass as an alternative source for energy production.

However, with the growing use of arable land for energy crop production, concerns began to emerge. Competition in the use of these lands for energy production, competing with the spaces used for the production of human food, animal food and fibre production [1], could reduce the supply of food and raise their prices. [2].

Regarding that, the energy production from non-food crops and residual biomass emerges as an interesting option to save resources and protect the environment, becoming one of the largest fields of research for the production of biofuels and biochemicals [3].

In this respect, stands the cultivation of *Cynara cardunculus* due to its interesting sustainability characteristics, confirmed by several studies in the last 30 years. In fact, Gominho et al. [4] confirm that this species represents a productive crop capable of growing in Mediterranean regions with strict edaphoclimatic conditions [5]. In addition, the development cycle of *Cynara cardunculus* in other climate conditions has been described by various authors [6, 7, 8, 9].

Through a low level of management, *Cynara cardunculus* performs as a hardy crop, presenting characteristics such as perennial life form, annual growing cycle, vigorous regrowth, bee-attractive flowers, and adaptation to drought stress [10, 11]. That makes this plant an excellent candidate to be grown as a perennial field crop for multi-purposes uses [4].

Different works address the use of *Cynara cardunculus* biomass for several purposes, such as the use of solid biofuel and liquid [12, 13, 14], biogas, gasification, pyrolysis (bio-oil) [15], bioethanol, and bio-plasticizers [3].

Given this background, the goal of this study was investigating the oil extraction from *Cynara cardunculus* seeds through a prototype plant of oil extraction. Therefore, this work presents an overview of the chain of processes used for oil extraction, starting from the receipt of the seeds until the stage of obtaining oil. The layout of the extraction prototype and its analysis of mass-energy flows are presented. Additionally, the yields are presented and analyzed in order to measure the effectiveness of the method used. Finally, the progression prospects of this work and the possible uses of oil as a raw material for other products are described.

The prototype plant is located in the peripheral land of Umbria (Central Region of Italy). All the experimental structure was dimensioned by the CRB/CIRIAF (Biomass Research Center / Interuniversity Research Center on Pollution and the Environment "Mauro Felli") during the implementation of the FACEB research project, financially supported by the Italian Ministry of Agriculture. The structure is located in a historic building location, presenting a high level of sustainability and architectural integration of a renewable energy production system and preservation of historical patrimony.

2. Materials and Methods

2.1. Description of the raw material (*Cynara cardunculus* L.)

The raw material used was the cardoon seeds (*Cynara cardunculus* seeds) due to its sustainable characteristics. This plant is a high-efficiency energy crop that can be grown on marginal lands and polluted soils, without significant investments in agricultural maintenance [4, 16].

This specie develops in areas considered with low edaphoclimatic characteristics and absence of irrigation. These characteristics make this crop high-efficient in terms of energy demand and reduction of pollutant emissions.

The cardoon seeds were supplied by Novamont S.p.A. through an agreement with the CIRIAF to study the optimization of the oil seeds extraction process in the prototype plant. This raw material was grown and harvested in marginal lands located in Porto Torres, Sardinia, Italy.

The crop management was carried out employing as minimum as possible chemical fertilizers, favouring the use of compost materials to nurture the crop. The cultivation was carried out without using any irrigation method and defensives application. The adoption of crops with a fertilizing reduction, absence of irrigation, and defensives aimed to reduce to a minimum the burden of environmental impacts in the agricultural production stage.

The company supplied 51.7 tons of raw material pre-selected with the characteristics reported in the following Table 1.

The harvested material was analyzed Biomass Research Center's laboratories of the University of Perugia.

Table 1. Characterization of the raw material.

Amount	50.42 tons
Moisture	2.39 %
Impurities	7 %
Oil content (seeds)	20.64 %

2.2. Layout S. Apollinaire's oil extraction plant

The Oil Extraction Plant prototype is totally integrated into the S. Apollinare Fortress, located in Marsciano, Perugia, Italy. The fortress was restored according to the energy efficiency and sustainability criteria in order to reach the circular economy proposals.

Therefore, the energy requirements are supplied by a renewable energy resource as the biomass, through the combustion of the vegetable oil produced in the local region.

The fortress is equipped with a facility composed of the necessary machinery to carry out the oil extraction. It is composed of a complete productive chain, starting from the upload and storage of the raw material, to the oil extraction and storage (two tanks of 50 m³ each), and the final combustion in the CHP combined heat and power cogeneration engine (100 kWe, 135 kWt).

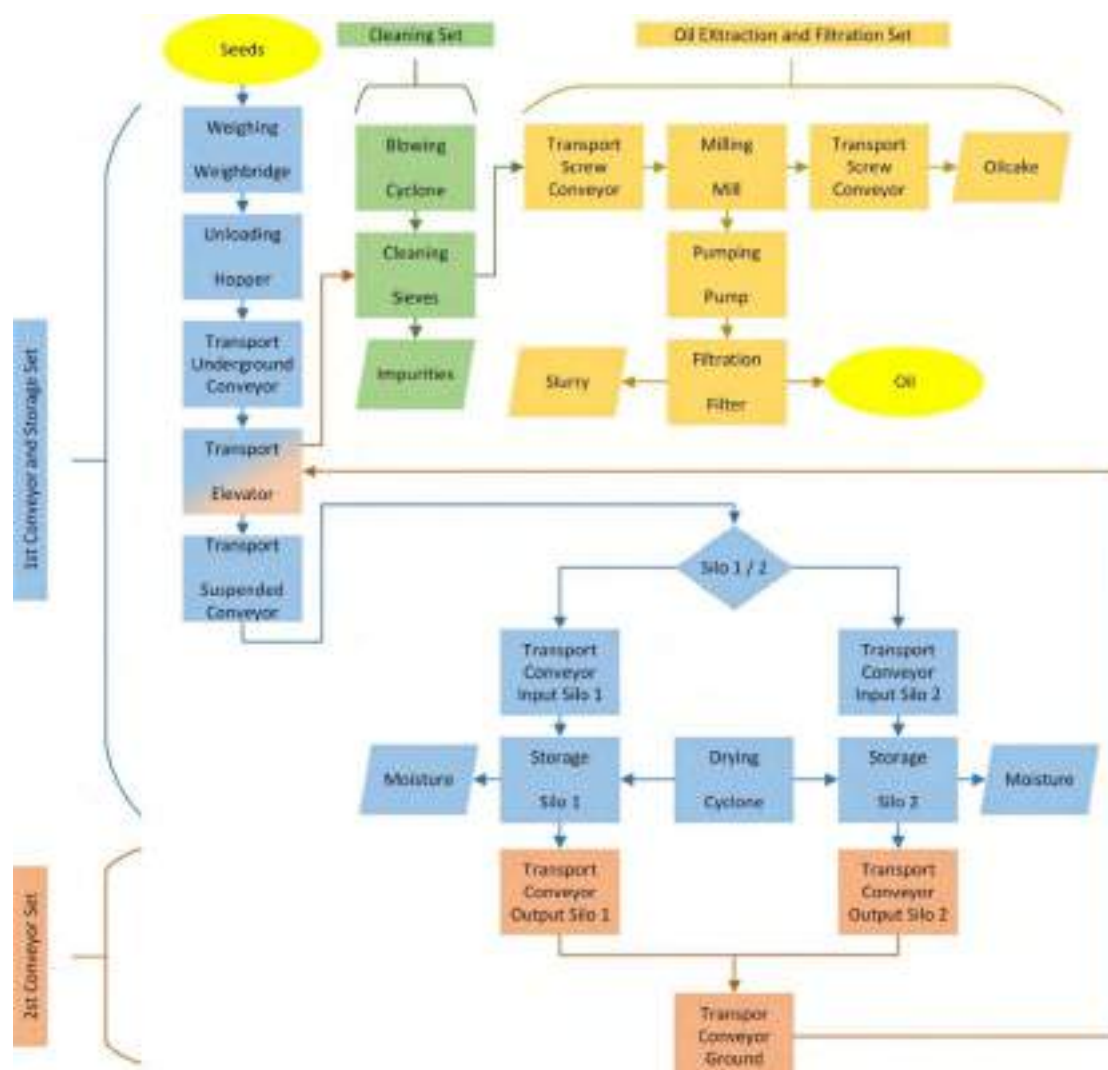
Some pictures of the plant are reported in the following Figure 1.

Figure 1. The seed storage, transportation, sifting section (left); sieve (center); the milling machine (right).



As shown in Figure 1, while running in a continuous pathway, the machines and components of the plant are organized in several steps, in order of the process chain, schematically represented according to the following flowchart in Figure 2.

Figure 2. Process Flowchart.



2.3. Plant Operations

In the raw material storage stage, the seeds arrive by truck that is weighed in the weighbridge before unloading. The seeds are unloaded in a hopper with 2 m³ capacity and loaded by a belt and elevator transport system to the silos with a total capacity of 180 m³. During storage, the grains undergo a drying process through using of forced air passage through a fluidized bed.

Following, in the cleaning stage, the seeds are extracted from the silos by the belt and elevator system to the cleaning process through sieves and a fluidized bed. The system consists of 3 sieves with the following features, a coarse sieve mesh size 7-8 mm, a fluidized bed to remove lightest impurities such as bark and leaves through a blowing process, and a final sieve mesh size 3 mm. The final product obtained contains a maximum of 1% of impurities, and the impurities are transported by a screw conveyor to a container.

Then, in the extraction stage, the sifted seeds are transported through a screw conveyor to the squeezing screw mill, where a continuous process extracts the oil. This milling system works with the compression of the seeds between an internal chamber, forcing by a squeezing screw, rotating internally on its longitudinal axis. The raw oil (rich in suspended solids) flows out through some apertures in the cylindrical chamber being stored temporarily in a container below the mill. The oilcake is tangentially expelled at the cylinder extremity and transported through a screw conveyor into a container.

The raw oil is pumped through a set of filters, sorting out the rich-oilcake and oil pumped to the storage tanks.

All the necessary power required for the machinery is supplied by a set of electric engines, totalizing fourteen engines, thirteen engines up to 3kW, and one engine of 22 kW used in the milling process.

At the end of the chain, is comprised a trigeneration engine enables to produce 100 kW of electrical energy, 135 kW of heat (60 kW from the exhausted gases, and 75 kWt from the cooling system) with an hourly consumption of 25 L.

3. Results

3.1. Mass Flows

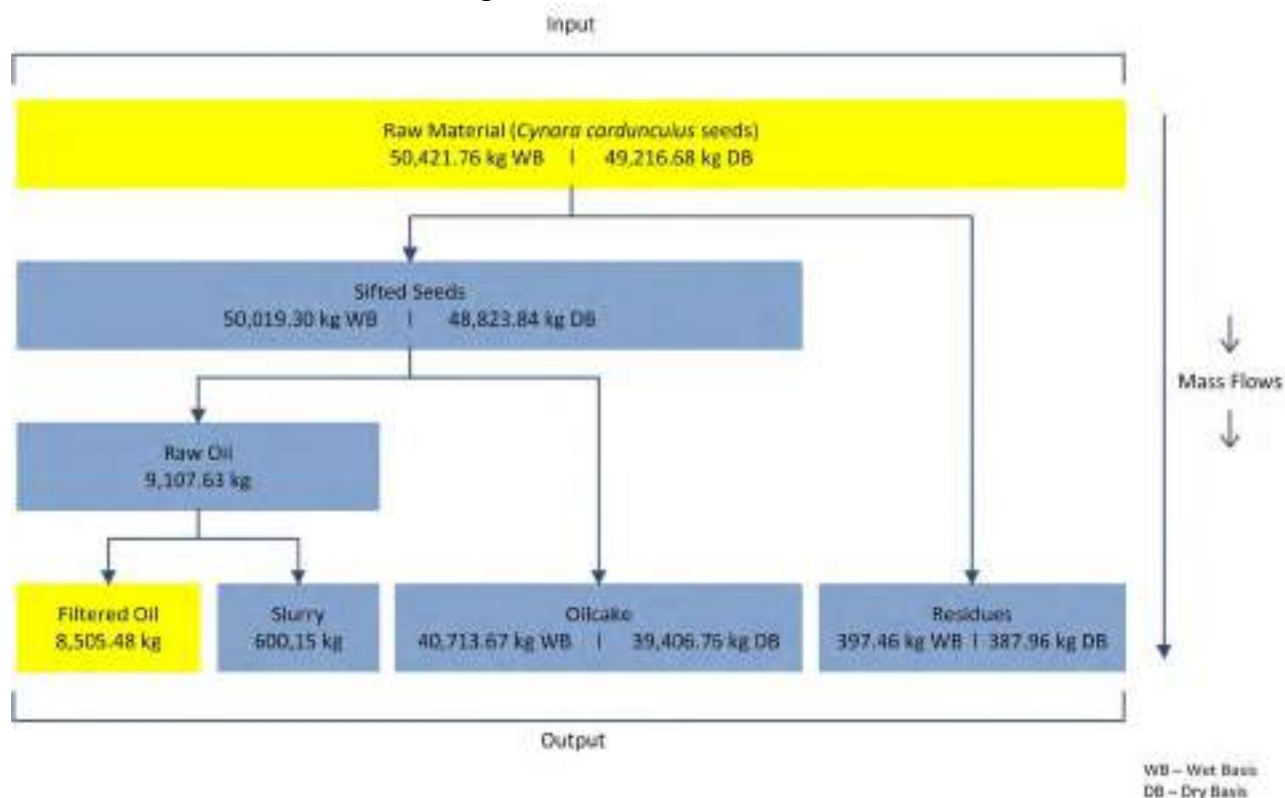
The experiments were conducted from May 2nd to June 15th, and during this period were totalized 282.5 hours operating time, according to Table 2.

Table 2. Operating Timetable.

Stage/Set	1 st Conveyor and Storage	2 nd Conveyor	Cleaning	Oil Extraction	Filtration
Total (h)	18.8	18.8	141.3	282.5	18.5
Total worked time (days)	0.8	0.8	5.9	11.8	0.8
Total (days)	45	45	45	45	45
Days worked (days)	1	28	28	28	28
Days unworked (days)	44	17	17	17	17

In this period, at the upstream of chain, 49.21 tons of raw material was supplied by Novamont S.p.A. and processed. At the downstream chain, 8,505.48 kg of filtered oil, and 39,410.83 kg of oilcake were obtained according to Figure 3.

Figure 3 – Mass Balance Chart



During all campaign, several samples were taken at all stages of the process chain and were analyzed in the University of Perugia, Biomass Research Center's laboratories. Samples were taken for the raw material, sifted residues, sifted raw material, oil, and oilcake. All these samples were analyzed in terms of moisture and oil content. The oil and oilcake, the products of interest, were also characterized in terms of Low Heat Value (LHV) to assess the energy balance of the process, as shown in the Table 3.

Table 3. Characterization of the samples.

Sample	Seeds	Residues	Oil	Oilcake
Moisture (%)	2.39	2.39	-	3.21
Oil content (%)	20.64	-	100	5.11
LHV (kWh/kg)	-	-	10.50	4.70

As seen in Table 3, concerning the water content in the sifted raw material, and residues presented a moisture average of 2.39%, as seen for the raw material in Table 1. The oilcake presented 3.21% of moisture content.

In the cleaning stage, all the residues were weighted. About 387,96 kg DB of residues were removed from the raw material before the milling process.

The mass flow in the upstream was set to 357 kg per hour, getting a downstream flow of 144 kg per hour of oilcake and 32 kg per hour of oil.

Regarding the analysis of seeds, it presented an oil content of 20.64%, and the oilcake presented 5.11% of oil.

3.2. Energy Flows

Concerning the Low Heat Value, as detailed in Table 3, the analyzed samples of oil and oilcake presented, respectively, 10.50 kWh/kg and 4.70 kWh/kg.

The electrical energy demand was measured during all the campaigning, as reported in Table 4.

Table 4. Energy Demands

Stage/Set	Equipment (engine)	Engine power (kW)	Total power (kW)	Total operating (h)	Energy demand (kWh)	Energy demand (%)
1 st Conveyor and Storage	belts (underground)	3	12	18.83	226	4.63 %
	elevator (up)	3				
	belts	3				
	belts (input silos)	3				
2 nd Conveyor	belts (output silos)	3	9	18.83	169.50	3.48 %
	belts (ground)	3				
	elevator	3				
Cleaning	sieve	1.50	2.25	141.25	317.81	6.52 %
	cyclone	0.75				
Oil Extraction	screw input (seeds)	1.10	14.70	282.50	4152.75	85.16 %
	mill	11				
	screw output	1.50				
	pump output	1.10				
Filtration	pump filter	0.75	0.75	14	10.50	0.21 %
Total	-	-	-	-	4876.56	100 %

All engines up to 3 kW operated at the maximum available power, and the motor dedicated to the mill were configured to operate at half of its power, 11 kW. The power configured for the mill allowed it to operate with a mass flow of 177 kg per hour. With this configuration, the mill operated at a maximum temperature of 101°C, the ideal temperature for extracting cardoon oil, as proposed by Cavalaglio et al. [14].

For the whole period of operation about 4,877 kWh of electrical energy was consumed by the engines. An 8.1% of this total was demanded by the transport system composed of the belts and elevator conveyors. The cleaning process, composed by the sieve system, was responsible for 6.5% of the electrical energy consumed. The highest percentage of consumption was demanded by the

extraction process of the oil composed by the mill and the filter pump. This process absorbed 85.4% of the energy consumed by the entire plant.

3.3. Yields

After monitoring the processes for obtaining the products of interest, filtered oil and oilcake from cardoon seeds, calculations were made to assess the processes in terms of yields and efficiency, as shown in Table 5.

Table 5. Yields and Efficiency.

		Wet Basis	Dry Basis
Yield	Filtered oil / Raw material	16.87%	17.28%
	Filtered oil / Sifted seeds	17.00 %	17.42%
	Raw oil / Sifted seeds	18.21%	18.65%
Efficiency	Raw oil / Oil content	88.23%	90.39%
	Filtered oil / Oil content	82.40%	84.42%

Considering the wet basis, the yield of oil from raw material and sifted seeds were respectively, 16.87% and 17%. Concerning the dry basis, the yield of oil from the raw material and sifted seeds were respectively, 17.28%, and the oil yield from the sifted seeds was 17.42%.

About the mass losses, the calculations demonstrate that 316.8 kg DB was lost during the process, corresponding about 0.64 % regarding the raw material DB.

During the experiment, 8,505.48 kg of filtered oil was obtained from the 10,075.37 kg of oil contained in the seeds. Therefore, the efficiency of the process was 84.42%.

From the extracted oil, 89,201.60 kWh of energy was obtained, considering the LHV of 10.5 kWh/kg. About the oilcake, 186,628.03 kWh was obtained, considering the LHV of 4.7 kWh/kg.

Since the demanded energy of the plant was 4,877 kWh, the final net energy obtained with oil was about 84,325.039 kWh. Virtually, about 5,5% of the energy content in the oil was used to maintain the operations of the plant.

In this case, the energy consumption rate per kg of seeds and oil produced were 0.1 kWh/kg of seeds and 0.57 kWh/kg of oil, respectively. Moreover, the rate of energy production per kWh of electricity consumed was 18.29 kWh/kWh.

4. Conclusions

This work presents an overview of the processes for extracting cardoon oil from the extraction plant located at the S. Apollinare Fortress in Marciano. The work launched a view on the process chain necessary for obtaining oil that can be used in a variety of applications cited bellow in the perspectives of the project. The chain processes were monitored to analyze the efficiency of the process and to carry out the analysis of the mass and energy balances.

Regard the coproduct obtained, the oilcake will be analyzed like a product used for animal feed, given its nutritional characteristics, as suggested by Curt et al [17].

4.1. *Perspectives of the project*

The future perspective will be using the data obtained during the experiment to develop the Life Cycle Assessment in order to understand the environmental impacts caused by this activity and to understand the best application of oil in terms of the impacts related to its final application. For this purpose, the boundaries of the analyzed system will be expanded upstream and downstream of the oil extraction plant.

Preliminarily, the frontiers of analysis will be expanded upstream of the system, including the processes of agricultural cultivation and their respective contribution to carbon sequestration during the plant development of the cardoon, and the potential to reduce virtually the amount of CO₂ emitted.

In a second step, it is intended to extend the boundaries of the system downstream of the extraction plant, considering some perspectives for the use of oil. It will be considered and analyzed the use of oil as a raw material for three different final products. In the first case, the use of oil for biodiesel production of through the transesterification process. As a second possibility, the use of oil for bioplastic production will be viewed. And finally, the use for energy production employing the cogeneration engine. Always using the LCA technique, all possible perspectives will be analyzed, including the combination of these, aiming to find the most sustainable use of cardoon oil.

References

1. Bureau, J.C.; Swinnen, J. EU Policies and Global Food Security. LICOS Discussion Paper, No. 392, Katholieke Universiteit Leuven, LICOS Centre for Institutions and Economic Performance, Leuven, 2017, 16, 106–115.
2. McKendry, P. Energy Production from Biomass (part 1): Overview of Biomass. *Bioresource Technology* **2002**, 83, 37–46.
3. Turco, R.; Tesser, M.; Elena, C.; Massimo, F.; Lucia, O.; Salvatore, M.; Mario, M.; Gabriella, S.; Martino, S. Cynara cardunculus Biomass Recovery: An Eco-Sustainable, Nonedible Resource of Vegetable Oil for the Production of Poly(lactic acid) Bioplasticizers. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2019**, 7 (4), 4069–4077.
4. Gominho, J.; Curt, M.D.; Lourencq, A.; Fernández, J.; Pereira, H. Cynara cardunculus L. as a Biomass and Multi-Purpose Crop: A Review of 30 Years of Research. *Biomass Bioenergy* **2018**, 109, 257–275.
5. Ottaiano L.; Di Mola, I.; Impagliazzo, A.; Cozzolino, E.; Masucci, F.; Mori, M.; Fagnano, M. Yields and quality of biomasses and grain in Cynara cardunculus L. grown in southern Italy, as affected by genotype and environmental conditions. Department of Agricultural Sciences, University of Naples Federico II, Portici (NA); Council for Agricultural Research and Economics, Research Center for Cereals and Industrial Crops, Caserta, Italy

6. Archontoulis, S.V.; Struik, P.C.; Vos, J.; Danalatos, N.G. Phenological growth stages of *Cynara cardunculus*: codification and description according to the BBCH scale, *Annals of Applied Biology* **156**, 2010, 253–270.
7. Bolohan, C.; Marin, D.I.; Mihalache, M.; Ilie L.; Oprea, C. Research on *Cynara cardunculus* L. Species under the conditions of southeastern romania area. *Agronomy LVI* **2013**, 429–432.
8. Fernández, J.; Curt, M.D.M.D.; Aguado, P.L.P.L.P.L. Industrial applications of *Cynara cardunculus* L. for energy and other uses. *Industrial Crops and Products* **2006**, 222–229.
9. Raccuia, S.A.; Melilli M.G. Biomass and grain oil yields in *Cynara cardunculus* L. genotypes grown in a Mediterranean environment. *Field Crops Research* **2007**, 187–197.
10. Angelini, L.G.; Ceccarini, L.; Di Nasso, N.N.; Bonari, E. Long-term evaluation of biomass production and quality of two cardoon (*Cynara cardunculus* L.) cultivars for energy use. *Biomass Bioenergy* **2009**, 810–816.
11. Fernández, J.; Hidalgo, M.; Del Mont, J.P.; Curt, M.D. *Cynara cardunculus* L. as a perennial crop for non-irrigated lands: yields and applications. *Acta Horticulturae ISHS Acta Horticulturae 681: IV International Congress on Artichoke*. 2005, 109–116.
12. Gil, M.; Arauzo, I.; Teruel, E.; Bartolomé, C. Milling and handling *Cynara cardunculus* L. for use as solid biofuel: experimental tests. *Biomass and Bioenergy* **2012**, 145–156.
13. Danalatos, N.; George, T. Production of Solid Bio-fuel from *Cynara Cardunculus* (Wild Artichoke) Cultivation. Available online: <https://patents.google.com/patent/US20100083569A1/en> (accessed on 23 March 2020).
14. Cavalaglio, G.; Petrozzi, A.; Coccia, V.; D’Antonio S.; Cotana, S. Mass and energy flows of cardoon oil in a prototype system for seeds milling and vegetable oil treatment and cogeneration. *ATI 2015 - 70th Conference of the ATI Engineering Association, Italy*, 2015.
15. Coulson, M.; Bridgewater, A.V. Fast Pyrolysis of annually harvested crops for bioenergy applications, *Proceedings of the 2nd World Conference on Biomass*, Aston University, United Kingdom, 2004, 1098. Aston Triangle, United Kingdom Birmingham, 2004.
16. Fagnano, M.; Boccia, L.; Pindozi, S.; Infascelli, R.; Faugno, S. Aree Potenzialmente Convertibili a Colture Energetiche: Caso Studio della Regione Campania, *Proceedings of XLI Convegno Società Italiana di Agronomia; Società Italiana di Agronomia: Bari, Italia*, 2012, pp 464–466.
17. Curt, M.D.; Sánchez, G.; Fernández, J. The potential of *Cynara cardunculus* L. for seed oil production in a perennial cultivation system. *Biomass and Bioenergy* **23** **2002**, 33-46.

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Circular economy and integrated supply chains for exploitation of the waste biomass coffee silverskin to valuable antioxidant polyphenols

Serena Ciorba, Domenico Licursi, Anna Maria Raspolli Galletti and Claudia Antonetti*

Department of Chemistry and Industrial Chemistry, University of Pisa, Via G. Moruzzi 13, 56124, Pisa, Italy.

* Author to whom correspondence should be addressed. E-Mail: claudia.antonetti@unipi.it

Abstract: Coffee is one of the largest consumed drinks all over the world generating, every year, a very significant amount of wastes during the beans processing. Among these by-products, coffee silverskin is a very interesting waste product deriving from the roasting process. Today, it has been estimated that 0.8 tons of coffee silverskin are produced on 100 tons of final coffee. Up to now, these waste residues have no specific use, being mostly discharged in landfill or burned. On the other hand, in recent years, coffee silverskin has attracted great attention as promising source of bioactive compounds, including polyphenols and caffeine. However, in order to valorize these valuable components, they should be isolated from the starting matrix through suitable processes and, in this regard, recently, several extraction methods with different complexity, cost and yield have been applied. Among them, microwave-assisted extraction results particularly efficient, nowadays garnered increasing interest in various fields. On this basis, the aim of the present research is the investigation and the optimization of the solid-liquid extraction of valuable antioxidant polyphenols from coffee silverskin, under microwave irradiation. The influence of the main reaction parameters, such as temperature, extraction time and composition of the solvent, consisting of a binary mixture of water/ethanol, has been assessed, also employing statistical modeling. The achieved polyphenols yields are higher than those reported in the literature, thus leading to an important step forward, in the perspective of improving this waste recycling in a circular economy perspective.

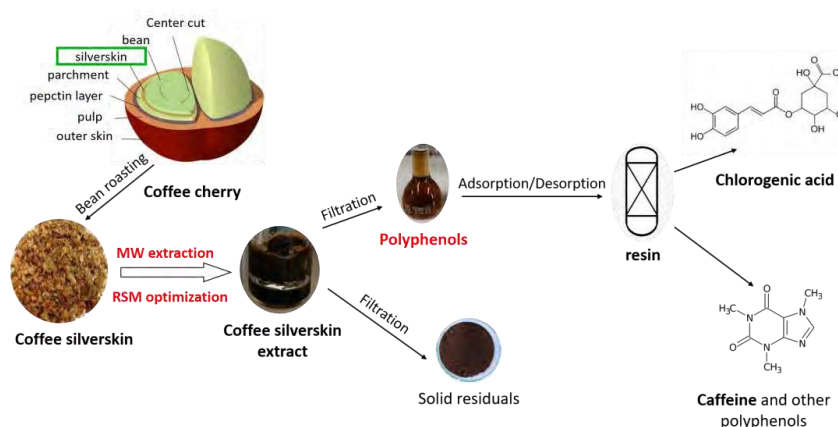
Keywords: waste biomass, coffee silverskin, solid-liquid extraction, polyphenols, caffeine, 5-O-caffeoylquinic acid, antioxidant activity, microwaves, recycling, circular economy.

1. Introduction

Coffee is one of the most consumed drinks all over the world after water and the most commercialized product, secondly to only petroleum. According to the International Coffee Organization, Italians consume an average of 5.9 kg of coffee per capita per year and the countries of northern Europe have an even higher consumption of about 12 kg [1]. Annual world coffee exports amount to 8-10 million tons and represent a fundamental economical income for many tropical and subtropical countries. However, the processing of coffee generates massive amounts of by-products, such as husks, coffee silverskin (CS) and spent coffee, which are generally disposed as waste materials. In particular, husk is the outer coating of the coffee cherry and the main by-product of the agro-industry, while CS, which is a thin tegument that covers the outer layer of the green coffee bean, is removed during the roasting process, and, lastly, spent coffee grounds remain as solid residue after coffee brewing. For every 100 tons of final product, 200 tons of husks, 60 tons of spent coffee and 0.8 tons of CS are produced [2-3]. The large quantities of those residuals are a major problem for the manufacturers of this industrial area, both for disposal costs and for environmental issues. Nevertheless, such by-products have an interesting bulk chemical composition, being rich in nutritional elements and bioactive components, which could be valorized for new value-added applications. In addition, the European waste management policy is aimed to minimize the production of wastage or to re-use it, rather than landfill disposal [4]. Moreover, the new concepts of circular economy and biorefinery encourage the valorization of each biomass component, developing more sustainable approaches. Among all the possible coffee by-products, CS is a relatively dry feedstock due to its low moisture content (5-9 wt%) and it is generally used for the production of bioenergy, compost and organic fertilizers [5]. However, such an approach is limiting and does not fully exploit the components of this biomass. Taking into account that the exact chemical composition of CS depends on the coffee species, the geographical origins and the roasting process of the starting beans, its main components are dietary fibers about 56-65 wt% (including lignin (10-20 wt%) and carbohydrates (cellulose: 10-23 wt% and hemicellulose: 10-17 wt%)), proteins around 16-20 wt%, fats in the range 1-3 wt% and ash between 7-10 wt% [6-8]. In addition, CS contains antioxidant compounds, such as caffeine about 0.8-3 wt%, caffeoylquinic acids up to 6 wt%, melanoidins around 10-23 wt% originating as a consequence of the coffee roasting and vitamin E about 0.4 wt% [9]. Exploiting the nutritional and chemical composition, CS emerges as a highly interesting product to be used in nutraceutical, cosmetic and pharmaceutical industries [9]. Recent researches have demonstrated the anti-aging skin activity of CS extracts, particularly promising for cosmetic applications [9]. Tests *in vitro* have shown an inhibitory effect of hyaluronidase, which is responsible for hyaluronic acid degradation [9]. This last process is detrimental for human skin, which shows tendency to become dry and wrinkled, whereas CS-based creams improve skin hydration and firmness. In another investigation, it has been observed that the roundworm nematodes *C. elegans*, under short-wavelength irradiation (UV-C), increase longevity, when treated with CS extract [10]. In addition, nanostructured lipid carriers, associated with caffeine extracted from CS, can penetrate the skin barrier and act as anti-cellulite agents. CS extracts are also effective antimicrobial agents against pathogenic bacteria (*Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Escherichia coli* and *Klebsiella pneumoniae*) [9]. Moreover, CS extract inhibits the

formation of advanced glycation products, a process that plays an important role in the development of type 2 diabetes [11]. The biological activities of the CS extracts are mainly ascribed to the contribute of the phenolic components, in particular caffeoylquinic acids, known as chlorogenic acids, and caffeine [12]. In this regard, many studies on the extraction and characterization of phenolic compounds of CS source have been carried out on laboratory-scale [13-16]. However, pilot production systems have not been developed yet, essentially due to the difficulties of obtaining a profitable extraction process from CS, achieving highly concentrated products. Conventional methods, based on solid-liquid extraction, require long extraction times, up to 3h [13] or even 18h [17], and high amounts of solvents, with CS/solvent ratios between 1/20 and 1/50 g/mL, adopting temperatures in the range 65-80°C, which make these procedures significantly energy-demanding. Other methods, implying harsher conditions, have been applied for CS, such as subcritical water extraction at 180-210°C for 10 minutes [18] and hydrothermal pre-treatment at 120°C for 20 minutes [13]. Recently, the research towards new eco-friendly, energy-efficient and effective techniques, is increasing, in order to improve the quality of the extract and reduce time and volume of solvents. In this work, the microwave (MW)-assisted extraction of polyphenols has been proposed, where the main reaction parameters, temperature, reaction time and solvent composition, have been optimized by Response Surface Methodology (RSM). MW technology has already been applied successfully to the extraction of bioactive compounds and the production of important platform chemicals from various food and lignocellulosic matrices [19-21]. RSM has been used for improving and optimizing various processes, including biomass treatments [22-25]. It uses a model equation, considering different variables at one time, fits the experimental data and processes the optimal response of the system with a limited number of experiments. Moreover, preliminary and ongoing tests have shown that the CS extracts can be treated by ion-exchange resins in order to concentrate and separate chlorogenic acids from caffeine and obtain two different fractions with specific applications, one rich in caffeine and the other one in chlorogenic acids. Indeed, recently, absorption and ion-exchange processes have been widely applied for the recovery and purification of phenolic compounds from natural extracts, being techniques that can be easily realized with low-cost and low-environmental impact systems [26-27]. The smart proposed approach, outlined in Figure 1, enables us to achieve a higher concentration of total polyphenols than the CS extracts obtained with traditional methods, opening the way towards a more sustainable and economic exploitation of CS waste biomass.

Figure 1. Flow-chart for the production of coffee silverskin extracts.



2. Materials and Methods

2.1. Materials

Coffee silverskin was provided by Grillo Pods Service s.r.l. (Leghorn, Italy) and used as received for the polyphenols extraction. Caffeine (99.5% purity), 5-O-caffeoylquinic acid (purity 95.0%), gallic acid (purity 99.0%), acetonitrile for HPLC and water for HPLC were purchased by Sigma Aldrich. Folin-Ciocalteu reagent was bought by Titolchimica. Anhydrous ethanol (99.9%), sodium carbonate (99.5%) and formic acid (99.0%) were acquired by Carlo Erba. All the solvents and chemicals were used as received.

2.2. Extraction procedure

Polyphenols extraction was carried out in the microwave reactor CEM Discover S-class System (Max Power = 300 W, 35 ml pyrex vial). In a typical experiment, the coffee silverskin/solvent ratio of 1g/10ml was used. During the MW-assisted extraction, the reaction slurry was mixed by a magnetic stirrer. At the end of the extraction, the mixture was filtered under vacuum on a crucible, and the recovered liquid sample was filtered on a PTFE syringe filter (0.22 µm) and analyzed by high-performance liquid chromatography (HPLC)/UV-Vis, while the solid residue was dried at 105°C for 24h, weighted and analyzed by FT-IR.

2.3. Total phenolic content (TPC)

The total phenolic content (TPC) of liquid samples was measured by the Folin–Ciocalteu method and expressed as gallic acid equivalents (GAE), as reported by Alves [28]. Briefly, in a 50 ml volumetric flask, 0.5 ml of CS extract were diluted 10-fold with water and mixed with 2.5 ml of Folin–Ciocalteu reagent. After 1 minute, 7.5 ml of sodium carbonate solution (20 wt%) were added and the flask was filled up to 50 ml with water. The reaction mixture was kept in the dark for 2h and then absorbance at 750 nm was measured using a UV-Vis spectrophotometer. The calibration curve was acquired by employing commercial standard gallic acid, in the range of concentration 50-1000 mg/L. The TPC yield, expressed as mgGAE/g of starting CS, was calculated using equation (1):

$$\text{TPC Yield (mgGAE/g)} = \frac{[\text{phenols}] \left(\frac{\text{mgGAE}}{\text{g}} \right) \cdot \text{starting solvent volume (L)}}{\text{starting biomass (g)}} \quad (1)$$

2.4. Analytical instrumentation

The quantification of caffeine and 5-O-caffeoylquinic acid in the CS extracts was carried out by HPLC, using the Perkin Elmer Series 200 instrument, equipped with a UV-Vis detector. The analysis was performed at 40 °C, using the Ascentis Express RP-Amide (Supelco) column (10 cm x 2.1 mm, with a particle diameter of 2.7 µm) and the Ascentis Express RP-Amide (Supelco) pre-column (5 mm x 2.1 mm, with a particle diameter of 2.7 µm). The mobile phase was composed of water (A) and acetonitrile (B),

both containing 0.3% (v/v) of formic acid. The composition of the mobile phase was changed according to the following elution gradient: 0-3.75 min 100% isocratic with solvent (A); 3.75-19.50 min from 100% to 89% of solvent (A); 19.50-27.75 min from 89% to 79% of solvent (A); 27.75-44.25 min from 79% to 60% of solvent (A); 44.25-50.25 min from 60% to 37% of solvent (A); 50.25-51.00 min from 37% to 0% of solvent (A); 51.00-52.50 isocratic min at 0% of solvent (A); lastly, 52.50-64.00 min return to starting conditions of analysis. The mobile phase flow was 0.4 mL/min. with an injection volume of 20 μ L. Regarding the UV-Vis detector, the wavelength of 275 nm was selected for the analysis of caffeine, while 300 nm was selected for that of 5-O-caffeoylquinic acid. The chromatograms were processed with the Chromera software. The quantitative analysis of both compounds of interest was carried out by calibration with the respective external standards, in the range 1–50 mg/L. The yield of those compounds was calculated by equations similar to Equation 1.

Determination of TPC was carried out by UV-Vis spectroscopy, adopting the JASCO V-530 spectrophotometer, as described in paragraph 2.3.

The FT-IR characterization of CS was performed with the PerkinElmer Spectrum-Two spectrophotometer, equipped with the Attenuated Total Reflectance (ATR) apparatus. The acquisition of each spectrum was provided by 12 scans, with a resolution of 8 cm^{-1} , in the wavenumber range between 4000–450 cm^{-1} .

2.5. Statistical modeling

Response Surface Methodology and Face-Centered Central Composite Design (FCCD) were employed for the reaction optimization, by maximizing the TPC yield. The independent variables for the investigated extraction were temperature, reaction time and solvent composition, as reported in Table 1. Their levels were selected based on the reported literature and preliminary experiments carried out in the laboratory. The FCCD suggested a matrix of 17 experimental runs inclusive of 2 replicates to ascertain the significance of selected process variables and the interaction between the independent variables in order to maximize TPC yield (Table 1). Design Expert 12 (12.0.1.0) Trial Version was adopted to analyze the results and elaborate the RSM model. The quadratic equation representing the correlation between independent variables and response(s) can be written as:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{1 \leq i \leq j}^k \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2$$

where Y is the dependent variable, x_1 , x_2 and x_3 indicate the independent variables, β_0 is the constant and β_i , β_{ij} and β_{ii} are respectively the linear, interaction and quadratic coefficients, of the independent variables (x_1 , x_2 and x_3) on the dependent variable (Y).

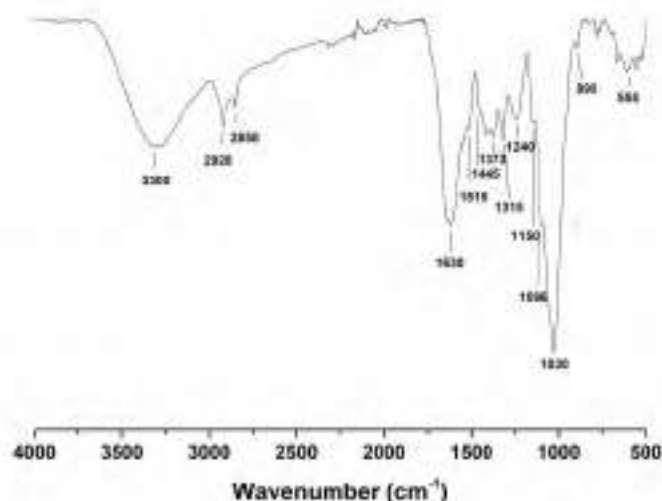
3. Results and Discussion

3.1. Coffee silverskin characterization

The starting CS feedstock obtained after the roasting process originates from a coffee blend, consisting of 30 wt% Arabica + 70 wt% Robusta, coming from Uganda, Brazil, Ethiopia, India and

Vietnam. Its moisture content was evaluated, resulting 7.5 wt%, in agreement with the literature [6]. Moreover, FT-IR analysis of the starting CS was carried out, as reported in Figure 2.

Figure 2. FT-IR spectrum of starting CS sample.



The absorption band at 3300 cm⁻¹ is assigned to the stretching of the hydroxyl groups, which are typical of biomass macro-components, cellulose, hemicellulose and lignin derivatives [29]. Then, those at about 2920 and 2850 cm⁻¹ are due to C-H stretching vibrations of methyl and methylene groups, which are common to all the macro-components [30]. Instead, the absorption band at 1630 cm⁻¹ is related to the stretching of the C=O groups, both those conjugated to the aromatic ring of lignin and simple phenols of our interest, such as caffeine and chlorogenic acids [6,30]. The band at 1515 cm⁻¹ is assigned to the deformations of the C=C bonds of the aromatic rings of lignin and simple phenols [31], whilst that at 1445 cm⁻¹ is ascribed to the asymmetrical bending vibrations of the C-H bonds of the CH₂ groups of cellulose [32]. The bands at 1373 and 1315 cm⁻¹ are related to the bending of the C-H and C-O bonds of the aromatic rings, respectively, whereas that at 1240 cm⁻¹ to the stretching of the C-O bond of the ethers, mainly of lignin source [33]. Stretching of the C-O-C bond of the polysaccharide ring is defined by the band at 1096 cm⁻¹ [34], whilst that at 1030 cm⁻¹ confirms the presence of the C-OH bonds of the hydroxyl groups and the C-OR bonds of cellulose, lignin and chlorogenic acids [6,30,33]. Lastly, the small band at 895 cm⁻¹ is due to the presence of β-glycosidic bonds between the monosaccharide units, while those at lower wavenumbers can be attributed to the stretching and bending deformation modes of the C-H of the aromatic ring [34]. Therefore, the FT-IR analysis of the investigated biomass qualitatively confirms its bulk lignocellulosic structure, in agreement with the literature [2,6,8].

3.2. MW-assisted solid-liquid extraction of polyphenols from CS

The solid-liquid extraction of polyphenols from CS has been investigated through the multivariate MVAT (*multi variable at time*) approach, taking into account the most noteworthy reaction variables,

according to the literature: temperature, reaction time and composition of the solvent, the latter composed of a binary mixture of water/ethanol. On the basis of preliminary runs, the starting biomass/solvent (g/ml) ratio has been kept constant to 1/10 (g/ml), this ratio being higher than those up to now reported in the literature, ranging from 1/20 to 1/50 (g/ml). Such a higher ratio allows a significant increase of the final concentration of the target products in the extraction solvent, both simplifying the downstream work-up operations and therefore improving the whole economy of the process [8,13]. On the basis of preliminary explorative runs, the most influential parameters were verified: temperature (T , x_1), reaction time (t , x_2) and solvent composition (%EtOH, x_3), which have been chosen as independent variables for the statistical design. The selected dependent variable, that is the response, was the total phenolic content (TPC) yield, expressed as mg of GAE for g of starting CS (mgGAE/g). Table 1 shows the operational conditions assayed in the runs of the experimental design, the independent variables and the corresponding achieved TPC yields.

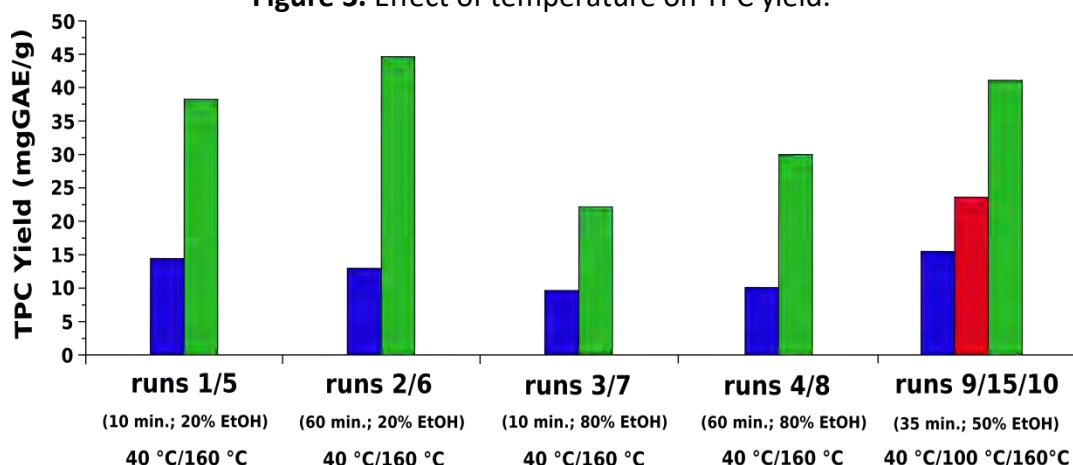
Table 1. Operational conditions defining the experiments assayed for polyphenols MW-extraction from CS, in terms of dimensionless and dimensional variables and TPC yield.

Run	Dimensionless normalized variables			Dimensional variables			TPC yield (mgGAE/g)
	x_1	x_2	x_3	Temperature (°C)	Reaction Time (min)	Solvent Composition (%EtOH v/v)	
1	-1	-1	-1	40	10	20	14.5
2	-1	1	-1	40	60	20	13.1
3	-1	-1	1	40	10	80	9.8
4	-1	1	1	40	60	80	10.1
5	1	-1	-1	160	10	20	38.3
6	1	1	-1	160	60	20	44.8
7	1	-1	1	160	10	80	22.2
8	1	1	1	160	60	80	30.1
9	-1	0	0	40	35	50	15.5
10	1	0	0	160	35	50	41.2
11	0	-1	0	100	10	50	13.3
12	0	1	0	100	60	50	21.7
13	0	0	-1	100	35	20	18.8
14	0	0	1	100	35	80	21.4
15	0	0	0	100	35	50	23.7
16	0	0	0	100	35	50	23.4
17	0	0	0	100	35	50	24.0

TPC yield ranges from the lowest value of 9.8 (run 3) to the highest one of 44.8 mgGAE/g (run 6), this last resulting higher than those up to now reported in the literature, usually lower than 35 mgGAE/g [29]. The best result reached in run 6 is very interesting, suggesting that the extraction of polyphenols is favored due to the synergy between a high temperature (160 °C) and a mainly polar solvent (20% EtOH), together with a relatively long reaction time (60 min). The beneficial effect of a

higher temperature is clear from the data reported in Table 1 and Figure 3. In fact, comparing run 1 with 5, carried out adopting the same solvent composition (20% EtOH) and the same reaction time (10 min), different TPC yields are achieved: it increases from 14.5 to 38.3 mgGAE/g moving from 40 to 160°C, confirming the positive effect of the increase of temperature on the extraction of the target products [15,35-36]. A further evidence is observed comparing run 2 with 6, both performed using the same solvent composition (20% EtOH) and the same longer reaction time (60 min): the TPC yields are 13.1 and 44.8 mgGAE/g at 40 and 160°C, respectively, underling as the difference of TPC yields is more marked at a longer reaction time, rather than at a shorter one (compare runs 1/5 with runs 2/6). The same conclusions are drawn by comparing run 3 with 7 after 10 min of reaction and run 4 with 8 after 60 min, all experiments carried out adopting the same solvent composition (80% EtOH): also for these essays, the highest TPC yields are achieved employing the highest temperature of 160°C. In particular, the TPC yields are 9.8 and 22.2 mgGAE/g for runs 3 and 7, respectively (40 and 160°C, both 10 min), and 10.1 and 30.1 mgGAE/g for runs 4 and 8, respectively (40 and 160°C, both 60 min). Finally, the same trends are observed for runs 9, 15 and 10, which have been performed at the intermediate reaction time of 35 min and at the intermediate solvent composition of 50% EtOH, achieving TPC yields of 15.5, 23.7 and 41.2 mgGAE/g at the temperatures of 40, 100 and 160°C, respectively.

Figure 3. Effect of temperature on TPC yield.

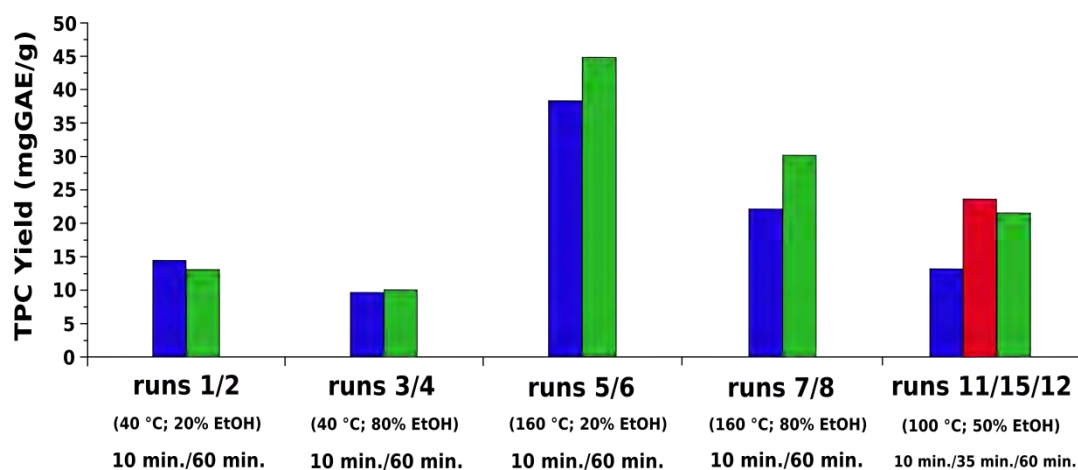


Regarding the effect of the reaction time, this variable reveals a weaker impact on TPC yield, as shown in Table 1 and Figure 4. In fact, comparing run 1 with 2 and run 3 with 4, it is possible appreciate the effect of reaction time at low temperature (40°C), with the extreme solvent compositions of 20% EtOH (runs 1 and 2) and 80% EtOH (runs 3 and 4). TPC yield remains almost constant in both cases, ranging from 14.5 to 13.1 mgGAE/g from run 1 to 2, and from 9.8 to 10.1 mgGAE/g from run 3 to 4. This scarce influence of the reaction time on TPC yield is in agreement with the literature [15]. In fact, these extraction processes usually require short reaction time to be completed, already adopting traditional heating systems, even more using the more efficient microwave heating. The employment of harsher temperature conditions, 160 °C, a favorable temperature for the extraction of polyphenols, enables us to highlight the positive effect of reaction time, adopting the two investigated solvent compositions (20% and 80% EtOH), even if to a lesser extent respect to the other variables. Comparing

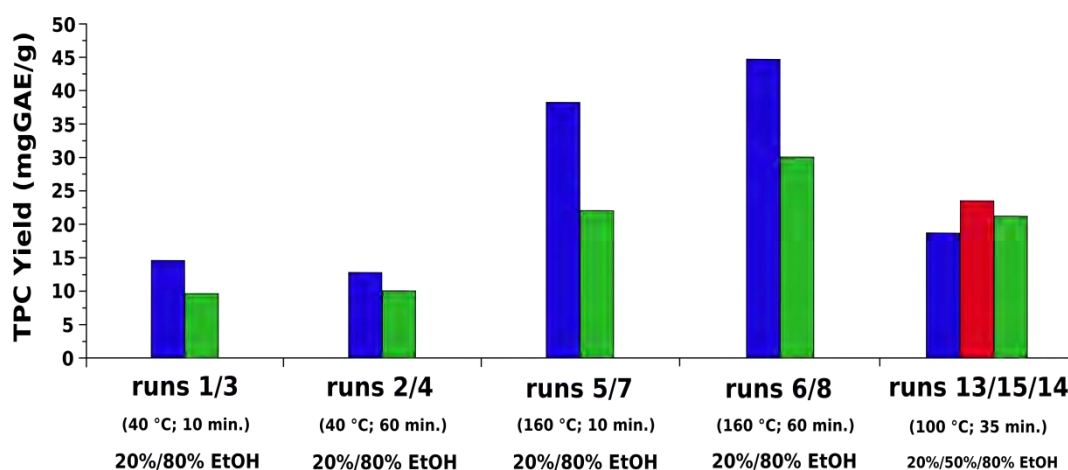
run 5 with 6 and run 7 with 8, TPC yield, moving from 10 to 60 min, increase from 38.3 to 44.8 mgGAE/g for runs 5 and 6, respectively, and from 22.2 to 30.1 mgGAE/g for runs 7 and 8, respectively, (runs 5 and 7: 10 min; runs 6 and 8: 60 min).

A further confirmation of the short reaction time required for these extraction processes results by the comparison of runs 11, 15 and 12 where, working at the intermediate temperature of 100°C and at the intermediate solvent composition of 50% EtOH, the prolonged reaction time, from 10 to 35 and finally to 60 min, causes a considerable increase of TPC yield from 13.3 to 23.7 mgGAE/g from 10 to 35 min, whereas, after that, TPC yield remains almost constant up to 60 min (21.7 mg GAE/g).

Figure 4. Effect of reaction time on TPC yield.



Finally, regarding the effect of solvent composition, reported in Table 1 and Figure 5, it is evident that polyphenols show greater compatibility with more polar solvents, such as water, rather than with ethanol, in agreement with the literature [37]. Comparing run 1 with 3 and run 2 with 4, it is possible to highlight the effect of the solvent composition at low temperature (40°C), for short (runs 1 and 3, both 10 min) and long (runs 2 and 4, both 60 min) reaction times. For both comparisons, the TPC yield increases moving from the run carried out with an excess of EtOH (80% EtOH) to the run performed with an excess of water (20% EtOH), trend observed both after 10 min (run 1 with 3) and after 60 min (run 2 with 4), being 9.8 and 14.5 mgGAE/g for runs 3 and 1, respectively, and 10.1 and 13.1 mgGAE/g for runs 4 and 2, respectively. The same observations can be inferred comparing run 5 with 7, after 10 min and run 6 with 8, after 60 min, all carried out at 160°C: at the increase of the polarity of the solvent (lower loading of EtOH), TPC yield moves from 22.2 to 38.3 mgGAE/g after 10 min and from 30.1 to 44.8 mgGAE/g after 60 min. Lastly, it is interesting to underline that when intermediate conditions of temperature (100°C) and reaction time (35 min) are employed, the effect of the solvent composition becomes negligible, achieving almost constant TPC yields of 18.8, 23.7 and 21.4 mgGAE/g, adopting 20%, 50% and 80% EtOH in runs 13, 15 and 14, respectively.

Figure 5. Effect of solvent composition on TPC yield.

In addition to TPC as the main response, the obtained extracts have been characterized for the content of caffeine and 5-O-caffeoylquinic acid, which are very important bioactive products for nutraceutical, cosmetic and pharmaceutical emerging applications. These yields are reported in Table 2, calculated respect to the weight of the starting CS (mg/g).

Table 2. Yields in caffeine and 5-O-caffeoylquinic acid respect to the starting CS (mg/g).

Run	Yield in caffeine (mg/g)	Yield in 5-O-caffeoylquinic acid (mg/g)
1	7.0	0.5
2	6.3	traces
3	7.4	0.3
4	7.5	0.4
5	10.0	0.5
6	12.2	0.3
7	7.1	0.3
8	7.9	0.3
9	8.4	0.4
10	8.8	0.4
11	10.3	0.8
12	10.1	0.6
13	8.1	0.4
14	7.7	0.5
15	11.9	0.7
16	11.6	1.0
17	11.9	0.7

The highest caffeine yield equal to 12.2 mg/g, is achieved in run 6 carried out at 160°C for 60 min with the solvent composition of 20% EtOH, whereas the highest 5-O-caffeoylquinic acid yield of 0.8 mg/g as average value is obtained in runs performed at the central conditions of the experimental

domain, runs 15/16/17 done at 100°C for 35 min with the solvent composition of 50% EtOH. These outcomes highlight as the highest caffeine yield is attained under the same reaction conditions for polyphenols, where the high temperature, the long reaction time and the great polarity of the solvent are the most favorable parameters. On the other hand, the best reaction conditions found for 5-O-caffeoylquinic acid are in agreement with its reactivity, being easily degraded through hydrolysis, isomerization and/or reactions with melanoidins [38-40]. These reactions become more significant with the increase of temperature, making necessary the use of intermediate temperatures and reaction times, together with intermediate solvent compositions (50% EtOH), considering the major affinity of this acid with such intermediate polarity.

Concerning the RSM modeling of data, Table 3 lists the values calculated for the set of regression coefficients, involved in the equations describing the behavior of the dependent variable TPC yield, as well as its statistical significance based on the Student's t-test. The same Table 3 also includes the statistical parameter R^2 measuring the correlation of the investigated model.

Table 3. Regression coefficients and the statistical parameter R^2 .

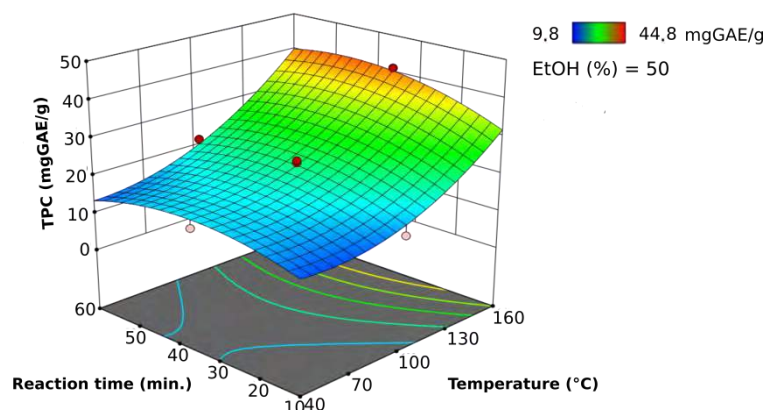
Parameter	TPC yield
β_0	22.73***
β_1	11.36***
β_2	2.17*
β_3	-3.59***
β_{12}	1.94*
β_{13}	-2.89**
β_{23}	-0.39
β_{11}	6.35**
β_{22}	-4.50*
β_{33}	-1.90
R^2	0.954

*** Coefficients significant $\geq 99\%$ confidence level; ** Coefficients significant $\geq 95\%$ and $< 99\%$ confidence level; * Coefficients significant $\geq 90\%$ and $< 95\%$ confidence level.

The data reported in Table 3 show a prevailing significant dependence of TPC yield from the linear coefficients, in particular from the temperature (β_1), which represents the most relevant parameter, and, to a lesser extent, from the solvent composition (β_3), whereas the dependence from the reaction time is weak (β_2). Moreover, the positive synergy between the temperature and the solvent composition is particularly remarkable, as well as that between the temperature and the reaction time, confirmed by the β_{13} and β_{12} interaction terms. The good value of R^2 means a close agreement between the experimental results and those predicted by the model.

Figure 4 shows the calculated dependence of TPC yield on temperature and reaction time, evaluated at intermediate solvent composition (50% EtOH).

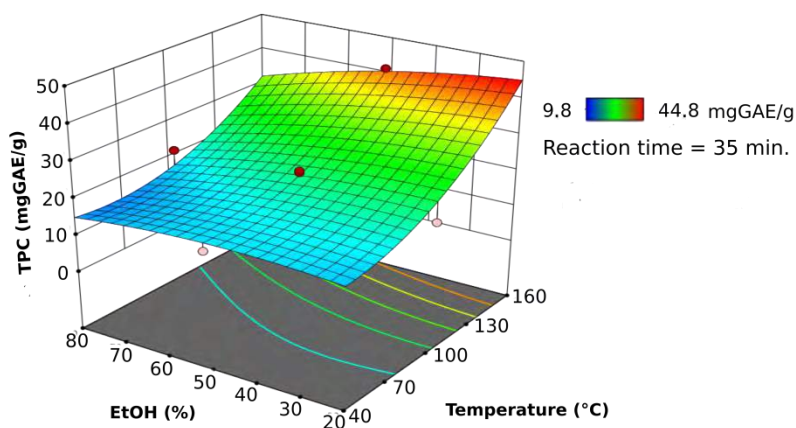
Fig. 4. Dependence of TPC yield on temperature and reaction time, calculated for intermediate solvent composition ($x_3 = 0$).



The above figure again confirms that the temperature strongly affects TPC yield, whereas the influence of reaction time is almost insignificant. At low values of temperature, in the whole investigated reaction time, TPC yield ranges between 10 and 20 mgGAE/g, whereas, in the same reaction time range but at high temperature, it is about 40-45 mgGAE/g. This is confirmed by the results of run 9 (40°C, 35 min, 50% EtOH, TPC yield: 15.5 mgGAE/g) and run 10 (160°C, 35 min, 50% EtOH, TPC yield: 41.2 mgGAE/g). Working at the intermediate temperature of 100°C, in the whole studied reaction time, TPC yield hovers between 15 and 25 mgGAE/g, as proved from run 11 (100°C, 10 min, 50% EtOH, TPC yield: 13.3 mgGAE/g), run 12 (100°C, 60 min, 50% EtOH, TPC yield: 21.7 mgGAE/g) and from runs 15/16/17 (100°C, 35 min, 50% EtOH, average TPC yield: 23.7 mgGAE/g). Employing the solvent composition of 50% EtOH, the model predicts the highest TPC yield of about 40-45 mgGAE/g at high temperature, together with long reaction time.

Figure 5 shows the calculated dependence of TPC yield on temperature and solvent composition, evaluated at intermediate reaction time (35 min).

Fig. 5. Dependence of TPC yield on temperature and solvent composition, calculated for intermediate reaction time ($x_2 = 0$).



The obtained surface shows that at low temperature, in the whole explored solvent composition, TPC yield is about 15 mgGAE/g, as evidenced from run 9 (40°C, 35 min, 50% EtOH, TPC yield: 15.5 mgGAE/g). Working at the intermediate temperature of 100°C, in the whole investigated solvent composition range, TPC yield is around 20 mgGAE/g, as verified from run 13 (100°C, 35 min, 20% EtOH, TPC yield: 18.8 mgGAE/g), run 14 (100°C, 35 min, 80% EtOH, TPC yield: 21.4 mgGAE/g) and runs 15/16/17 (100°C, 35 min, 50% EtOH, average TPC yield: 23.7 mgGAE/g). Finally, when a high temperature is employed, in the whole studied solvent composition range, TPC yield ranges from 30 to 45 mgGAE/g, as confirmed from run 10 (160°C, 35 min, 50% EtOH, TPC yield: 41.2 mgGAE/g). In this case, employing the reaction time of 35 min, the highest predicted TPC is approximately 40-45 mgGAE/g, being achievable at high temperature and employing a solvent with a low EtOH concentration. Of course, in both cases of intermediate solvent composition (Figure 4) and intermediate reaction time (Figure 5), it is imperative to not increase the temperature beyond a certain limit higher than 160°C which may prop up the decomposition and/or degradation of phenolic compounds.

Figure 6 shows the calculated dependence of TPC yield on reaction time and solvent composition, evaluated at intermediate temperature (100 °C).

Fig. 6. Dependence of TPC yield on reaction time and solvent composition, calculated for intermediate temperature ($x_1 = 0$).

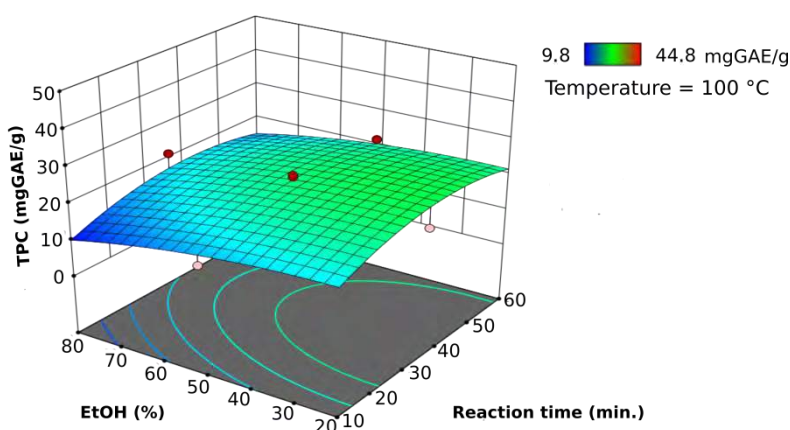


Figure 6 shows that at short reaction time, in the whole range of solvent composition, TPC yield is between 10 and 15 mgGAE/g, in agreement with the results of run 11 (100°C, 10 min, 50% EtOH, TPC yield: 13.3 mgGAE/g). On the other hand, at long reaction time, in the whole range of solvent composition, TPC yield hovers from 10 to 20 mgGAE/g, as evidenced from run 12 (100°C, 60 min, 50% EtOH, TPC yield: 21.7 mgGAE/g). Finally, working at the intermediate reaction time of 35 min, in the whole investigated solvent composition, TPC yield ranges from 15 to 25 mgGAE/g, as found in run 13 (100°C, 35 min, 20% EtOH, TPC yield: 18.8 mgGAE/g), run 14 (100°C, 35 min, 80% EtOH, TPC yield: 21.4 mgGAE/g) and runs 15/16/17 (100°C, 35 min, 50% EtOH, average TPC yield: 23.7 mgGAE/g). Working at 100°C, the obtained surface evidences the highest TPC yield about 20-25 mgGAE/g at reaction time longer than 35 min together with a solvent with low EtOH loading, less than 50% EtOH.

The theoretical model predicts the maximal TPC yield of 45.2 mgGAE/g in the optimal conditions of 160°C for 53 min with the solvent composition of 20% EtOH. Under these conditions, the experimental average value of TPC yield carried out in triplicate resulted 43.1 mgGAE/g (Table 4), confirming the good prediction of the model.

Table 4. Triplicates of the run performed adopting the optimal reaction conditions predicted from the model, TPC and average TPC yields (mgGAE/g), caffeine and 5-O-caffeoylquinic acid yields (mg/g).

Run	TPC yield (mgGAE/g)	Average TPC yield (mgGAE/g)	Yield in caffeine (mg/g)	Yield in 5-O-caffeoylquinic acid (mg/g)
18	42.2	43.1	9.7	0.3
19	44.3		10.7	0.2
20	42.8		10.0	0.3

Table 4 shows that, adopting the best reaction conditions for the extraction of polyphenols, considerable amounts of caffeine and appreciable quantity of 5-O-caffeoylquinic acid can be obtained in the extracts, about 10.1 and 0.3 mg/g, respectively. Preliminary tests, still in progress, have proven that these valuable compounds can be successfully separated through adsorption/desorption on ion-exchange resins, in particular adopting both strong and weak base anion resins studying the effect of temperature, pH and initial products concentration, thus paving the way to the exploitation of each of the two compounds.

4. Conclusions

In this work, the exploitation of coffee silverskin, an abundant waste fraction deriving from the coffee production chain, was proposed. This fraction is nowadays disposed in landfills or burnt for energy recovery, whilst it contains value-added bioactive compounds, such as polyphenols, caffeine and chlorogenic acids, which could be advantageously exploited, once identified and optimized a suitable isolation procedure. In our investigation, the solid-liquid extraction of these compounds with a binary mixture of water/ethanol, assisted by the efficient microwave heating, was chosen for this purpose. The extraction procedure has been modeled by experimental design (DoE), which has allowed us to identify the optimal extraction conditions, in terms of temperature, reaction time and solvent composition, thus maximizing the content of total polyphenols in the extract. Maximum yield in total polyphenols of about 45 mgGAE/g, evaluated with respect to the starting biomass, was experimentally achieved, a higher value than those reported in the literature and in agreement with the forecasts of the proposed DoE model, which has been validated. The HPLC analysis of the extracts has enabled us to determine the content of caffeine and 5-O-caffeoylquinic acid, thus verifying the good extractability of these bio-active compounds, under the investigated extraction conditions. These polyphenols can be profitably exploited in cosmetic and nutraceutical applications and this valorization proposal represents an important step forward from the perspective of recycling and circular economy.

Acknowledgements

The authors are grateful to the POR FESR 2014-2020 MASTERB project “Smart Manufacturing of AntioxidantS from Technological Recovery and valorization of Biomasses” (CUP: 7429.31052017.113000001) funded by Tuscany Region.

References

1. International Coffee Organization (ICO). Available online: <http://www.ico.org/> (accessed on 3rd March 2020).
2. Murthy, P.S.; Naidu, M.M. Sustainable management of coffee industry byproducts and value addition: a review. *Resources, Conservation and Recycling* **2012**, *66*, 45–58.
3. Sanchez, D.A.; Cecilia, A.V. Chemical characterization of the coffee silverskin (*Coffea arabica*) in varieties Colombia and Caturra. *Revista Colombiana de Quimica* **2012**, *41*, 211–226.
4. Directive 2008/98/EC on waste (Waste Framework Directive). Available online: <https://ec.europa.eu/environment/waste/framework/> (accessed on 3rd March 2020).
5. Carnier, R.; Berton, R.S.; Coscione, A.R.; Pires, A.M.M.; Corbo, J.Z.F. Coffee silverskin and expired coffee powder used as organic fertilizers. *Coffee Science* **2019**, *14*, 24–32.
6. Costa, A.S.G.; Alves, R.C.; Vinha, A.F.; Costa, E.; Costa, S.G.C., Nunes, M.A.; Agostinho, A.A.; Santos-Silva, A.; Oliveira, M.B.P.P. Nutritional, chemical and antioxidant/pro-oxidant profiles of silverskin, a coffee roasting by-product. *Food Chemistry* **2018**, *267*, 28–35.
7. Ballesteros, L.F.; Teixeira, J.A.; Mussatto, S.I. Chemical, functional, and structural properties of spent coffee grounds and coffee silverskin. *Food and Bioprocess Technology* **2014**, *7*, 3493–3503.
8. Bessada, S.M.F.; Alves, R.C.; Costa, A.S.G.; Nunes, M.A.; Oliveira, M.B.P.P. *Coffea canephora* silverskin from different geographical origins: A comparative study. *Science of the Total Environment* **2018**, *645*, 1021–1028.
9. Bessada, S.M.F.; Alves, R.C.; Oliveira M.B.P.P. Coffee Silverskin: A Review on Potential Cosmetic Applications. *Cosmetics* **2018**, *5*, 5–15.
10. Iriondo-DeHond, A.; Martorell, P.; Genovés, S.; Ramón, D.; Stamatakis, K.; Fresno, M.; Molina, A.; Del Castillo, M.D. Coffee silverskin extract protects against accelerated aging caused by oxidative agents. *Molecules* **2016**, *21*, 721–734.
11. Fernandez-Gomez, B.; Nitride, C.; Ullate, M.; Mamone, G.; Ferranti, P.; Del Castillo, M.D. Inhibitors of advanced glycation end products from coffee bean roasting by-product. *European Food Research and Technology* **2018**, *244*, 1101–1110.
12. Rodrigues, F.; Nunes, M.N.; Alves, R.C.; Oliveira, M.B.P.P. Applications of recovered bioactive compounds in cosmetics and other products. In *Handbook of Coffee Processing by-Products-Sustainable Applications*, 1st ed.; Galanakis, C.M., Eds.; Academic Press: United States, 2017; Volume 7, pp. 195–220.
13. Conde, T.; Mussatto, S.I. Isolation of polyphenols from spent coffee grounds and silverskin by mild hydrothermal pretreatment. *Preparative Biochemistry and Biotechnology* **2016**, *46*, 406–409.

14. Tanggugh, P.; Kusumocahyo, S.P. Extraction of coffee silverskin to convert waste into a source of antioxidant. *AIP Conference Proceedings* **2017**, *1803*, 020029.
15. Guglielmetti, A.; D'ignoti, V.; Ghirardello, D.; Belviso, S.; Zeppa, G. Optimisation of Ultrasound and Microwave-Assisted Extraction of Caffeoylquinic Acids and Caffeine from Coffee silverskin Using Response Surface Methodology. *Italian Journal of Food Science* **2017**, *29*, 409–423.
16. Barbosa-Pereira, L.; Guglielmetti, A.; Zeppa, G. Pulsed Electric Field Assisted Extraction of Bioactive Compounds from Cocoa Bean Shell and Coffee Silverskin. *Food and Bioprocess Technology* **2018**, *11*, 818–835.
17. Regazzoni, L.; Saligari, F.; Marinello, C.; Rossoni, G.; Aldini, G.; Carini, M.; Orioli, M. Coffee silver skin as a source of polyphenols: High resolution mass spectrometric profiling of components and antioxidant activity. *Journal of Functional Foods* **2016**, *20*, 472–485.
18. Narita, Y.; Inouye, K. High Antioxidant Activity of Coffee Silverskin Extracts Obtained by the Treatment of Coffee Silverskin with Subcritical Water. *Food Chemistry* **2012**, *135*, 943–949.
19. Rivas, S.; Raspolli Galletti, A.M.; Antonetti, C.; Santos, V.; Parajó, J.C. Sustainable production of levulinic acid from the cellulosic fraction of *Pinus pinaster* wood: operation in aqueous media under microwave irradiation. *Journal of Wood Chemistry and Technology* **2015**, *35*, 315–324.
20. Galia, A.; Schiavo, B.; Antonetti, C.; Raspolli Galletti, A.M.; Interrante, L.; Lessi, M.; Scialdone, O.; Valenti, M.G. Autohydrolysis pretreatment of *Arundo donax*: a comparison between microwave-assisted batch and fast heating rate flow-through reaction systems. *Biotechnology for Biofuels* **2015**, *8*, 218–235.
21. Licursi, D.; Antonetti, C.; Martinelli, M.; Ribechini, E.; Zanaboni, M.; Raspolli Galletti, A.M. Monitoring/characterization of stickies contaminants coming from a papermaking plant-Toward an innovative exploitation of the screen rejects to levulinic acid. *Waste Management* **2016**, *49*, 469–482.
22. Budaraju, S.; Mallikarjunan, K.P.; Petit, R. Comparison and Optimization of solvent extraction and microwave assisted extraction of phenolic compounds from spent coffee grounds. *An ASABE Meeting Presentation* **2017**, PaperNumber: 1700127.
23. Antonetti, C.; Fulignati, S.; Licursi, D.; Raspolli Galletti, A.M. Turning point towards the sustainable production of HMF in water: metal salts for its synthesis from fructose and inulin. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2019**, *7*, 6830–6838.
24. Rivas, S.; Raspolli Galletti, A.M.; Antonetti, C.; Santos, V.; Parajó, J.C. Sustainable conversion of *Pinus pinaster* wood into biofuel precursors: a biorefinery approach. *Fuel* **2016**, *164*, 51–58.
25. Antonetti, C.; Melloni, M.; Licursi, D.; Fulignati, S.; Ribechini, E.; Rivas, S.; Parajó, J.C.; Cavani, F.; Raspolli Galletti, A.M. Microwave-assisted dehydration of fructose and inulin to HMF catalyzed by niobium and zirconium phosphate catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *206*, 364–377.
26. Kammerer, D.R.; Kammerer, J.; Carle, R. Adsorption and Ion exchange for the Recovery and Fractionation of Polyphenols: Principles and Applications. In *Polyphenols in Plants: Isolation, Purification and Extract Preparation*, 2nd ed.; Watson, R.R., Eds.; Academic Press: United States, 2019; Volume 19, pp. 327–339.

27. Soto, M.L.; Moure, A.; Dominguez, H.; Parajò, J.C. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by absorption: a review. *Journal of Food Engineering* **2011**, *105*, 1–27.
28. Alves, R.C.; Costa, A.S.G.; Jerez, M.; Casal, S.; Sineiro, J.; Núñez, M.J.; Oliveira, M.B.P.P. Antiradical activity, phenolic profile, and hydroxymethylfurfural in espresso coffee: Influence of technological factors. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2010**, *58*, 12221–12222.
29. Alghooneh, A.; Amini, A.M.; Behrouzian, F.; Razavi, S.M.A. Characterisation of cellulose from coffee silverskin. *International Journal of Food Properties* **2016**, *20*, 2830–2843.
30. Sarasini, F.; Tirillò, J.; Zuorro, A.; Maffei, G.; Lavecchia, R.; Puglia, D.; Dominici, F.; Luzi, F.; Valente, T.; Torre, L. Recycling coffee silverskin in sustainable composites based on a poly(butylene adipate-co-terephthalate)/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) matrix. *Industrial Crops and Products* **2018**, *118*, 311–320.
31. Iriondo-DeHond, A.; Ramírez, B.; Escobar, F.V.; Del Castillo, M.D. Antioxidant properties of high molecular weight compounds from coffee roasting and brewing byproducts. *Bioactive Compounds in Health and Disease*, **2019**, *2*, 48–63.
32. Di Fidio, N.; Raspolli Galletti, A.M.; Fulignati, S.; Licursi, D.; Liuzzi, F.; De Bari, I.; Antonetti, C. Multi-Step Exploitation of Raw *Arundo donax* L. for the Selective Synthesis of Second-Generation Sugars by Chemical and Biological Route. *Catalysts* **2020**, *10*, 79–101.
33. Fiore, V.; Scalici, T.; Valenza, A. Characterization of a new natural fiber from *Arundo donax* L. as potential reinforcement of polymer composites. *Carbohydrate Polymers* **2014**, *106*, 77–83.
34. Licursi, D.; Antonetti, C.; Bernardini, J.; Cinelli, P.; Coltelli, M.B.; Lazzeri, A.; Martinelli, M.; Raspolli Galletti A.M. Characterization of the *Arundo Donax* L. solid residue from hydrothermal conversion: comparison with technical lignins and application perspectives. *Industrial Crops and Products* **2015**, *76*, 1008–1024.
35. Narita, Y.; Inouye, K. Review on utilization and composition of coffee silverskin. *Food Research International* **2014**, *61*, 16–22.
36. Hadrich, B.; Dimitrov, K.; Kriaa, K. Modelling Investigation and Parameters Study of Polyphenols Extraction from Carob (*Ceratonia siliqua* L.) Using Experimental Factorial Design. *Journal of Food Processing and Preservation* **2016**, *41*, e12769.
37. Dent, M.; Uzelac, V.D.; Peni, M.; Brn, M.; Bosiljkov, T.; Levaj, B. The Effect of Extraction Solvents, Temperature and Time on the Composition and Mass Fraction of Polyphenols in Dalmatian Wild Sage (*Salvia officinalis* L.) Extracts. *Food technology and biotechnology* **2013**, *51*, 84–91.
38. Sato, T.; Takahata, T.; Honma, T.; Watanabe, M.; Wagatsuma, M.; Matsuda, S.; Smith jr., R.S.; Itoh, N. Hydrothermal Extraction of Antioxidant Compounds from Green Coffee Beans and Decomposition Kinetics of 3-o-Caffeoylquinic Acid. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2018**, *57*, 7624–7632.
39. Xue, M.; Shi, H.; Zhang, J.; Liu, Q.Q.; Guan, J.; Zhang, J.Y.; Ma, Q. Stability and degradation of caffeoylquinic acids under different storage conditions studied by high-performance liquid chromatography with photo diode array detection and high-performance liquid chromatography with electrospray ionization collision-induced dissociation tandem mass spectrometry. *Molecules* **2016**, *21*, 948–960.

40. Perrone, D.; Farah, A.; Donangelo, C.M. Influence of coffee roasting on the incorporation of phenolic compounds into melanoidins and their relationship with antioxidant activity of the brew. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2012**, *60*, 4265-4275.

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Produzione di pannelli isolanti eco – sostenibili mediante recupero degli scarti del legno: realizzazione e caratterizzazione preliminare delle proprietà termiche

Francesca Merli ^{1,*}, Elisa Belloni ¹, Costanza Vittoria Fiorini ² e Cinzia Buratti ¹

¹ Dipartimento di Ingegneria, Università degli Studi di Perugia, Via G. Duranti 93, Perugia 06125

² CIRIAF, Università degli Studi di Perugia, Via G. Duranti 63, Perugia 06125

* Autore di riferimento. e-mail: merli@crbnet.it

Abstract: Il tema della sostenibilità ambientale è diventato parte integrante dell'ambito edilizio, che rappresenta uno dei principali settori d'impatto sull'ambiente. Ciò ha favorito la ricerca e lo sviluppo di soluzioni costruttive e di materiali innovativi, volti a ridurre gli impatti ambientali nel processo di realizzazione di un edificio. Il riciclo del legno e dei materiali di scarto delle lavorazioni industriali, così come quello dei rifiuti solidi inorganici, rappresenta una tipologia di recupero e riuso molto importante. In tale contesto si inserisce il presente lavoro, parte del progetto ReScaLe – FiAer finanziato dalla Fondazione Cassa di Risparmio di Perugia, che focalizza l'attenzione sull'individuazione e la raccolta di scarti legnosi di tipologie e pezzature differenti, di alta qualità, derivante dalle diverse fasi di lavorazione di un'azienda locale produttrice di infissi. Dopo aver determinato le proprietà della materia prima, per ciascuna tipologia di legno sono stati assemblati pannelli opachi eco-sostenibili (30 x 30 cm²) tramite incollaggio. Al fine di garantire una buona resistenza con il minimo collante possibile, sono state effettuate numerose prove preliminari per l'individuazione delle miscele ottimali; oltre alla colla vinilica è stata impiegata la colla di farina, realizzata appositamente, al fine di ridurre al minimo l'impatto sull'ambiente e sulla salute degli occupanti dell'edificio. Le prestazioni termiche dei pannelli sono state valutate mediante l'apparato sperimentale denominato Small Hot Box; la conducibilità termica varia nel range 0.071 – 0.084 W/mK alla temperatura media di 10°C, indipendentemente dal tipo di collante impiegato.

Keywords: sostenibilità ambientale; scarti del legno; pannelli eco – sostenibili; colla naturale; conducibilità termica.

1. Introduzione

I cambiamenti climatici e il riscaldamento del pianeta sono fenomeni ormai noti da tempo; le emissioni di anidride carbonica sono incrementate notevolmente a partire dalla seconda metà del XX secolo, prevalentemente a causa degli usi energetici. In un periodo in cui il riscaldamento globale, la scarsità delle fonti di energia non rinnovabili e l'effetto serra sono problematiche considerate di fondamentale importanza, è necessaria un'adeguata conoscenza delle tematiche ambientali e delle possibili soluzioni al problema; una corretta gestione dell'energia, soprattutto a livello locale, attraverso azioni concrete che promuovano l'efficienza energetica degli edifici, unitamente all'uso razionale e allo sfruttamento delle fonti rinnovabili, rappresentano soluzioni in grado di contrastare il cambiamento climatico [1]. Il settore edilizio rappresenta uno dei principali settori d'impatto sull'ambiente: gli edifici sono responsabili di circa il 40% del consumo di energia e del 36% delle emissioni di CO₂ nell'UE [2]. L'attenzione verso l'efficientamento energetico ha generato un'evoluzione nel modo di progettare, volta all'introduzione di materiali innovativi eco – sostenibili, in grado di sostituire quelli tradizionali, perseguendo allo stesso tempo obiettivi di risparmio energetico e sostenibilità ambientale, considerato che l'impatto sull'ecosistema sta assumendo un ruolo sempre più centrale nelle politiche di sviluppo dei paesi europei. Nella riduzione delle emissioni gioca un ruolo fondamentale l'efficienza energetica dell'involucro edilizio, che determina una riduzione dei consumi per il riscaldamento invernale e il condizionamento estivo. In questo contesto, le proprietà di isolamento termico delle pareti opache, insieme a quelle vetrate, diventano un requisito indispensabile in fase di progettazione edilizia. Le pareti opache costituiscono la maggior parte delle superfici che delimitano l'edificio dall'esterno; quindi risultano fondamentali le loro prestazioni di isolamento termico, per le quali le recenti Normative impongono trasmissioni termiche limite sempre più stringenti, al fine di indirizzare gli edifici verso il traguardo del Nearly Zero Energy Building (NZEB) [3].

Aspetto fondamentale è quindi l'impiego di soluzioni tecnologiche adatte sia alle nuove costruzioni, sia su quelle preesistenti, dove spesso i limiti imposti dalle normative [4] non sono rispettati.

L'esigenza di integrare prestazioni di elevato isolamento termico e basso impatto ambientale ha condotto gli studiosi a ricercare materiali isolanti realizzati mediante il reimpiego di scarti e sottoprodotti. Numerosi studi hanno come obiettivo quello di migliorare le prestazioni termiche dei materiali da costruzione ad esempio sostituendo gli aggregati naturali del calcestruzzo, in tutto o in parte, con prodotti di rifiuto. In questo modo si riduce il consumo di risorse naturali e si limitano i problemi legati allo smaltimento, utilizzando materiali a costo zero e contribuendo a mantenere l'ambiente pulito. La conducibilità termica del calcestruzzo diminuisce con il diminuire della densità, per questo gli aggregati riciclati, in quanto leggeri ($800 \div 1000 \text{ kg/m}^3$), possono originare miscele performanti in ambito termico [5]. Particolarmente interessanti a questo proposito risultano la gomma sbriciolata derivante da processi di riciclo degli pneumatici ($\lambda=0.27 \text{ W/mK}$, per calcestruzzo con aggregato 100% CR, $\lambda=0.47 \text{ W/mK}$ per calcestruzzo con aggregato 50% CR), e il PET ($\lambda=0.034 \div 0.039 \text{ W/mK}$) [5-6]. La CR trova ampio impiego nei calcestruzzi non strutturali, dei quali riduce la conducibilità termica intrappolando aria: analisi delle proprietà termiche mediante Hot Box hanno restituito valori di conducibilità ridotti tra il 13% e il 28% rispetto a quelli del calcestruzzo tradizionale [7]. Il passo successivo, rispetto ai CR in termini di miglioramento delle caratteristiche meccaniche, è dato dalle

fibre parzialmente ricoperte di gomma sbriciolata (FCR, $\lambda=0.34$ W/mK, per calcestruzzo con aggregato 100% FCR); le miscele così ottenute, data la loro leggerezza, sono utilizzate per la ristrutturazione di tetti piani [8]. Il miglioramento ottenuto con l'aggiunta di questi aggregati dipende ovviamente da origine, pezzatura, geometria e percentuale degli scarti: 18.52% per CR di geometria squadrata, 10.27% $\div$ 18.16% per PET a seconda delle dimensioni, mentre con la sostituzione di tutti gli aggregati naturali (NA) con aggregati riciclati (RA) si possono raggiungere riduzioni di conducibilità termica fino al 42% [5]. In studi recenti, conglomerati analoghi sono stati impiegati nella realizzazione di mattoni leggeri con funzione portante ad alte prestazioni termiche, misurate tramite hot disk [9], e di assorbimento acustico [10-11]. Come alternative sostenibili ai tradizionali blocchi in calcestruzzo, sono state testate anche bottiglie di plastica (PET), con aria o sabbia all'interno e tenute insieme da malta [12]. I rifiuti PET possono inoltre essere impiegati per produrre aerogel (rPET), che in seguito a tecniche di ricoprimento ceramico o trattamento con (3-amminopropil)-trietossisilano (APTES), presenta buone proprietà termiche ($\lambda=0.032\div0.035$ W/mK), idrofobiche (angolo di contatto $<144.7^\circ$), e meccaniche ($E=4.5\div124.8$ kPa), mantenendo una densità contenuta ($14\div62$ g/cm³) e un'elevata porosità (95.6 $\div$ 99.0%) [13]. Anche il Tetra Pak, con una conducibilità di 0.06 W/mK [14], può essere riciclato e utilizzato come materiale di riempimento di pannelli isolanti compositi per l'edilizia.

La grande disponibilità di materia prima proveniente da lavorazioni industriali colloca il legno tra i materiali di scarto più promettenti [15-17], specialmente per quelle aziende che fanno ampio impiego di legnami e derivati; i rifiuti in legno possono essere utili per creare composti, biocarburanti e pannelli truciolari [18]. Oltre ad essere uno dei materiali organici naturali più resistenti e durevoli nel tempo, le fibre legnose presentano ottime proprietà di isolamento termico e acustico, in grado di competere con quelle di materiali convenzionali, inerzia termica e traspirabilità, con un ridotto impatto ambientale; i pannelli in fibra di legno, infatti, sono ecocompatibili e compostabili interamente, una volta finito il loro ciclo di vita. Numerosi sono gli studi condotti sull'impatto ambientale di materiali edilizi a base di legno e quelli finalizzati alla valutazione delle loro proprietà di isolamento termo-acustico. Le grandi quantità di corteccia proveniente dalla raccolta del legname, in genere, sono impiegate per la produzione di energia attraverso la combustione. Tuttavia, un impiego alternativo può essere quello di riutilizzo della corteccia stessa all'interno di pannelli isolanti, come nel lavoro di Pásztor et al. [19]: sono stati realizzati pannelli con corteccia tagliuzzata di Robinia Pseudoacacia, la cui conducibilità è di circa 0.06 W/mK, in linea con i valori dei materiali isolanti naturali. Inoltre, è stato riscontrato che le emissioni di formaldeide dei pannelli finiti sono molto inferiori rispetto ad altri pannelli a base di legno. Un altro interessante e recente lavoro si è occupato dell'analisi LCA (Life Cycle Assessment) associata alla produzione di un nuovo pannello a base di fibre di corteccia di eucalipto [20]. Dall'analisi è risultato che pannelli con densità di 25 e 50 kg/m³ presentano bassissime emissioni di CO_{2eq} e anche l'energia impiegata per la loro produzione è notevolmente inferiore rispetto ai materiali isolanti tradizionali (poliuretano espanso, polistirolo, fibre di vetro e lana di vetro). Numerosi altri studi hanno confermato che l'impiego di scarti di lavorazioni agricole e industriali sono ottime materie prime per la realizzazione di isolanti alternativi: quattro diversi tipi di sottoprodotti disponibili localmente (lolla di riso, lolla di grano, fibre di legno e fibre di scarti tessili) sono stati usati insieme a leganti biodegradabili per produrre pannelli mediante pressatura a caldo [21]. Oltre ad avere buone proprietà di resistenza a compressione

e flessione, questi prodotti si sono rivelati tutti ottimi dal punto di vista dell'isolamento termico ($\lambda=0.08 \div 0.14 \text{ W/mK}$). Altri pannelli a base di legno e bambù sono impiegati efficacemente all'interno di pareti perimetrali esterne in sostituzione di materiali isolanti tradizionali; le loro proprietà sono state testate sia mediante un sistema Hot-Box sia con modelli di simulazione: tutti i risultati hanno mostrato che le prestazioni termiche dei compositi di bambù sono leggermente inferiori rispetto a quelle del legno [22].

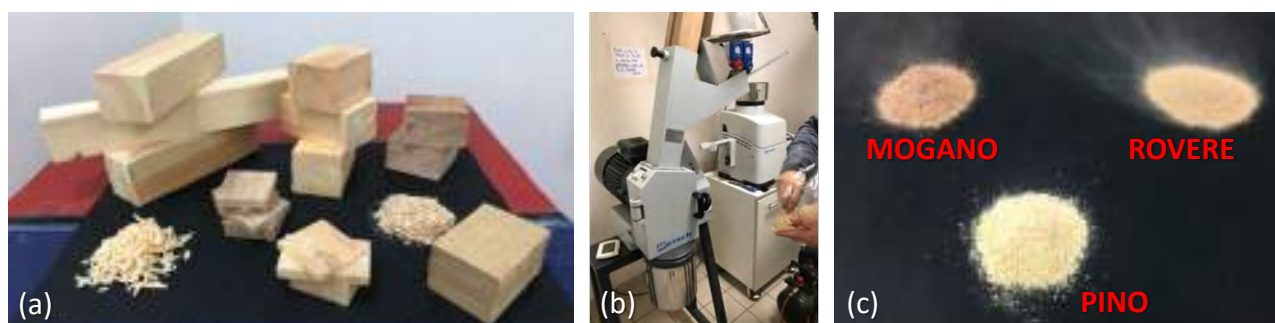
In tale contesto si inserisce il progetto ReScaLe – FiAer (Produzione di pannelli isolanti eco – sostenibili mediante REcupero degli SCarti del LEgno derivanti dalla realizzazione di sistemi FInestrati innovativi a base di AERogel), finanziato dalla Fondazione Cassa di Risparmio di Perugia, che prevede l'impiego di legno di scarto proveniente da un'azienda produttrice di infissi del territorio umbro, per la costruzione di pannelli isolanti, e la costruzione di sistemi vetrati innovativi da poter impiegare simultaneamente all'interno di un edificio con lo scopo di ridurre il fabbisogno energetico. Nel presente lavoro, l'attenzione è focalizzata sulla prima parte del lavoro, ossia la raccolta e la caratterizzazione del legno di scarto e la fabbricazione di pannelli isolanti. Il materiale, proveniente dalle varie fasi di lavorazione per la produzione d'infissi, è stato prelevato presso l'azienda FAIL Società Cooperativa con sede a Marsciano, partner del progetto. Il legno disponibile è di tre tipologie differenti per specie arboree (pino, mogano, rovere) e per pezzature (pezzi di legno, trucioli misti grossolani, trucioli misti fini). In via preliminare, sono state effettuate analisi per determinare le proprietà della materia prima opportunamente triturata: densità, umidità, contenuto di ceneri e sostanze volatili (curva termogravimetrica), il contenuto di carbonio, idrogeno e azoto e il potere calorifico superiore. I trucioli di legno cippati sono stati assemblati sia mediante l'impiego di colla vinilica, facilmente reperibile ed economica, sia con colla di farina; quest'ultima, preparata manualmente, essendo altamente naturale consente di ridurre al minimo l'impatto sull'ambiente e quindi sulla salute degli occupanti. Per ottimizzare la quantità di colla e la modalità di realizzazione dei campioni, sono stati preparati numerosi provini di piccole dimensioni, cercando di ottenere una buona resistenza con l'impiego del minimo collante possibile. Individuate le miscele migliori, per ciascuna tipologia di legno e di collante sono stati assemblati pannelli delle dimensioni $30 \times 30 \text{ cm}^2$; le prestazioni termiche sono state valutate impiegando il metodo del termoflussimetro mediante l'apparato sperimentale costruito e messo a punto presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria dell'Università di Perugia, denominato Small Hot Box.

2. Raccolta e caratterizzazione della materia prima

In tutto il territorio umbro il legno rappresenta uno dei materiali maggiormente impiegati per la produzione di infissi. Diverse tipologie di scarti legnosi di alta qualità da recuperare e valorizzare, grazie alle ottime materie prime, sono stati messi a disposizione dall'azienda FAIL Società Cooperativa (Marsciano) [23], che opera da anni nel settore degli infissi. Scarti provenienti dalla fabbricazione di serramenti in pino, che occupa circa il 70% della loro produzione, mogano e rovere con differenti dimensioni sono stati raccolti in azienda (Figura 1 - a): pezzi di legno (densità media di 540 kg/m^3 , 740 kg/m^3 , 460 kg/m^3 per il pino *P*, il rovere *R* e il mogano *M*, rispettivamente), trucioli misti grossolani (*TG*, visibilmente composti prevalentemente da pino) e trucioli misti fini (*TF*, più omogenei).

Al fine di valutare le proprietà della materia prima, presso il Laboratorio di Caratterizzazione delle Biomasse (CRB – Centro di Ricerca sulle Biomasse) [24], è stato necessario tritare i pezzi di legno tramite un mulino (vaglio con maglie di dimensione 1 mm), come mostrato in Figura 1 (b) e (c); i trucioli misti (grossolani e fini) sono stati ulteriormente macinati attraverso un vaglio con maglie di dimensione 250 μm , a causa della loro elevata volatilità.

Figura 1. Materiale di scarto disponibile (a); mulino per la triturazione (b); materiali triturati (c).



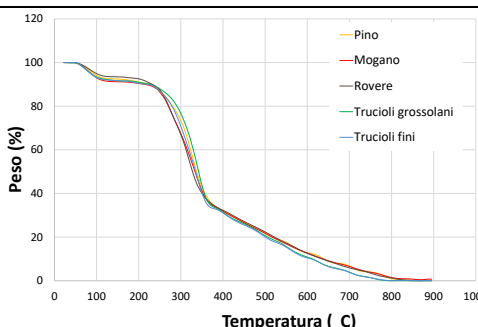
L'analizzatore termogravimetrico TGA 701 LECO [24] è stato impiegato per la determinazione del contenuto di umidità, delle ceneri e delle sostanze volatili e per la valutazione della stabilità termica; ciascun campione (di circa 0.3 gr) è stato posto in un ambiente controllato in presenza di aria (portata pari a 3.5 l/min) ed è stato sottoposto ad un gradiente di temperatura (20 °C/min). I campioni, posti all'interno di crogioli ceramici posizionati su un carosello, che grazie ad un'alimentazione pneumatica può girare, sono posizionati uno alla volta sopra il piedistallo della bilancia, che misura la perdita di peso del campione in funzione della temperatura [25-27].

Il contenuto di carbonio, idrogeno e azoto è stato misurato mediante l'analizzatore elementare LECO Truspec CHN [24]: sono stati preparati provini di circa 0.1 gr, avvolti con un'apposita sfoglietta di stagno, che sono stati posizionati nell'autocampionatore dello strumento, seguendo le procedure previste dalle Normative [28].

Il calorimetro LECO AC 350 [24] è stato impiegato per misurare il potere calorifico superiore della biomassa con metodo iperbolico, in accordo con la UNI EN 14918 [29]; il campione (circa 0.7 gr), bruciato in un ambiente controllato, sviluppa calore che viene trasmesso all'acqua distillata in cui è immerso e la cui temperatura è misurata attraverso un termometro (precisione 0.0001°C).

In Tabella 1 sono riportati i risultati ottenuti; quelli relativi all'analisi termogravimetrica sono molto simili tra i vari campioni. Dalle curve di stabilità termica, si può osservare una perdita di peso di circa il 10% fino a 100°C, legata alla perdita di umidità dei campioni; il peso rimane costante fino a circa 230°C, valore oltre il quale la perdita è considerevole (fino a circa il 30%). Per un'eventuale pressatura a caldo dei campioni è pertanto necessario fissare 230°C come limite superiore di temperatura. Il contenuto di carbonio nella materia prima, legato al valore del potere calorifico superiore, è simile nei vari campioni (da un minimo di 47% per il mogano e i trucioli misti fini, con un potere calorifico superiore a 18.5 MJ/kg, ad un massimo di circa il 49% per il pino, con un potere calorifico superiore di 19.1 MJ/kg); tali valori appaiono in linea con quelli relativi a diverse tipologie di legno (tra il 48% e il 52%) [30].

Tabella 1. Caratterizzazione della materia prima.

Analisi termogravimetrica						
	P	R	M	TG	TF	stabilità termica 
umidità [%]	8.2	6.0	9.2	8.0	8.5	
volatili [%]	74.5	74.7	71.8	76.2	75.6	
volatili sul secco [%]	81.2	79.2	79.1	82.8	82.7	
ceneri [%]	0.6	0.3	0.9	0.1	0.2	
ceneri sul secco [%]	0.7	0.3	1.0	0.1	0.2	
carbonio fisso [%]	16.6	19.3	18.1	15.8	15.6	
carbonio fisso sul secco [%]	18.1	20.5	19.9	17.2	17.1	
Analisi CHN						
	P	R	M	TG	TF	-
azoto [%]	0.7	0.2	0.3	0.1	0.1	
carbonio [%]	48.6	48.3	47.0	47.4	46.8	
idrogeno [%]	7.4	6.9	7.2	7.8	7.7	
Potere calorifico						
	P	R	M	TG	TF	-
potere calorifico superiore [MJ/kg]	19.1	19.0	18.4	19.1	18.8	

3. Campioni analizzati

3.1 Preparazione del materiale

Al fine di avere una pezzatura idonea all'assemblaggio di pannelli, il materiale è stato cippato mediante un tritatore a martello modello TRITO 25/66 con vaglio 3 cm; ciascuna tipologia di legno (pezzi di pino, rovere e mogano) è stata sottoposta a tre passaggi di triturazione, in modo da ottenere una pezzatura piuttosto omogenea (Figura 2).

Sono state condotte numerose prove preliminari sul tipo di collante da impiegare per assemblare i campioni. Come prima scelta è stata considerata la colla vinilica, poco costosa e facilmente reperibile; essa penetra molto a fondo nelle fibre del legno, risultando in incollaggi solitamente molto buoni, a tal punto da consentire la realizzazione di elementi con una resistenza superiore a quella dello stesso pezzo integro di legno. Tuttavia, al fine di ridurre l'impatto ambientale e i costi di realizzazione, è stata realizzata in Laboratorio la colla di farina (Figura 3): il composto, costituito da farina e acqua opportunamente mescolate, è stato scaldato fino a ebollizione. Tolto dal fuoco, è stata aggiunta una piccola quantità di zucchero, per un maggior effetto incollante, e di aceto, per migliorarne la conservazione.

Figura 2. Cippatura del legno tramite un tritratore a martello.**Figura 3.** Fasi di preparazione della colla di farina.

3.2 Individuazione della miscela ottimale

Al fine di ottenere pannelli con buone caratteristiche meccaniche e di compattezza con il minor impiego possibile di collante, sono stati preliminarmente assemblati oltre 30 provini di piccole dimensioni: una quantità di trucioli di legno (30 gr), mantenuta fissa, è stata miscelata con varie percentuali sia di colla vinilica e acqua sia di colla di farina (Figura 4). Inizialmente sono state provate miscele costituite dal 5% in peso di colla vinilica e il 5% in peso di acqua, ma il provino non si addensava. La quantità di collante, quindi, è stata gradualmente aumentata, fino a individuare la miscela ottimale: 50% di legno, 25% di colla vinilica e 25% di acqua. Analoghe prove sono state condotte per assemblare

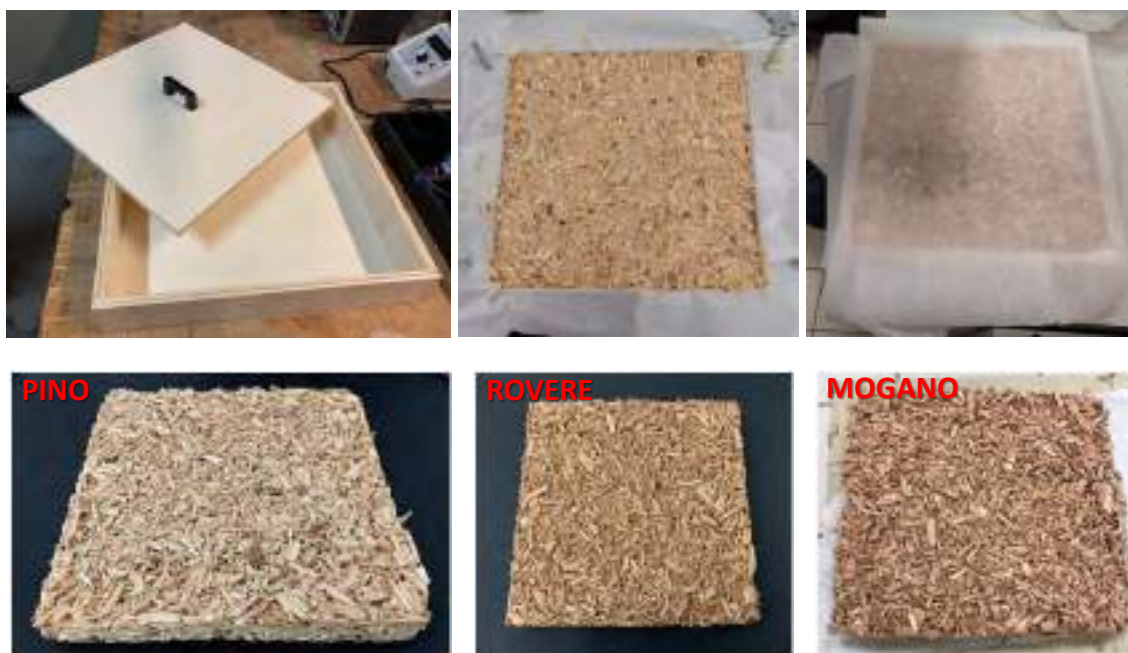
i campioni con colla naturale (farina e acqua), risultata leggermente peggiore in termini di resistenza: è risultato necessario aggiungere, infatti, il 60% in peso di collante.

Figura 4. Individuazione della miscela ottimale.



3.3 Assemblaggio di pannelli eco - sostenibili

Per la caratterizzazione termica, sono stati realizzati campioni delle dimensioni di 30 x 30 cm²; per ciascuna specie arborea (pino, rovere e mogano) e tipologia di collante (colla vinilica e colla di farina) è stato assemblato un pannello, secondo la miscela ottimale individuata (50% di legno, 25% di colla vinilica e 25% di acqua per i campioni con colla vinilica e 40% di legno e 60% di colla di farina e acqua per i pannelli con colla naturale). Il composto è stato inserito manualmente all'interno di uno stampo, preventivamente foderato con carta antiaderente, e lasciato compattare sotto dei pesi per alcuni giorni (Figura 5); i campioni, una volta rimossi dallo stampo, sono stati essiccati in forno per un giorno. In Tabella 2 sono riassunte le caratteristiche dei campioni oggetto di studio. Lo spessore dei pannelli non è risultato molto costante (0.034 – 0.045 m), a causa dell'assemblaggio manuale. Tra i campioni con colla vinilica, quello in rovere ha la densità più alta (345.5 kg/m³), in linea con la maggiore densità della materia prima; tale differenza scompare con l'impiego di collante naturale, a causa probabilmente dei diversi tempi di ebollizione e quindi di addensamento durante la preparazione della colla di farina.

Figura 5. Assemblaggio dei pannelli.**Tabella 2.** Caratteristiche dei pannelli assemblati.

campione	collante	spessore [m]	densità [kg/m ³]
PINO	colla vinilica	0.040	282.2
	farina	0.035	325.2
ROVERE	colla vinilica	0.034	345.5
	farina	0.036	333.5
MOGANO	colla vinilica	0.040	281.6
	farina	0.045	345.7

4. Prestazioni termiche: metodologia di misura

Le proprietà termiche dei pannelli eco – sostenibili in legno sono state investigate mediante l'apparato sperimentale Small Hot Box [31], progettato e costruito presso il Laboratorio di Controlli Ambientali del Dipartimento di Ingegneria (Università degli Studi di Perugia). Caratterizzato da dimensioni inferiori rispetto alla tradizionale Hot Box, l'apparato consente di valutare la resistenza termica di provini delle dimensioni di 30 x 30 cm² in condizioni stazionarie. È costituito da una camera calda (dimensioni esterne 940 x 940 x 500 mm³) le cui pareti sono formate da circa 20 cm di isolante rivestito con pannelli in legno (spessore 2 cm), per minimizzare il flusso termico trasmesso attraverso esse; un cavo scaldante (lunghezza pari a 3 m e potenza massima erogabile di 50 W) posto all'interno della camera consente il controllo della temperatura, grazie ad un regolatore elettronico digitale. Una struttura a sandwich, composta da pannelli in legno con uno strato interno di poliuretano espanso, costituisce il lato di chiusura del sistema: nella parte centrale è presente un'apertura (area totale 0.09 m²) per l'alloggiamento del campione. La camera fredda è costituita dall'ambiente di Laboratorio, completamente isolato dall'ambiente esterno ed avente una temperatura controllata e costante

mediante il sistema di climatizzazione dell'edificio, così da garantire una differenza di temperatura media tra le due camere di almeno 20°C durante le prove. La temperatura superficiale del provino è misurata attraverso 12 termoresistenze a lamina sottile di tipo PT100, delle quali 8 posizionate sul lato caldo (lato interno, T_{sc}) e 4 su quello freddo (lato esterno, T_{sf}); un termoflussimetro HFP01 della Hukseflux è impiegato per valutare il flusso termico Φ attraverso il campione. Raggiunte le condizioni stazionarie, la conducibilità termica, essendo s lo spessore del campione, può essere calcolata come:

$$\lambda = \frac{\Phi}{(T_{sc} - T_{sf})} \cdot s \quad [\text{W}/(\text{mK})] \quad (1)$$

quindi la resistenza termica è data da:

$$R = \frac{(T_{sc} - T_{sf})}{\Phi} = \frac{s}{\lambda} \quad [(\text{m}^2\text{K})/\text{W}] \quad (2)$$

È stata, inoltre, valutata l'incertezza di misura con metodi di categoria B, non avendo a disposizione un numero di prove elevato tale da costituire un campione statisticamente significativo, in accordo con le prescrizioni normative [32]; la distribuzione di probabilità ipotizzata è quella rettangolare nell'intervallo compreso tra il valore massimo e minimo registrato per ogni grandezza, non avendo dati sufficienti per prevedere una distribuzione normale. Dai valori massimi e minimi delle temperature superficiali del lato caldo e freddo e del flusso termico misurati in ogni prova, è possibile calcolare il valore medio (x_i) per ogni coppia di valori seguendo la distribuzione ipotizzata e l'incertezza $u(x_i)$ per ogni grandezza in esame (T_{sc} , T_{sf} , Φ). L'incertezza assoluta sulla conducibilità termica $u(\lambda)$, ottenuta considerando le derivate parziali di λ rispetto alle grandezze prese in esame, è data da:

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 * u^2(\bar{x}_i) \right]} \quad (3)$$

Quindi l'incertezza relativa si ottiene come:

$$\dot{u}(y) = \frac{u(y)}{y} \quad (4)$$

5. Risultati e discussione

Per ciascun campione sono state effettuate almeno due prove, impostando in camera calda il valore di temperatura di 45°C e di 50°C; in ogni test la differenza di temperatura tra il lato caldo e quello freddo è stato mantenuto superiore a 20°C (22.73°C – 30.02°C). Ogni prova, eseguita con il metodo del termoflussimetro, ha avuto una durata media di circa 2 ore, durante le quali si sono mantenute delle

condizioni di stazionarietà delle temperature (lato caldo e freddo) e del flusso termico. In Tabella 3 sono riportati i risultati dei test relativi ai campioni oggetto di indagine. Le prove eseguite impostando in camera calda 50°C forniscono valori di conducibilità termica più elevati, come era logico attendersi. Le prestazioni termiche variano al variare del tipo di legno e del tipo di colla: la conducibilità termica varia tra 0.080 W/mK del pannello in mogano con colla vinilica, cui corrisponde una resistenza termica $R=0.50$ (m²K)/W e 0.092 W/mK per il pannello in rovere con colla di farina, cui corrisponde una resistenza termica $R=0.39$ (m²K)/W. La colla naturale tende a peggiorare leggermente le performance termiche (+ 3.4% aumento massimo della conducibilità termica misurato per il pannello in rovere).

In accordo con la metodologia proposta nella UNI CEI ENV 13005 [32], descritta nel paragrafo 4, è stata valutata l'incertezza relativa di tipo B. I valori ottenuti per alcuni test sono confrontabili con l'errore di misura dello strumento (5 % – 6 %); l'oscillazione del flusso termico e delle temperature superficiali (lato caldo e freddo) tra il valore massimo e minimo è poco marcata. Tuttavia, per alcune prove è stata ottenuta un'incertezza molto elevata; per i campioni di rovere, infatti, la temperatura superficiale tra la parte superiore e inferiore del pannello varia fino a circa 8°C – 10°C, probabilmente a causa di una non perfetta omogeneità del materiale stesso, comportando valori di incertezza delle misure fino al 23%.

Tabella 3. Proprietà termiche dei pannelli eco - sostenibili valutate tramite *Small Hot Box*.

	Campione	prova [°C]	ΔT_s [°C]	ΔT_{aria} [°C]	Φ_{med} [W/m ²]	λ [W/(mK)]	R [(m ² K)/W]	$\dot{u}(\lambda)$ [%]
PINO	colla vinilica (s=40 mm)	45	19.87	23.19	35.71	0.085	0.47	13
		50	20.55	28.48	43.87	0.085	0.47	14
	farina (s=35 mm)	45	15.8	23.43	38.6	0.086	0.41	4
		50	18.89	27.57	47.04	0.087	0.40	4
ROVERE	colla vinilica (s=34 mm)	45	18.66	25.29	48.98	0.089	0.38	18
		50	22.38	30.02	61.09	0.093	0.37	19
	farina (s=36 mm)	45	12.93	23.57	32.95	0.092	0.39	21
		50	15.52	24.38	41.10	0.095	0.38	23
MOGANO	colla vinilica (s=40 mm)	45	18.94	24.64	30.06	0.080	0.50	10
		50	18.43	25.16	40.34	0.088	0.46	12
	farina (s=45 mm)	45	12.83	23.03	23.41	0.082	0.55	8
		50	16.92	22.73	30.87	0.082	0.55	9

I valori di conducibilità termica sono stati misurati a valori medi di temperatura compresi tra 33°C e 35°C. Al fine di poter effettuare un confronto con le caratteristiche termiche di altri pannelli a base di legno disponibili in commercio o in Letteratura, i dati sperimentali, ottenuti nelle condizioni di prova (λ_1 , T_1), sono stati ricondotti alla temperatura standard di 10°C (λ_2 , T_2), secondo le prescrizioni della ISO 10465 [33], secondo la seguente equazione:

$$\lambda_2 = \lambda_1 \cdot F_T \quad (5)$$

Il coefficiente correttivo per la temperatura F_T si ottiene dalla seguente relazione:

$$F_T = \exp^{f_T^*(T_2 - T_1)} \quad (6)$$

in cui f_T^* è il coefficiente di conversione della temperatura; come suggerito dalla Norma [33], è stato considerato un f_T^* pari a 0.0046 1/K, valore relativo ad un pannello di lana di legno, l'unico disponibile per materiali simili ai pannelli studiati. I risultati sono mostrati in Tabella 4; il campione in mogano ha prestazioni termiche migliori e comunque confrontabili con quelle del pino (0.071 – 0.078 W/mK); la conducibilità termica dei pannelli in rovere è leggermente più alta (0.080 – 0.084 W/mK).

Tabella 4. Conducibilità termica dei pannelli alla temperatura media di 10°C.

Campione	$\lambda@10^\circ\text{C}$ [W/(mK)]
pino con colla vinilica (s=40 mm)	0.076 – 0.077
pino con colla di farina (s=35 mm)	0.077
rovere con colla vinilica (s=34 mm)	0.080 – 0.083
rovere con colla di farina (s=36 mm)	0.082 – 0.084
mogano con colla vinilica (s=40 mm)	0.071 – 0.078
mogano con colla di farina (s=45 mm)	0.072 – 0.073

I valori ottenuti sono leggermente superiori rispetto a quelli misurati da Pásztor et al. [19] con il metodo della piastra calda su pannelli costituiti da trucioli di corteccia di Robinia Pseudoacacia pressati a caldo e usando la formaldeide come collante: la conducibilità termica è pari a 0.065 W/mK, valore in linea con un precedente studio dello stesso Pásztor [34], in cui erano stati ottenuti valori variabili nell'intervallo 0.061 – 0.077 W/mK per pannelli di Robinia Pseudoacacia, Pioppo, Larice, Abete rosso e Pino Silvestre; questi ultimi appaiono in linea con il presente studio. Anche alcuni prodotti commerciali confermano le prestazioni termiche ottenute: ne sono un esempio i pannelli in lana di legno mineralizzati con cemento ($\lambda=0.065$ W/mK) [35] che, oltre che dal tipo di legno e di collante impiegato, dalla metodologia di assemblaggio e dalla dimensione dei trucioli, sono anche fortemente dipendenti dalla densità: i pannelli in legno truciolare incollato (densità di circa 700 kg/m³) hanno una conducibilità termica di 0.16 W/mK, mentre valori molto inferiori (0.04 – 0.05 W/mK) sono raggiunti con pannelli in fibra di legno molto leggeri (50 kg/m³) [36-37].

I pannelli eco-sostenibili in legno oggetto del presente lavoro presentano proprietà termiche paragonabili anche a quelle di isolanti termici convenzionali, come la vermiculite espansa (0.077 – 0.082 W/mK).

6. Conclusioni

La prima parte del progetto ReScaLe – FiAer, finanziato dalla Fondazione Cassa di Risparmio di Perugia, prevede il reimpiego di legno derivante dagli scarti di produzione di un'azienda umbra di infissi per la costruzione di pannelli isolanti. Nel presente lavoro è stata caratterizzata la materia prima andando a prendere in esame diverse tipologie di legno (pino, mogano, rovere) e diversi tipi di colla. Sono state eseguite prove sul materiale triturato per determinare la densità, l'analisi termogravimetrica, il contenuto di carbonio, idrogeno e azoto e il potere calorifico superiore.

Dall'analisi termogravimetrica sono state ottenute curve di stabilità termica che mostrano una perdita di peso di circa il 10% fino a 100°C, legata alla perdita di umidità dei campioni; il peso rimane costante fino a circa 230°C, valore oltre il quale la perdita è, invece, considerevole. Il contenuto di carbonio nella materia prima, legato al valore del potere calorifico superiore, è simile per tutti i campioni testati.

I trucioli di legno sono stati, quindi, impiegati per realizzare campioni 30 x 30 cm² sia mediante colla vinilica sia con colla di farina. Le prestazioni termiche sono state valutate impiegando il metodo del termoflussimetro mediante Small Hot Box, apparato costruito e messo a punto presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria dell'Università di Perugia.

Dopo numerosi tentativi di realizzazione dei pannelli che hanno considerato diverse miscele (variazione delle percentuali di colla, legno ed acqua), è stata individuata la miscela ottimale: 50% di legno, 25% di vinavil e 25% d'acqua per i campioni con colla vinilica e 40% di legno e 60% di colla di farina e acqua per i pannelli con colla naturale. A questo punto sono stati realizzati i campioni da testare termicamente. Si sono misurati valori di conducibilità che variano nel range 0.071 – 0.084 W/mK (riportati ad una temperatura media superficiale di 10°C ai sensi della ISO 10465) e le migliori prestazioni sono relative ai campioni in mogano, sia con colla vinilica sia con colla di farina. L'incertezza di misura è contenuta per i campioni in legno di pino e mogano (variabile tra un 4 e un 13%) mentre è risultata elevata per quelli in rovere, probabilmente a causa di una non perfetta omogeneità del campione stesso sulla cui superficie si sono misurati valori di temperatura abbastanza variabili. Il tipo di colla non influenza sostanzialmente il risultato finale e questo dimostra che l'utilizzo della colla naturale sarà da prediligere, per poter ridurre l'impatto del pannello sull'ambiente. Complessivamente i pannelli eco-sostenibili oggetto del presente lavoro hanno proprietà termiche intermedie e comunque paragonabili a quelle di isolanti come la vermiculite espansa o il sughero. I risultati ottenuti sperimentalmente, confrontati con le proprietà termiche di altri sottoprodotti e rifiuti quali PET ($\lambda=0.034\div0.039$ W/mK) o Tetra Pak ($\lambda=0.06$ W/mK), consentono pertanto di ritenere gli isolanti termici realizzati con materiali di scarto un'alternativa performante e sostenibile a quelli convenzionali.

References

1. Pierobon, F.; Zanetti, M.; Grigolato, S.; Sgarbossa, A.; Anfodillo, T.; Cavalli, R. Life cycle environmental impact of firewood production – a case study in Italy. *Applied Energy* **2015**, *150*, 185–195.
2. European Commission. Disponibile online: <https://ec.europa.eu/energy/en/topics/energy-efficiency/buildings> (ultimo accesso 15 giugno 2019).
3. Direttiva 2010/31/EU del Parlamento Europeo e del Consiglio del 19 maggio 2010 sulla prestazione energetica dell'edilizia.
4. D.M. 26 giugno 2015. Applicazione delle metodologie di calcolo delle prestazioni energetiche e definizioni delle prescrizioni e dei requisiti minimi degli edifici.
5. Tallini, A.; Cedola, L. A Review of the Properties of Recycled and Waste Materials for Energy Refurbishment of Existing Buildings Towards the Requirements of NZEB. *73rd Conference of the Italian Thermal Machines Engineering Association (ATI 2018)* **2018**.
6. Yesilata, B.; Isiker, B.; Turgut, P. Thermal insulation enhancement in concretes by adding waste PET and rubber pieces. *Construction And Building Materials* **2009**, *23*, 1878-1882.
7. Fadiel, A.; Al Rifaie, F.; Abu-Lebdeh, T.; Fini, E. Use of crumb rubber to improve thermal efficiency of cement-based materials. *American Journal of Engineering and Applied Sciences* **2014**, *7*, 1-11.
8. Medina, N.; Medina, D.; Hernández-Olivares, F.; Navacerrada, M. Mechanical and thermal properties of concrete incorporating rubber and fibres from tyre recycling. *Construction And Building Materials* **2017**, *144*, 563-573.
9. Benazzouk, A.; Douzane, O.; Mezreb, K.; Quéneudec, M. Physico-mechanical properties of aerated cement composites containing shredded rubber waste. *Cement And Concrete Composites* **2006**, *28*, 650-657.
10. Turgut, P.; Yesilata, B. Physico-mechanical and thermal performances of newly developed rubber-added bricks. *Energy And Buildings* **2008**, *40*, 679-688.
11. Garcia-Valles, M.; Avila, G.; Martinez, S.; Terradas, R.; Nogués, J. M. Acoustic Barriers Obtained from Industrial Wastes. *Chemosphere* **2008**, *72*, 1098-1102.
12. Mansour, A.; Ali, S. Reusing waste plastic bottles as an alternative sustainable building material. *Energy For Sustainable Development* **2015**, *24*, 79-85.
13. Le, D.K.; Leung, R. I.H.; Er, A.S.R.; Zhang, X.; Tay, X.J.; Thai, Q.B.; Phan-Thien, N.; Duong, H.M. Applications of Functionalized Polyethylene Terephthalate Aerogels from Plastic Bottle Waste. *Waste Management* **2019**, *100*, 296-305.
14. Hassanin, A.; Candan, Z.; Demirkir, C.; Hamouda, T. Thermal insulation properties of hybrid textile reinforced biocomposites from food packaging waste. *Journal Of Industrial Textiles* **2016**, *47*, 1024-1037.
15. Mi Hyung, K.; Han Byul, S. Analysis of the global warming potential for wood waste recycling systems. *Journal of Cleaner Production* **2014**, *69*, 199–207.
16. Ratajczak, E.; Bidzińska, G.; Szostak, A.; Herbeć, M. Resources of post-consumer wood waste originating from the construction sector in Poland. *Resources, Conservation and Recycling* **2015**, *97*, 93–99.

17. Cespirini, E.; Resente, G.; Causin, V.; Urso, T.; Cavalli, R.; Zanetti, M. Energy recovery of glued wood waste – A review. *Fuel* **2020**, *262*, 116520.
18. Hossain, M.U.; Poon, C.S. Comparative LCA of wood waste management strategies generated from building construction activities. *Journal of Cleaner Production* **2018**, *177*, 387–397.
19. Pásztor, Z.; Ronyecz Mohácsiné, I.; Börcsök, Z. Investigation of thermal insulation panels made of black locust tree bark. *Construction and Building Materials* **2017**, *147*, 733–735.
20. Casas-Ledon, Y.; Daza Salgado, K.; Cea, J.; Arteaga Perez, L.E.; Fuentealba, C. Life cycle assessment of innovative insulation panels based on eucalyptus bark fibers. *Journal of Cleaner Production* **2020**, *249*, 119356.
21. Muthuraj, R.; Lacoste, C.; Lacroix, P.; Bergeret, A. Sustainable thermal insulation biocomposites from rice husk, wheat husk, wood fibers and textile waste fibers: Elaboration and performances evaluation. *Industrial Crops & Products* **2019**, *135*, 238–245.
22. Wang, J.S.; Demartino, C.; Xiao, Y.; Li, Y.Y. Thermal insulation performance of bamboo- and wood-based shear walls in light-frame buildings. *Energy & Buildings* **2018**, *168*, 167–179.
23. FAIL Società Cooperativa. Disponibile online: <http://www.failgroup.it> (ultimo accesso 20 febbraio 2020).
24. Buratti, C., Costarelli, I., Cotana, F., Crisostomi, L., Fantozzi, F. The Biomass Research Centre Laboratory for Biomass Characterization, 14th European Biomass Conference and Exhibition. Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Parigi, 17-21 ottobre **2005**, 1855-1858.
25. UNI EN ISO 18134, **2015**. Biocombustibili solidi – Determinazione del contenuto di ceneri – metodo di essiccazione in stufa.
26. UNI EN ISO 18122, **2016**. Biocombustibili solidi – Determinazione del contenuto di ceneri.
27. UNI EN 15148, **2010**. Biocombustibili solidi – Determinazione del contenuto di sostanze volatili.
28. UNI EN ISO 16948, **2015**. Biocombustibili solidi – Determinazione del contenuto totale di carbonio, idrogeno e azoto – Metodi strumentali.
29. UNI EN 14918, **2010**. Biocombustibili solidi – Determinazione del potere calorifico.
30. Caratterizzazione e proprietà del legno. Disponibile online: <https://www.chimica-online.it/materiali/legno.htm>. (ultimo accesso 5 dicembre 2019).
31. Buratti, C.; Belloni, E.; Lunghi, L.; Barbanera, M. Thermal Conductivity Measurements By Means of a new ‘Small Hot-Box’ Apparatus: Manufacturing, Calibration and Preliminary Experimental Tests on Different Materials. *International journal of thermophysics* **2016**, 37–47.
32. UNI CEI ENV 13005, **2000**. Guida all’espressione dell’incertezza di misura.
33. ISO 10456, **2007**. Building Materials and Products - Hygrothermal Properties - Tabulated Design Values and Procedures for Determining Declared and Design Thermal Values, ISO, Geneva, Switzerland.
34. Pásztor, Z.; Ronyecz, I. The Thermal Insulation Capacity of Tree Bark. *Acta Silv. Lign. Hung.* **2013**, *9*, 111–117.
35. Pannello isolante Celenit N. Disponibile online: <https://www.celenit.com/it/celenit-n.php>. (ultimo accesso 8 novembre 2019).

36. Proprietà di isolamento termico, Case in paglia. Disponibile online: http://www.caseinpaglia.it/index.php?option=com_content&view=article&id=52&Itemid=63. (ultimo accesso 8 novembre 2019).
37. Conduttività termica e peso specifico dei materiali da costruzione. Disponibile online: https://unikore.it/phocadownload/userupload/f2201fa35c/Conduttivita_termica_peso_specifico.pdf. (ultimo accesso 8 novembre 2019).

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

La sicurezza in un impianto a biomassa: analisi e valutazione dei rischi in un impianto ad olio vegetale

Alessandro Petrozzi ^{1,*}, Gianluca Cavalaglio ², Valentina Coccia ², Francesco Strangis ², Luca Fondacci ¹, Andrea Nicolini ², and Franco Cotana ²

¹ CIRIAF, Via G. Duranti, 67 - 06125 Perugia

² Dipartimento di Ingegneria, Via G. Duranti, 93 - 06125 Perugia

* Author to whom correspondence should be addressed. E-Mail: petrozzi@crbnet.it

Abstract: La crescente diffusione di impianti di cogenerazione alimentati a biomassa, in particolare quella oleaginosa, consente di concorrere in modo virtuoso agli obiettivi europei di riduzione delle emissioni climalteranti, efficienza energetica e sviluppo sostenibile, inducendo inevitabilmente nuove problematiche connesse alla gestione della sicurezza di tali impianti. Nel presente lavoro, dopo una ricognizione sullo stato dell'arte della normativa e dello sviluppo degli impianti energetici ad olio, si propone l'analisi e la valutazione dei rischi di un impianto a biomassa oleaginosa in esercizio nella regione Umbria, monitorato sia nella parte degli impianti di produzione dell'olio dal seme, che nella sezione di impiego energetico dell'olio ottenuto. L'analisi dei rischi strutturali e logistici dell'intera filiera ha consentito di rilevare delle problematiche per le quali sono state avanzate, all'interno del Documento di Valutazione dei Rischi, delle misure in termini di prevenzione e protezione.

Keywords: olio vegetale; grassi animali; CHP; sicurezza antincendio.

1. Normativa ed incentivazione per gli impianti a bioliquidi

Gli impianti a bioliquidi sono una realtà che da qualche decina d'anni si è affermata, grazie al suo potenziale energetico, accoppiato alla sostenibilità ambientale delle filiere dei bioliquidi e al fattore carbon neutral che caratterizza l'impiego energetico delle biomasse.

Un impianto energetico a bioliquidi può essere schematizzato in due sezioni: una per la produzione dell'olio ed una per la sua valorizzazione energetica. La prima sezione è composta di tutti gli impianti necessari per la ricezione, lo stoccaggio, la pulizia della materia prima, sia essa seme di oleaginose o

grasso di origine animale; a cui fanno seguito le componenti impiantistiche necessarie per la raccolta, lo stoccaggio e l'eventuale lavorazione dell'olio prodotto. La seconda sezione è composta di un motore endotermico in modalità CHP (combined heat and power) per la produzione combinata, in co- o tri-generazione, di energia elettrica, termica e raffrescamento [1].

Entrambe le due tecnologie, sia quella per la produzione dell'olio che quella per l'uso energetico, sono ormai collaudate, funzionanti ed affidabili [2], oltre che ampiamente normate sia in materia di Sicurezza e Salute nei luoghi di Lavoro che in termini di autorizzazione ed incentivazione.

La regione Umbria è un territorio che per sua vocazione naturale possiede un gran numero di impianti per la produzione e la lavorazione di olio vegetale, soprattutto ad uso alimentare; e pertanto con la sua casistica ha purtroppo contribuito allo sviluppo della specifica giurisprudenza, come nel caso della tragedia dell'impianto della Umbra Oli di Campello sul Clitunno del 25 novembre 2006 [3, 4].

Gli impianti energetici alimentati a bioliquidi, impiegati per la produzione di energia elettrica, riscaldamento e raffreddamento rientrano nella categoria degli impianti a biomassa come da definizione fornita dal cosiddetto Decreto Rinnovabili, il D.Lgs n.28 del 03/03/2011 (Art. 2, c.1) [5]. In quanto impianti ad energia rinnovabile, gli impianti a bioliquidi concorrono al conseguimento degli obiettivi strategici per l'abbattimento delle emissioni climalteranti, l'efficienza energetica e lo sviluppo sostenibile secondo il "Pacchetto Clima-Energia al 2020" di cui alla Direttiva 2009/28/CE [6]. Ai fini del raggiungimento dell'obiettivo comunitario finale di soddisfacimento del 20% dei consumi finali di energia mediante fonti rinnovabili (di cui il 10% per i trasporti), corrispondente ad un 17% per l'Italia [7], venne varato il sopra citato Decreto Rinnovabili D.Lgs n.28 del 03/03/2011 sulla *promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili* [5], a cui hanno fatto seguito i decreti ministeriali di *incentivazione dell'energia da fonti rinnovabili elettriche non fotovoltaiche* approvati e finanziati con il cosiddetto decreto Clini D.M. 06/07/2012 [8] e successivamente, con variazioni e un nuovo contingente finanziario assegnato, con il D.M. 23/06/2016 [9].

In entrambi i decreti sono stati previsti incentivi per gli impianti a bioliquidi, permettendo l'accesso alla tariffa omnicomprensiva per una durata di 20 anni. Nel decreto Clini del 2012, volendo secondo la propria logica favorire ed incentivare maggiormente i piccoli impianti, la tariffa cala da 0,121 a 0,110 €/kWh elettrico prodotto per taglie rispettivamente sotto o sopra i 5 MW elettrici [8, 10]; nel successivo decreto del 2016 viene posto il tetto a 5 MW, con tariffa dimezzata: 0,06 €/kWh elettrico prodotto [9, 11], bloccando di fatto lo sviluppo di nuovi impianti a bioliquidi. Infatti, come si evince dal censimento del Gestore dei Servizi Energetici (GSE) [12], il consumo annuale di olio per gli impianti energetici (olio di palma, grassi animali, soia, colza, oli vegetali, girasole) si è progressivamente ridotto, passando dalle 1,066 Mt del 2015 alle 0,938 Mt del 2018, con una riduzione del 12%; in particolare nel periodo 2018/2017 a seguito all'entrata in vigore del decreto rinnovabili del 2016 la riduzione è stata del 4%.

Ai fini della transizione energetica verso una low-carbon economy [13], l'upgrade al 2030 del pacchetto Clima-Energia è avvenuto tramite la Renewable Energy Directive n. 2 (RED II) recast to 2030, ovvero la Direttiva 2018/2001/EU [14] che incrementa l'obiettivo di utilizzo di energia da fonti rinnovabili ad almeno il 32% al 2030 (di cui il 14 % nel settore dei trasporti), direttiva che deve essere recepita dagli stati membri entro il 30 giugno 2021. La RED II indica i regimi di sostegno che devono essere basati su criteri di mercato, tenendo conto degli eventuali costi di integrazione del sistema e

della stabilità della rete, e definiti sotto forma di integrazione economica sul prezzo (feed in premium), con possibili deroghe per impianti di piccola taglia e i progetti pilota [15]. Gli obiettivi della RED II si attuano attraverso lo strumento del PNIEC, il Piano Nazionale Integrato per l'Energia e il Clima per la decarbonizzazione al 2030 [16], all'interno del quale ha trovato collocazione il decreto Fonti Energetiche Rinnovabili n.1 (FER1) approvato con D.M. 04/07/2019 [17]. Gli impianti che possono beneficiare degli incentivi previsti dal decreto sono finora soltanto quelli alimentati da fonti e tecnologie cosiddette "mature", quali i fotovoltaici di nuova costruzione, eolici on-shore, idroelettrici e infine quelli a gas di depurazione.

Al momento dello scrivere si attende l'approvazione del decreto FER2 dedicato alle tecnologie cosiddette "innovative" (bioenergie, geotermia, solare termodinamico) e che, si spera, potrà conferire un nuovo slancio agli impianti a bioliquidi e a tutta la relativa filiera sostenibile.

2. Stato dell'arte sullo sviluppo di impianti a bioliquidi in Italia ed in Umbria

Per quanto riguarda lo stato dell'arte sull'installazione di impianti CHP alimentati ad oli vegetali o grassi animali, il GSE nel suo Rapporto Statistico sulle rinnovabili del 2018 [12], al settore dedicato alle Bioenergie per la produzione elettrica, riporta tabelle e cartogrammi dai quali si evince che, per un totale di produzione di bioelettricità nel 2018 di 19.153 GWh, 4.291 GWh sono generati da bioliquidi (22,4%). L'Umbria, rispetto all'Italia, ha generato nel 2018 appena l'1,1% di elettricità, che equivale a 48 GWh, ottenuta in prevalenza (82%) dalla combustione di oli vegetali grezzi.

Per quanto concerne la tipologia di olio impiegato in Italia, in primis vi è il consumo di olio di palma (100% d'importazione) che però è calato passando dal 71% nel 2015 al 60% nel 2018. A seguire gli oli e grassi animali (0% d'importazione) che sono più che raddoppiati, passati dal 6% al 15% nel 2018. In terza posizione, del tutto invariato negli ultimi anni e che costituisce il 18% del totale del consumo di olio, si trovano gli oli di colza (84% d'importazione), girasole (61% d'importazione) e soia (1% d'importazione). Il restante 7% è rappresentato da altri oli vegetali e oli alimentari esausti (UCO).

Tra gli altri dati che vengono riportati nel rapporto del GSE risultano particolarmente importanti i dati di distribuzione del consumo dei vari bioliquidi in funzione della taglia elettrica. Come riportato nella tabella sottostante (Tabella 1), gli impianti di piccola taglia (sotto 1 MWe) sono essenzialmente alimentati da oli vegetali tradizionali, mentre l'olio di palma viene utilizzato solo per quelli di grande taglia autorizzati entro il 2016 (sopra 5 MWe). Gli impianti di media taglia (compresa tra 1 e 5 MWe) sono alimentati principalmente da oli e grassi animali, biocombustibile che comunque risulta ben distribuito in tutte e tre le fasce di potenza.

Tabella 1. Consumo di bioliquidi per fasce di potenza elettrica, in Italia (fonte: GSE).

Potenza (MW)	Bioliquidi impiegati (t)								Totale
	Olio di palma	Olio e grassi animali	Olio di soia	Olio di colza	Derivati da oli vegetali	Olio di girasole	Olio vegetale generico	UFO	
0-1	1.647	47.402	53.614	60.290	-	39.483	-	-	202.630
1-5	4.945	26.041	1.585	138	-	1.184	-	-	33.892
>5	557.824	68.039	9.630	811	54.346	-	10.064	525	701.240
Totale	564.416	141.482	64.829	61.239	54.539	40.667	10.064	525	937.763

Il GSE ha provveduto inoltre ad elaborare un censimento di tutti gli impianti da fonte rinnovabile presenti sul territorio nazionale utilizzando un apposito strumento di georeferenziazione; l'atlante ATLAIMPIANTI che ne è derivato [18], aggiornato al luglio 2019 ha consentito di estrapolare gli impianti a bioliquidi presenti nella regione Umbria e che vengono riportati nella tabella che segue (Tabella 2).

Tabella 2. Impianti a bioliquidi, regione Umbria (fonte: GSE).

N.	Localizzazione	Potenza (kWe)
1	Bastia Umbra (PG)	1.000
2	Marsciano (PG)	420
3	Perugia – Ponte Felcino (PG)	990
4	Spoletto (PG)	995
5	Todi – mori bassi (PG)	100
6	Todi - Pian di Porto Badoglie (PG)	100
7	Todi – Pian di Porto (PG)	720
8	Todi – Crocefisso (PG)	996
9	Todi – Via Tiberina (PG)	999
10	Acquasparta - Casigliano (TR)	100
11	Acquasparta – Casigliano (TR)	990
12	Terni (TR)	60

3. L'impianto a bioliquidi di S. Apollinare di Marsciano

3.1. Descrizione dell'intervento

Il CRB, Centro di Ricerca sulle Biomasse dell'Università degli Studi di Perugia si è occupato della progettazione e della conduzione dei lavori per il restauro e la rifunionalizzazione dell'abbazia benedettina della Rocca di S. Apollinare di Marsciano (PG), contribuendo alla realizzazione del "Villaggio della Sostenibilità e dell'Economia Circolare" [19]. L'intervento è stato articolato in diverse attività. Una prima azione ha riguardato l'efficientamento energetico dei locali cosiddetti ex scuderie che sono stati efficientati fino a raggiungere il livello di certificazione "gold" ai sensi del protocollo LEED-HB Leadership in Energy and Environmental Design - Heritage Building della GBC Green Building Council. Una seconda azione, finalizzata alla sostenibilità energetica dell'intero complesso, è stata mirata alla realizzazione di un impianto di trigenerazione alimentato a biomassa liquida vegetale per l'alimentazione energetica dei locali della rocca e delle ex scuderie. Infine, è stato realizzato un impianto di mini-biogas per lo smaltimento delle acque nere, l'umido e gli sfalci di manutenzione del verde della comunità e produzione di ulteriore energia rinnovabile.

L'impianto di bioliquidi di S. Apollinare è funzionante in entrambe le sue sezioni [20]: sezione di produzione e sezione di conversione energetica dei bioliquidi. La prima sezione viene utilizzata in campagne stagionali di spremitura di oleaginose convenzionali (colza e girasole) e sperimentali, come i semi di cardo (*cynara cardunculus* L.), ottenuti da aridocolture della Sardegna per conto di Novamont S.p.A., per la produzione di bio-oli nel settore delle bioplastiche, bio-erbicidi e dei bio-lubrificanti. La sezione di conversione energetica, alimentata a olio di colza o girasole è funzionante "in isola" per la produzione termica, elettrica ed il raffrescamento dei locali della Rocca di S. Apollinare, quando si

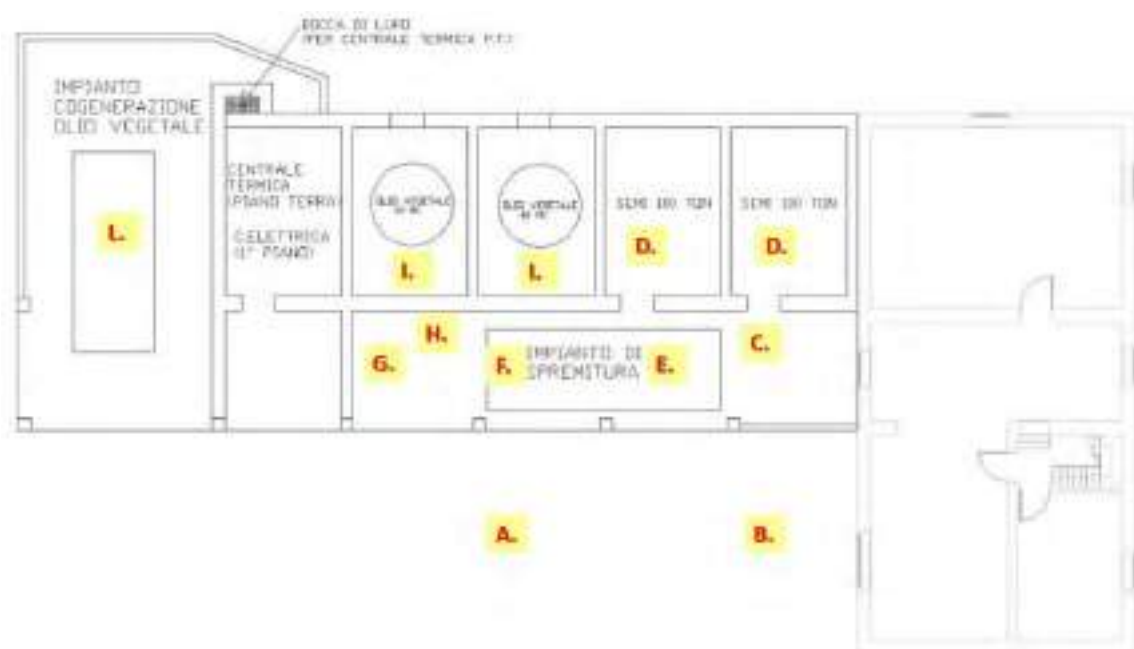
tengono eventi e manifestazioni culturali. L'accensione potrebbe divenire a regime qualora gli uffici del CRB dovessero essere quotidianamente attivati e pertanto si richiederà l'accesso agli incentivi.

Si riportano di seguito le immagini (Figura 1, Figura 2) che permettono di individuare e collocare in prospetto e in pianta i vari componenti delle sezioni di produzione e conversione energetica dei bioliquidi, sezioni che verranno analizzate nei loro componenti e che concorreranno alla definizione dell'analisi dei rischi in materia di sicurezza e salute nei luoghi di lavoro.

Figura 1. Impianto di S. Apollinare, prospetto dei componenti della filiera dei bioliquidi.



Figura 2. Impianto di S. Apollinare, visione in pianta dei componenti della filiera dei bioliquidi



3.2. L'impianto, sezione di produzione dei bioliquidi

I componenti della sezione di produzione dei bioliquidi sono individuati e collocati secondo la Figura 1 e la Figura 2 sopra riportate ed elencati nella tabella seguente (Tabella 3).

Il primo step è costituito dalla pesa (A.) e dalla tramoggia dello stoccaggio sotterraneo di 20 m³ (B.) da cui parte il primo sistema meccanizzato di carico del seme con nastri trasportatori a tazze e catene (C.) che viene così stoccato all'interno di due celle dell'edificio di capacità circa 60 m³ l'una (D.). Un secondo sistema di movimentazione consente l'estrazione del seme (C.) che viene così avviato alla pulitura mediante un vibrovaglio a tre livelli (E.) per la rimozione delle impurità dotato di un ciclone per l'aspirazione delle polveri. All'uscita dal vaglio il seme viene inviato al mulino per la spremitura meccanica (F.) con una capacità oraria di circa 300 kg. Il pannello di spremitura viene espulso con una coclea verso il sistema di stoccaggio temporaneo, mentre l'olio viene pompato verso il sistema di filtrazione (G.). L'olio viene caricato mediante tubo collettore (H.) e stoccato in due fusti in acciaio di capacità 25 L l'uno (I.) integrati all'interno dell'edificio.

Tabella 3. Caratteristiche tecniche dei componenti dell'impianto, sezione di produzione dei bioliquidi.

Fase di lavoro	Componente	Potenza (kW)	Potenza (kW)	Funzionamento (h)
1° sistema di carico per lo stoccaggio (C.)	Nastro trasportatore a catena (sotterraneo)	3	12	19
	Nastro trasportatore a tazze	3		
	Coclea di raccordo nastro sotterraneo/tazze	3		
	Coclea per ingresso del seme nei silos	3		
2° sistema di carico (C.)	Nastro trasportatore per estrazione dai silos	3	9	19
	Coclea di raccordo	3x2		
Vagliatura (E.)	Macchina per il vaglio	1,5	2,25	141
	Ciclone	0,75		
Molitura (F.)	Coclea flessibile per il carico dei semi	1,10	14,7	283
	Mulino	11		
	Coclea di espulsione del pannello	1,50		
	Pompa dell'olio prodotto	1,10		
Filtrazione (G.)	Pompa del filtro	0,75	0,75	14

3.3. L'impianto, sezione di conversione energetica dei bioliquidi

L'impianto di conversione energetica dei bioliquidi è costituito da un motore endotermico per la trigenerazione (L.) con alternatore che eroga una potenza elettrica 100 kWe, potenza termica 135 kWt (recuperata dai fumi e dall'olio motore) e una macchina frigorifera ad assorbimento acqua-bromuro di litio con potenza frigorifera di 70 kWf. L'alimentazione oraria del motore diesel di derivazione navale (1.000 rpm, 6.000 di cilindrata) è di 25 L di olio di girasole ed è presente una batteria di ventole di emergenza per il raffreddamento del motore.

Il motore di trigenerazione è cofanato all'interno di un container insonorizzato ed è raccordato con la macchina frigorifera ad assorbimento, munita con torre evaporativa esterna e con la rete di

teleriscaldamento/teleraffreddamento che arriva a servire i locali della rocca mediante terminali a pavimento.

4. Analisi dei rischi

L'analisi dei rischi di un impianto da fonte rinnovabile è un'operazione molto complessa in quanto le tecnologie impiegate presentano componenti prototipali o la cui regolazione si inserisce in settori tecnici ibridi e non facilmente isolabili; infine molto spesso tali impianti implicano fattori di rischio di tipologia trasversale, che nelle macchine convenzionali generalmente non trovano riscontro ed applicazione [21-23].

Secondo il TUSL, Testo Unico in materia di Sicurezza e salute nel luogo di Lavoro, approvato con D.Lgs n.81/2008 [24], il datore di lavoro è obbligato ad effettuare la valutazione globale e documentata di tutti i rischi per la salute e sicurezza dei lavoratori presenti nell'ambito dell'organizzazione in cui essi prestano la propria attività, finalizzata ad individuare le adeguate misure di prevenzione e di protezione e ad elaborare il programma delle misure atte a garantire prevenzione e protezione e a garantire il miglioramento nel tempo dei livelli di salute e sicurezza (Art. 2, c.1, lettera q). Tale programma si effettua tramite l'elaborazione del DVR, Documento di Valutazione dei Rischi (Art. 28, c.2).

Per la valutazione dei rischi e le misure di prevenzione e protezione da intraprendere, vengono individuati dei GOL, Gruppi Omogenei di Lavoratori; nel caso dell'impianto di bioliquidi di S. Apollinare sono presenti due tipologie di GOL: un primo GOL che comprende il personale amministrativo ed equiparati, quale segreteria per elaborazione dati e personale per l'attività didattica ed un secondo GOL che comprende gli operatori di laboratori meccanici, tecnici ed elettronici ed equiparati.

La valutazione operativa del rischio si effettua mediante la costruzione della matrice del Rischio (R) in cui si inseriscono i valori che vengono ottenuti secondo la (1) ovvero tramite il prodotto della Probabilità di accadimento (P) che assume in questo caso valori da 1 a 5, moltiplicato per il Danno conseguente detto anche magnitudo (D) a cui si assegnano i valori da 1 a 5 [25]:

$$R = P * D \quad (1)$$

A seconda del rischio considerato, si valutano attentamente la probabilità di accadimento ed il danno che ne conseguirebbe e si calcola numericamente il rischio; in base al prodotto ottenuto, che va da 1 a 25, si classificano diversi livelli di rischio che consentono di determinare le misure di miglioramento e di mitigazione e la loro scala temporale ovvero la priorità di attuazione (Tabella 4).

Tabella 4. Matrice di valutazione del rischio, scala temporale e azioni.

R = P*D	Descrizione	Scala temporale	Descrizione intervento
1, 2, 3	MOLTO BASSO	2 anni	Predisposizione di un crono-programma per il monitoraggio della situazione esistente, volta a mantenere nel tempo le condizioni di sicurezza già presenti.
4, 5, 6	BASSO	1 anno	Verificare se le azioni messe in atto sono efficaci.
8, 9, 10	MEDIO	6 mesi	Intervenire sui fattori di rischio che determinano la situazione.
12	ALTO	Immediatamente	Intervenire immediatamente sui fattori di rischio in modo da abbassare il livello del rischio ad una situazione accettabile.
15, 16, 20, 25	MOLTO ALTO		

Con riferimento ai componenti individuati nella Figura 1 e nella Figura 2, si effettua l'analisi dei rischi, distinguendo tra rischi strutturali e di processo e si redige, dove necessario, una tabella matriciale per il calcolo del rischio.

4.1 Rischi strutturali

La prima categoria secondo la quale i rischi possono essere classificati è quella dei rischi di carattere puramente strutturale che non sono correlati all'attività, ovvero criticità e/o inadeguatezze strutturali proprie dell'immobile. Nella categoria dei rischi strutturali vengono individuati ed analizzati di seguito nel dettaglio i seguenti tipi di rischio:

1. rischi *architettonici/impianti convenzionali*;
2. rischio *incendio* per la presenza della centrale termica.

Il primo fattore di rischio strutturale è rappresentato dai rischi *architettonici e degli impianti convenzionali*, quali l'impianto elettrico, antincendio, termoidraulico, impianto di terra e di protezione contro le scariche atmosferiche, che sono nel caso in esame di recentissima ristrutturazione e dotati di Dichiarazione di Conformità. Tali impianti rientrano nella casistica standard del rischio [26] e pertanto si denota un RISCHIO BASSO.

Un secondo fattore di rischio strutturale individuato è il rischio *incendio* per la presenza della centrale termica (L.) costituita da un motore di potenza termica superiore ai 116 kW ma inferiore a 350 kW come da D.P.R. n.151/2011 (Allegato I, p.to 74, Cat. A) [27] e che pertanto denota attività soggetta a CPI - Certificato di Prevenzione Incendi da richiedere ai Vigili del Fuoco. Il rischio antincendio denotato è un RISCHIO MEDIO (Tabella 5). Il CPI è rilasciato dopo presentazione del progetto antincendio che prevede le vie di esodo che dovranno essere opportunamente segnalate.

Tabella 5. Matrice di valutazione del rischio antincendio.

P	D			R = P * D		Misure di miglioramento/mitigazione
5	0	Incurabilità	2	10	MEDIO	Tenere i luoghi di lavoro sempre in ordine, puliti e sgomberi dal materiale combustibile e segnalare eventuali anomalie. Nomina degli addetti antincendio.
	1	Rapidità				
	0	Irreversibilità				
	0	Evolutività				
	1	Interessamento più lavoratori				

4.2 Rischi di processo

I rischi di processo sono quei rischi correlati al tipo di attività e dipendono dal tipo di organizzazione; in genere vengono differenziati perché pur essendo le misure di prevenzione un obbligo specifico in carico al Datore di Lavoro, i rischi di processo sono in genere delegati al Direttore della struttura avendo assegnati per dette finalità, fondi appropriati. I rischi di processo individuati, anche considerando il riferimento normativo nel TUSL [24], sono:

1. rischio di *esplosione* per la presenza di serbatoi/stoccaggi, accumuli di olio e semi (Titolo XI);
2. rischio per *uso di attrezzature da lavoro e Dispositivi di Protezione Individuale (DPI)* (Titolo III);

3. rischio per *movimentazione dei carichi* (Titolo VI);
4. rischio per *lavoro di ufficio* (Titolo II), *attrezzature da lavoro munite di VDT* (Titolo VII), rischio dovuto ad agenti fisici: *microclima* (Titolo VIII);
5. rischio per *cantieri temporanei e mobili* (Titolo IV);
6. rischio per *esposizione ad agenti biologici* (Titolo X);
7. rischio dovuto ad altri agenti fisici: *rumore, vibrazione, ROA-CEM* (Titolo VIII);
8. rischio dovuto ad *agenti chimici pericolosi, cancerogeni/mutageni, amianto* (Titolo IX).

Il primo fattore di rischio di processo considerato è il *rischio di esplosione* causato dalla presenza di: due celle di stoccaggio dei semi (D.), nastro trasportatore a tazze (C.), due serbatoi per lo stoccaggio dell'olio (I.). Il campo di applicazione è individuato dal Titolo XI "Protezione da atmosfere esplosive - ATEX" che viene richiamato nel TUSL (Art. 289) e nelle direttive ATEX [28], individuando le fonti del rischio in "Alimentari: stoccaggio e lavorazione di cereali etc." e come "Stoccaggio di carburante liquido etc". Le zone ATEX individuate e identificate secondo la nomenclatura vigente, e con i riferimenti alle figure di cui sopra, sono riportate nella tabella che segue (Tabella 6) in cui si riporta il campo di infiammabilità (c.i.) come da normativa [29] e le caratteristiche fisiche dell'area.

Tabella 6. Individuazione delle zone ATEX a rischio esplosione.

Zona	Descrizione	Individuazione (V. Figura 1, 2)	Caratteristiche	Rischio
0	È presente spesso o in permanenza o per lunghi periodi un'atmosfera esplosiva consistente in una miscela di aria e di sostanze infiammabili.	Non presente	---	---
1	Durante le normali attività è probabile la formazione di un'atmosfera esplosiva.	Non presente	---	---
2	Durante le normali attività è improbabile la formazione di un'atmosfera esplosiva e, qualora si verifichi, sia di breve durata.	(I.)	c.i. > 125°C Vol = 25 L x 2	MEDIO
20	È presente spesso o in permanenza o per lunghi periodi un'atmosfera esplosiva sotto forma di polvere combustibile nell'aria o di nube.	Non presente	---	---
21	È probabile la formazione di un'atmosfera esplosiva.	(D.)	c.i. > 10 g/m ³ Vol = 60 m ³ x 2	MEDIO
22	È improbabile la formazione di un'atmosfera esplosiva sotto forma di nube di polvere combustibile e, qualora si verifichi, sia unicamente di breve durata.	(C.)	c.i. > 10 g/m ³ Vol trascurabile	BASSO

La normativa vigente impone la predisposizione di specifiche misure:

- a. prevenzione della formazione di atmosfere esplosive, sia prodotte dalle polveri dei semi che dall'aerosol o dalle goccioline dell'olio stoccato: tale prevenzione di fatto è già attuata in quanto l'edificio, ex essiccatoio del tabacco, presenta nella copertura dei camini che consentono una adeguata ventilazione naturale, inoltre il nastro a tazze presenta volumi estremamente ridotti e discontinui dove non c'è possibilità di originare atmosfere esplosive.
- b. evitare l'accensione di atmosfere esplosive: tale misura è stata rispettata in quanto sia nelle celle di stoccaggio del seme che dell'olio non è presente alcun impianto elettrico e l'illuminazione avviene in modo naturale dai camini ed altre aperture delle pareti e per

l'ispezione è pertanto necessario attrezzarsi con sistemi di illuminazione portatili; inoltre anche nel nastro trasportatore a tazze non vi sono sensori o altri circuiti elettrici.

- c. attenuare gli effetti pregiudizievoli di un'esplosione: nella parte di monte è stata piantumata un'alberatura che impedisce la sosta ed il transito in prossimità delle celle e dei silos; nella parte opposta è presente un pergolato in legno lamellare che dovrebbe proteggere gli operatori sottostanti. È inoltre stata installata nelle aree ATEX idonea cartellonistica.
- d. il Datore di Lavoro deve elaborare e tenere aggiornato un "documento sulla protezione contro le esplosioni" previsto dal TUSL (Art. 294), dove si precisa in particolare l'individuazione dei rischi, le misure adottate, la classificazione delle aree etc.

Per concludere il rischio analizzato, data la natura dei serbatoi di stoccaggio, si può anche verificare il rischio di ambienti confinati/sotto-ossigenati qualora la concentrazione di semi ed olio scenda sotto il 21% per il rischio che possano formarsi esalazioni tossiche. Per la presenza della ventilazione di cui sopra, il rischio è individuato come BASSO; occorre informare i lavoratori che in attuazione della normativa per tali ambienti, le operazioni di manutenzione per concentrazioni inferiori al 21% di materiale devono essere condotte da personale formato e specializzato, provvisto di idonei DPI [30].

Il secondo fattore di rischio di processo considerato è *l'uso delle attrezzature da lavoro e dei DPI* e si riporta in allegato una tabella (Tabella 7) che reca l'elenco di tali attività, il rischio e le indicazioni ed i DPI prescritti per l'utilizzo di quella attrezzatura. Inoltre, per quanto concerne il trigeneratore si individua in fase manutentiva anche il rischio ustione e rischio PED Pressure Equipment Directive [31] che è causato dalla presenza di condotte di olio ed acqua in pressione. Inoltre, si precisa che alcune attrezzature presentano fattori di rischio già valutati o che verranno valutati successivamente.

Tabella 7. Matrice di valutazione del rischio attrezzature e DPI.

Attrezzatura	Fattore di rischio	P	D	R		DPI/Indicazioni
PC con schermo touch	Elettrico	2	2	4	BASSO	Non manomettere.
Pesa per camion (A.)	Infortunistico/contusione	1	4	4	BASSO	Non transitare sopra.
Tramoggia scarico semi (B.)	Infortunistico/schiacciamento	2	3	6	BASSO	Carter di protezione.
Coclee di carico (C.)	Infortunistico	2	3	6	BASSO	Non rimuovere i carter.
	Elettrico	2	2	4	BASSO	Non rimuovere i carter.
	Caduta dall’alto	2	3	6	BASSO	Solo personale formato e con DPI anticaduta.
Vaglio semi (E.)	Infortunistico	2	4	8	MEDIO	Usare DPI.
	Elettrico	2	2	4	BASSO	Non rimuovere i carter.
	Rumore	2	1	2	MOLTO BASSO	- - -
Impianto spremitura (F.)	Infortunistico	3	3	9	MEDIO	Aprire i portelli solo con macchina spenta, DPI.
	Elettrico	2	2	4	BASSO	Non rimuovere i carter.
	Rumore	2	1	2	MOLTO BASSO	- - -
Serbatoi olio (I.)	Annegamento per rottura	2	1	2	MOLTO BASSO	- - -
Collettore olio (H.)	Annegamento per rottura	1	1	1	MOLTO BASSO	- - -
Filtro olio (G.)	Infortunistico	2	3	6	BASSO	Usare DPI.

Trigeneratore (L.)	Infortunistico/ustione/PED	2	3	6	BASSO	Usare DPI, tecnici specializzati.
	Elettrico	2	3	6	BASSO	Non rimuovere i carter.
	Rumore	1	3	3	MOLTO BASSO	- - -
Camion per il trasporto	Contusione/schiacciamento	2	3	6	BASSO	Andare a passo d'uomo presenza sempre di due operatori non sostare zona transito.
Transpallet	Contusione/schiacciamento	2	3	6	BASSO	Vigilanza, DPI.

Il terzo fattore di rischio di processo è quello della *movimentazione dei carichi* che avviene mediante impiego di un transpallet. Si tratta esclusivamente dello spostamento dei sacchi di pula, foglie ed altre impurità che fuoriescono dall'impianto di vaglio dei semi (E.). Il peso di ciascun sacco è al massimo 25/30 kg e può essere sollevato preferibilmente da due operatori contemporaneamente, mantenendo la giusta postura e per pochi movimenti al giorno, avendo il tempo di recuperare lo sforzo.

Il quarto fattore di rischio di processo riguarda il *lavoro di ufficio e utilizzo di attrezzature da lavoro munite di VDT* e da agenti fisici *microclima* riguarda i rischi negli uffici dove si svolgono le fasi di registrazione dell'arrivo e partenza dei carichi di materia prima o lavorata, pratiche amministrative come la compilazione del documento di trasporto e controllo dei processi industriali in corso mediante osservazione due schermi di sinottico dell'impianto. Poiché è un lavoro molto limitato nel tempo e benché vengano assicurate delle postazioni adeguate, illuminate e ventilate sia naturalmente che meccanicamente, garantendo il ricambio dell'aria, inoltre vi è sufficiente spazio e libertà di movimento e la presenza delle vie di esodo, si individua un rischio MOLTO BASSO.

Il quinto fattore di rischio di processo è il rischio dovuto ai *cantieri temporanei e mobili*: qualora dovessero essere attivati cantieri sarà cura del responsabile dell'impianto di avvisare il Datore di Lavoro anche per poter valutare eventuali interferenze. L'attivazione dei cantieri è determinata generalmente da manutenzioni dell'impianto di carico e scarico semi con tazze e coclee (C.) e pertanto poiché le altezze di lavoro rispetto al piano di calpestio stabile sono superiori ai 2 m, si denota il lavoro in quota ed il rischio di caduta dall'alto. Pertanto, il lavoro andrà commissionato ad addetti formati e dotati di DPI contro la caduta dall'alto, essendo già predisposti Dispositivi di Protezione Collettiva (DPC) quali parapetti e linee vita. In Tabella 8 si riporta la matrice di rischio.

Tabella 8. Matrice di valutazione del rischio cantieri temporanei e mobili.

P	D			R = P * D		Misure di miglioramento/mitigazione
5	0	Incurabilità	2	10	MEDIO	Personale formato ed uso dei DPI.
	1	Rapidità				
	0	Irreversibilità				
	0	Evolutività				
	1	Interessamento più lavoratori				

Il sesto fattore di rischio di processo è rappresentato dal rischio dovuto all'*esposizione ad agenti biologici*: il fattore di rischio è costituito da ferite, infezioni da tetano/batteri, allergeni come veleno da punture da insetto e pollini. Il personale impiegato è adeguatamente formato ed informato, sottoposto

a sorveglianza sanitaria, usa regolarmente i DPI monouso e indumenti di lavoro protettivi e li rimuove con cautela evitando di contaminarsi; è presente la cassetta di primo soccorso ed i servizi igienici. Il rischio valutato è BASSO e si riporta sotto la matrice di valutazione del rischio (Tabella 9).

Tabella 9. Matrice di valutazione di esposizione ad agenti biologici.

P	D			R = P * D		Misure di miglioramento/mitigazione
3	0	Presenza di agenti diverso da 1	2	6	BASSO	Vaccinazione e cassetta di primo soccorso
	0	Uso di microorganismi (MGM)				
	2	Patogenicità				

Il settimo fattore di rischio di processo è dovuto ad altri agenti fisici: *rumore, vibrazione, ROA-CEM*. Per quanto concerne il rumore il trigeneratore a olio (L.) è cofanato all'interno di un box insonorizzato e a porte chiuse viene garantito a 7 m di distanza un valore di 55 dBA. L'apertura delle porte è determinata solo da azioni manutentive e si arriva ad un livello acustico che supera gli 80 dBA, ma l'accesso è consentito solo a personale formato ed informato che agisce mediante l'uso continuo di DPI (cuffie) quando l'impianto è in funzione. Le macchine come il vaglio dei semi (E.) e l'impianto di spremitura (F.) presentano un livello di emissione sonora inferiore a 75 dBA. Tenendo conto che non vi sono rischi di vibrazioni perché non vi sono operazioni manuali che interagiscono con le macchine in movimento, non vi sono Radiazioni Ottiche Artificiali (ROA) e che i Campi Elettromagnetici (CEM) presentano i rischi ambientali standard, il rischio complessivo che ne deriva è un rischio BASSO.

Infine, l'ottavo fattore di rischio di processo individuato è il rischio dovuto ad *agenti chimici pericolosi, cancerogeni/mutageni, amianto* ma poiché non vengono usate sostanze che determinano l'insorgenza di tale rischio, e non vi è amianto, il rischio è ASSENTE.

4.3 DPI da impiegare nell'impianto

I DPI che devono essere impiegati nell'impianto a bioliquidi di S. Apollinare di Marsciano sono riportati di seguito (Tabella 10).

Tabella 10. DPI da impiegare nell'impianto a bioliquidi.

Nome fase di lavoro	Precauzioni	Modalità d'uso
<i>Guanti in fiore bovino</i> per l'utilizzo delle attrezzature.	Non proteggono contro il taglio da catena e/o arnesi da lavoro.	DPI di II categoria marcato CE conforme UNI EN 388 – 2142.
<i>Mascherine facciali filtranti</i> per la movimentazione dei sacchi e controllo processo di vagliatura e spremitura.	Non si possono usare Facciali Filtranti con un grado inferiore a FFP2.	I dispositivi per la protezione delle vie respiratorie conformi alla norma tecnica EN 149:2001 e marcate CE.
<i>Cuffie antirumore SNR 37</i> per l'accesso dentro il box del trigeneratore.	---	Per ottenere i benefici di attenuazione indossarle continuamente durante l'esposizione. Corso di formazione e informazione.
<i>Occhiali protettivi</i> per i processi di spremitura.	Indossare quando si movimentano materiali.	Idonei contro urti, polvere, ecc. tipo EN166 B 1 3 4 en1 66:20 01 di protezione personale: marchio CE.

5. Conclusioni

Il presente lavoro presenta inizialmente un quadro generale dello sviluppo degli impianti a bioliquidi ed individua la normativa di autorizzazione ed accesso agli incentivi. Il nuovo decreto rinnovabili FER2 è in arrivo e potrebbe determinare una nuova spinta propulsiva al settore. Pertanto, l'obiettivo primario del presente lavoro è quello di costituire delle linee guida per come si può effettuare l'analisi dei rischi presenti in un impianto a bioliquidi al fine di poter individuare delle misure utili per la prevenzione e la protezione dei lavoratori e redigere un Documento di Valutazione dei Rischi.

I rischi più rilevanti sono costituiti dal rischio strutturale della presenza della centrale termica costituita dal motore endotermico ad olio e dai rischi di processo: dovuti alla presenza di ATEX causati dalla presenza di polveri dei semi e dalle atmosfere nei serbatoi di olio.

Si ringraziano gli uffici della Ripartizione Tecnica dell'Università degli Studi di Perugia con i quali i ricercatori del CIRIAF hanno collaborato al fine dell'individuazione e dell'analisi dei rischi e per la definizione delle misure di risposta idonee per la prevenzione e la protezione dei lavoratori.

References

1. Toscano G.; Panvini, A. Cogenerazione a olio vegetale: un'opportunità da sviluppare. *L'Informatore Agrario* **2008**, 3, 46.
2. Fedeli, E.; Girelli, A. Gli oli vegetali come combustibili diesel. *La Chimica e l'Industria* **2001**, 83, 1-6.
3. Pacifici, P. Tornare a casa dal lavoro, 1° ed.; Publisher: Comune di Campello sul Clitunno, 2011.
4. Ricci, F. Se la colpa è di chi muore, 1° ed.; Publisher: Castelveccchi Tazebao, 2010.
5. D.Lgs n. 28 del 03/03/2011. Attuazione della direttiva 2009/28/CE sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili [...].
6. Dir. 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council on the promotion of the use of energy from renewable sources [...].
7. GSE. Available online: <https://www.gse.it/servizi-per-te/mercati-energetici/aste-co2/pacchetto-clima-energia> (accessed on 25th March 2020).
8. D.M. del 06/07/2012. Incentivi per energia da fonti rinnovabili elettriche non fotovoltaiche.
9. D.M. del 23/06/2016. Incentivazione dell'energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili diverse dal fotovoltaico.
10. Gaviglio, A.; Pecorino, B.; Ragazzoni A. Produrre energia rinnovabile nelle aziende agro-zootecniche. Effetti economici delle novità introdotte nella normativa del 2012. *Economia agro-alimentare* **2014**, 2, 31-60.
11. Stampatori, D. Apertura del MSD: nuove opportunità economiche per la generazione da fonti rinnovabili, Laurea Magistrale in Scienze Economiche e Statistiche, Università di Padova, 14 settembre 2018.
12. Gestore dei Servizi Energetici- GSE, rapporto statistico 2018. Available online: https://www.gse.it/Dati-e-Scenari_site/statistiche_site (accessed on 28th March 2020).
13. Campos, I.; Pontes, G.L.; Marín-Gonzalez, E.; Gahrs, S.; Hall, S.; Holstenkamp, L. Regulatory challenges and opportunities for collective renewable energy prosumers in the EU. *Energy Policy* **2020**, 138

14. Dir. 2018/2001/EU of the European Parliament and of the Council on the promotion of the use of energy from renewable sources (recast).
15. Andreuzzi A. La nuova Direttiva per uno sviluppo efficiente delle fonti rinnovabili. In *Il pacchetto energia pulita: l'evoluzione del mercato elettrico italiano*. Assolombarda.
16. Ministero dello Sviluppo Economico, Piano Nazionale Integrato per l'Energia e il Clima. Available online: <https://www.mise.gov.it/index.php/it/198-notizie-stampa/2040668-pniec2030> (accessed on 25th March 2020).
17. D.M. del 04/07/2019 Incentivazione dell'energia elettrica prodotta dagli impianti eolici on shore, solari fotovoltaici, idroelettrici e a gas residuati dei processi di depurazione.
18. Atlas GSE. Available online: https://atla.gse.it/atlaimpianti/project/Atlaimpianti_Internet.html (accessed on 05th March 2020).
19. Villaggio dell'Economia Circolare. Available online: <http://www.vil4lab.it/> (Accessed on 30th March 2020)
20. Finco, A.; Padella, M.; Spinozzi, R. La convenienza economica di un impianto agro energetico ad olio vegetale: un'opportunità per il settore agricolo. *Aestim* **2010**, 57, 119-141.
21. Valenti, A. Verso un mercato del lavoro più verde: implicazioni per la salute e sicurezza sul lavoro (SSL), Corso di Dottorato in Formazione della persona e mercato del lavoro, Università degli Studi di Bergamo, 14 marzo 2014.
22. Riccò, M. Rischi Sanitari e Ambientali delle Energie Alternative. In *Discussione del Dipartimento di Sanità Pubblica – Sezione di Igiene*. Università degli Studi di Parma.
23. Lauri, R. Misure di sicurezza contro l'esplosione fisica dei depositi di accumulo di biogas. *La Chimica e l'Industria* **2015**, 3, 55-58.
24. D.Lgs n. 81 del 09/04/2008 Attuazione dell'articolo 1 della legge 3 agosto 2007, n. 123, in materia di tutela della salute e della sicurezza nei luoghi di lavoro.
25. Matrice del rischio. Available online. <https://valutazionedeirischi.co/news/la-valutazione-dei-rischi-il-sistema-matriciale/> (accessed on 21st March 2020).
26. Colaianni, V.G. Impianti tecnici dell'edilizia: Idrico-sanitari, di scarico, termici, di climatizzazione, di distribuzione del gas di rete, elettrici, 5° ed.; Publisher: Franco Angeli Editore, 2002.
27. D.P.R. n. 151 del 01/08/2011. Regolamento recante semplificazione della disciplina dei procedimenti relativi alla prevenzione incendi [...].
28. Dir. 99/92/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, relativa alle prescrizioni minime per il miglioramento della tutela della sicurezza e della salute dei lavoratori che possono essere esposti al rischio di atmosfere esplosive.
29. D.M. 31 luglio 1934 Approvazione delle norme di sicurezza per la lavorazione, l'immagazzinamento, l'impiego o la vendita di oli minerali, e per il trasporto degli oli stessi.
30. D.P.R. n. 177 del 14/09/2011 Regolamento recante norme per la qualificazione delle imprese e dei lavoratori autonomi operanti in ambienti sospetti di inquinamento o confinanti [...].
31. Dir. 2014/68/UE del Parlamento europeo e del Consiglio, concernente l'armonizzazione delle legislazioni degli Stati membri relative alla messa a disposizione sul mercato di attrezzature a pressione.

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Realizzazione di una test room per l'analisi empirica delle soluzioni ottimizzate

Fabio Bianconi ¹, Marco Filippucci ¹, Giulia Pelliccia ^{1,*}, Giorgio Baldinelli ² and Francesco Bianchi ³

¹ Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale, Università degli Studi di Perugia, Via G. Duranti 93, 06125 Perugia, Italy

² Dipartimento di Ingegneria, Università degli Studi di Perugia, Via G. Duranti 93, 06125 Perugia, Italy

³ Dipartimento di Fisica e Geologia, Università degli Studi di Perugia, Via Alessandro Pascoli, 06123 Perugia, Italy

* Autore di riferimento. E-Mail: giulia.pelliccia@outlook.it

Abstract: La riduzione dei consumi energetici e delle emissioni di gas serra condiziona oggi la gran parte delle attività commerciali e produttive. In questo contesto, si inserisce la rapida e in continua crescita diffusione del legno nel settore delle costruzioni, materiale naturale caratterizzato da una bassa impronta ecologica, che si lega da una parte alla gestione sostenibile del patrimonio forestale italiano, dall'altra alla sensibilizzazione di progettisti e imprese profondamente legate alle costruzioni in calcestruzzo armato. Nell'ambito di una convenzione di ricerca stipulata tra il Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale e l'azienda costruttrice di case e strutture in legno Abitare+, è stato sviluppato un progetto che ha portato alla realizzazione di una test room, situata presso il Dipartimento stesso, nella quale concentrare alcune sperimentazioni. Da un lato, quella riguardante lo sviluppo di stratigrafie caratterizzate da prestazioni energetiche elevate e bassi costi di realizzazione, dall'altro quella su pannelli "decompensati" in legno che reagiscono passivamente alle variazioni di umidità dell'ambiente in cui si trovano. L'obiettivo della ricerca è quindi valutare l'attendibilità del modello di comfort utilizzato nella simulazione delle proprietà termiche delle pareti e il funzionamento del sistema di ventilazione naturale basato sui pannelli "decompensati". Il progetto ha portato alla realizzazione di una test room temporanea su un unico livello con struttura platform-frame, di circa 20 m² e altezza media 2,4 m, che poggia su una platea di fondazione, caratterizzata da tre pareti completamente opache e un'unica apertura vetrata in direzione sud. La parete orientata verso nord è removibile ed è stata monitorata attraverso termoflussimetri e termocoppie per poi essere sostituita con altre pareti caratterizzate da diverse stratigrafie,

anch'esse successivamente monitorate per un determinato periodo di tempo. I pannelli "decompensati" si trovano a soffitto e garantiscono un sistema di ventilazione naturale sfruttando l'effetto camino. In copertura, circa 15 m² di pannelli fotovoltaici a film sottile con batteria di accumulo garantiscono il funzionamento della pompa di calore, utilizzata per raffrescare e riscaldare, simulando le condizioni termo-igrometriche invernali ed estive interne tipiche di un ambiente residenziale.

Keywords: strutture in legno; ottimizzazione energetica; algoritmi generativi; architettura responsiva; pannelli igroscopici.

1. Introduzione

Si assiste, negli ultimi anni, a una sempre maggiore diffusione delle costruzioni in legno, grazie alle caratteristiche peculiari che contraddistinguono il materiale, tra cui un basso impatto ambientale, la sua facile reperibilità, il basso costo e il fatto di essere riciclabile ed ecosostenibile. Il 4° Rapporto Case ed Edifici in Legno di FederlegnoArredo ha evidenziato come solo nel 2018 siano state costruite 3200 case in legno, cioè circa il 7,1% delle abitazioni totali, dati che se confrontati con quelli del periodo 2006-2010, che ha visto la costruzione di circa 5000 nuove abitazioni in legno in 4 anni, fanno capire la portata di questa diffusione [1]. Negli ultimi 10 anni questo incremento è stato influenzato anche dal fatto che i pannelli prefabbricati in legno si sono dimostrati una valida soluzione costruttiva [2]. Si tratta di dati ancora lontani dallo sviluppo di tale settore in Europa, basti pensare che già nel 2010 in Europa le abitazioni unifamiliari con struttura in legno costituivano l'8-10% [3] del totale, di cui però circa l'80% concentrato nelle regioni nordiche [4]. Negli ultimi anni, la produzione europea dei pannelli in legno o a base di legno è stata piuttosto stabile, pari a circa 75 milioni di m³ [5].

Tale diffusione incentiva la gestione sostenibile del patrimonio forestale italiano e porta a una graduale sensibilizzazione di progettisti e imprese nei confronti dei vantaggi che l'uso del legno comporta, nonostante ancora ci sia una diffusione molto maggiore delle costruzioni in calcestruzzo armato [6-7]. Infatti, sebbene sia ampiamente dimostrato, attraverso valutazioni LCA, che il legno abbia il minor impatto ambientale rispetto ai suoi principali concorrenti e malgrado sia comunemente apprezzato come materiale naturale, viene tuttavia spesso accordata la preferenza ad acciaio o calcestruzzo, per effetto della scarsa informazione riguardo, per esempio, la durabilità del legno nel tempo [8].

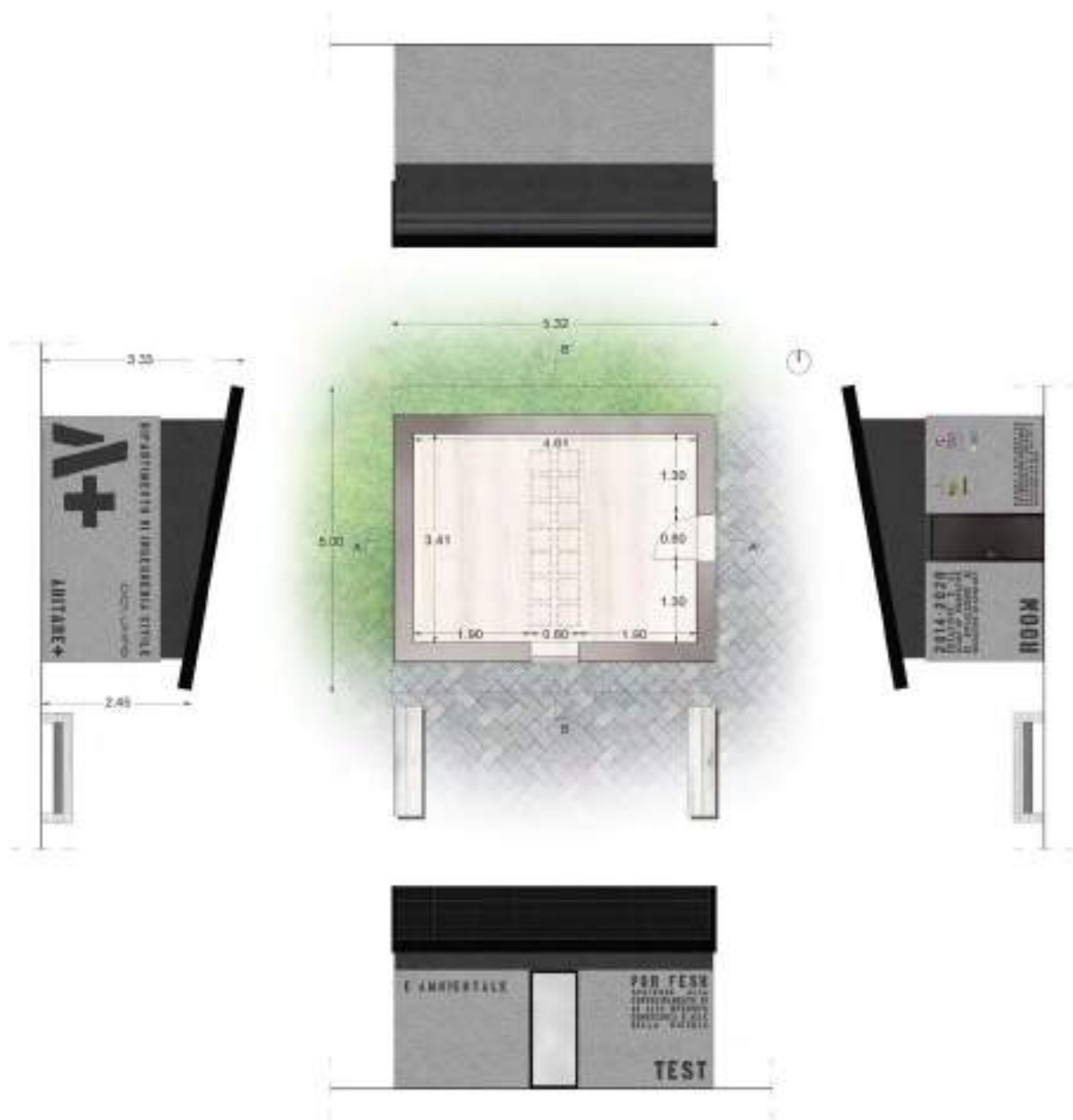
Gli importanti risultati ottenuti in Italia in questo settore, già molto attivo a livello internazionale, spingono quindi la ricerca in questa direzione, nel perseguimento di una graduale decarbonizzazione Europea anche attraverso sviluppo della filiera del legno italiana. Da tali filiere si ottengono materiali ecosostenibili attraverso processi produttivi energeticamente efficienti con ridotte emissioni inquinanti, dotati di elevate durabilità e riciclabilità al momento dello smaltimento [9]. Tra le più importanti conseguenze di un maggiore uso del legno c'è l'aumento dei serbatoi agro-forestali di carbonio, una minore energia incorporata rispetto agli altri materiali e la sostituzione di parte dei combustibili fossili con la combustione degli scarti del legno [10].

Nel settore delle costruzioni, due tra le principali tipologie di strutture in legno sono il platform-frame e l'XLam. La struttura a telaio o platform-frame è generalmente realizzata a lastre, in modo da avere continuità tra la struttura portante, i pannelli di irrigidimento e la tamponatura. Travi e montanti sono realizzati in legno lamellare e i montanti si trovano solitamente a interasse di 60 cm, con uno spessore di almeno 120 cm in cui si posiziona l'isolante interno alla struttura. Esternamente si dispongono il cappotto termico e il rivestimento, internamente una controparete doppia in cartongesso e il vano porta impianti isolato. I pannelli in X-Lam, invece, sono prodotti in legno ingegnerizzato composti da lamelle di legno a strati incrociati. Si tratta di pannelli prefabbricati, elementi massicci con funzione portante, di spessore variabile dai 6 ai 32 cm, che possono essere costituiti da un minimo di 3 strati a un massimo di 9. L'unione di questi pannelli piani orizzontali e verticali dà origine a una struttura scatolare al cui esterno viene disposto il cappotto termico, mentre all'interno una contro-parete isolata per il passaggio degli impianti. Trattandosi di pareti dotate di una elevata massa, sono caratterizzate da ottime prestazioni acustiche e termiche in condizioni estive, che consentono di garantire il comfort indoor anche nei mesi più caldi. La struttura è più rigida di quella a telaio, subisce quindi deformazioni molto ridotte che non danneggiano il cappotto o le finiture e si caratterizza perciò come preferibile nel caso di realizzazione di edifici multipiano.

Nel presente articolo verranno presentati gli studi condotti su una test room con struttura in platform-frame presso il Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale di Perugia.

2. Materiali e metodi

La test room è stata realizzata attraverso il finanziamento POR FESR 2014-2020, Asse I Azione 1.3.1. "Sostegno alla creazione e al consolidamento di start-up innovative ad alta intensità di applicazione di conoscenza e alle iniziative di spin-off della ricerca", ottenuto dall'azienda di costruzioni in legno Abitare+ con la convenzione con il Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale dal nome "Ricerca e sviluppo per l'ottimizzazione morfologica ed energetica inerente processi realizzativi e abitazioni in legno". Tale progetto prevede una fase di sperimentazione diretta dei risultati ottenuti dalle ricerche avviate con la convenzione, per valutare l'attendibilità del modello di comfort utilizzato nella simulazione. Le ricerche riguardano il processo di miglioramento delle prestazioni energetiche e dei costi delle strutture in legno realizzate dall'azienda, basandosi da un lato sull'ottimizzazione dei pacchetti costruttivi in loro possesso, dall'altro sulla sperimentazione di pannelli "decompensati" in legno che reagiscono passivamente alle variazioni di umidità relativa, in grado di deumidificare gli ambienti umidi grazie alla ventilazione naturale. La finalità del progetto è la definizione della "Casa che respira", un prototipo di casa in legno autosufficiente (Fig. 1).

Figura 1. Pianta e prospetti quotati della test room.

L'intervento ha portato alla realizzazione di una test room temporanea su un piano fuori terra, con ingombro planimetrico di circa 20 m² e altezza media 2,4 m, che poggia su una fondazione di tipo superficiale con platea di spessore 25 cm, caratterizzata da tre pareti completamente opache e un'unica apertura vetrata in direzione sud. Le strutture portanti fuori terra sono realizzate con pareti in legno lamellare secondo la tipologia platform-frame, realizzate con un'intelaiatura di travi base da 12 cm al cui interno viene inserito un isolante in lana minerale e successivamente chiusa con pannelli tipo OSB/3 di spessore 15 mm da entrambi i lati, con funzione di irrigidimento e controvento. La parete è completata sul lato esterno con un isolamento a cappotto di spessore minimo 6 cm successivamente rasato e tinteggiato, mentre nel lato interno è disposta una controparete isolata a doppia lastra in cartongesso per il passaggio degli impianti (Fig. 2).

Figura 2. Varie fasi costruttive della test room.

La copertura è del tipo a falda unica con inclinazione di 10° e internamente realizzata con travi a vista in legno lamellare e perlinato di spessore 23 mm. Il pacchetto termoisolante è di tipo ventilato, realizzato con freno al vapore, isolante di spessore 12 cm, telo traspirante, camera di ventilazione, pannello OSB/3 da 12 mm di chiusura e guaina ardesiata impermeabilizzante. Circa 15 m^2 di pannelli fotovoltaici a film sottile con batteria di accumulo garantiscono il funzionamento della pompa di calore, necessaria per raffrescare e riscaldare, simulando le condizioni termo-igrometriche invernali ed estive interne tipiche di un ambiente residenziale.

2.1. I pannelli “decompensati”

L'importanza dell'uso del legno nel settore delle costruzioni può estendersi ulteriormente considerando il suo ruolo come smart material naturale [11]: il suo comportamento igroscopico lo rende responsivo alle variazioni ambientali di umidità relativa. È noto, infatti, che il legno cerca costantemente di portarsi in equilibrio igroscopico con l'ambiente circostante, ritirandosi e rigonfiandosi [12]. Nonostante sia uno dei materiali più antichi mai usati dall'uomo, questo comportamento responsivo lo avvicina ai più moderni e sofisticati materiali intelligenti, con il vantaggio di avere un ridotto costo e un basso impatto ambientale. Materiali riciclabili e strategie passive di progettazione possono essere combinate insieme per migliorare il benessere negli ambienti costruiti [13], riducendo la necessità di ricorrere ai sistemi HAVC attivi [14].

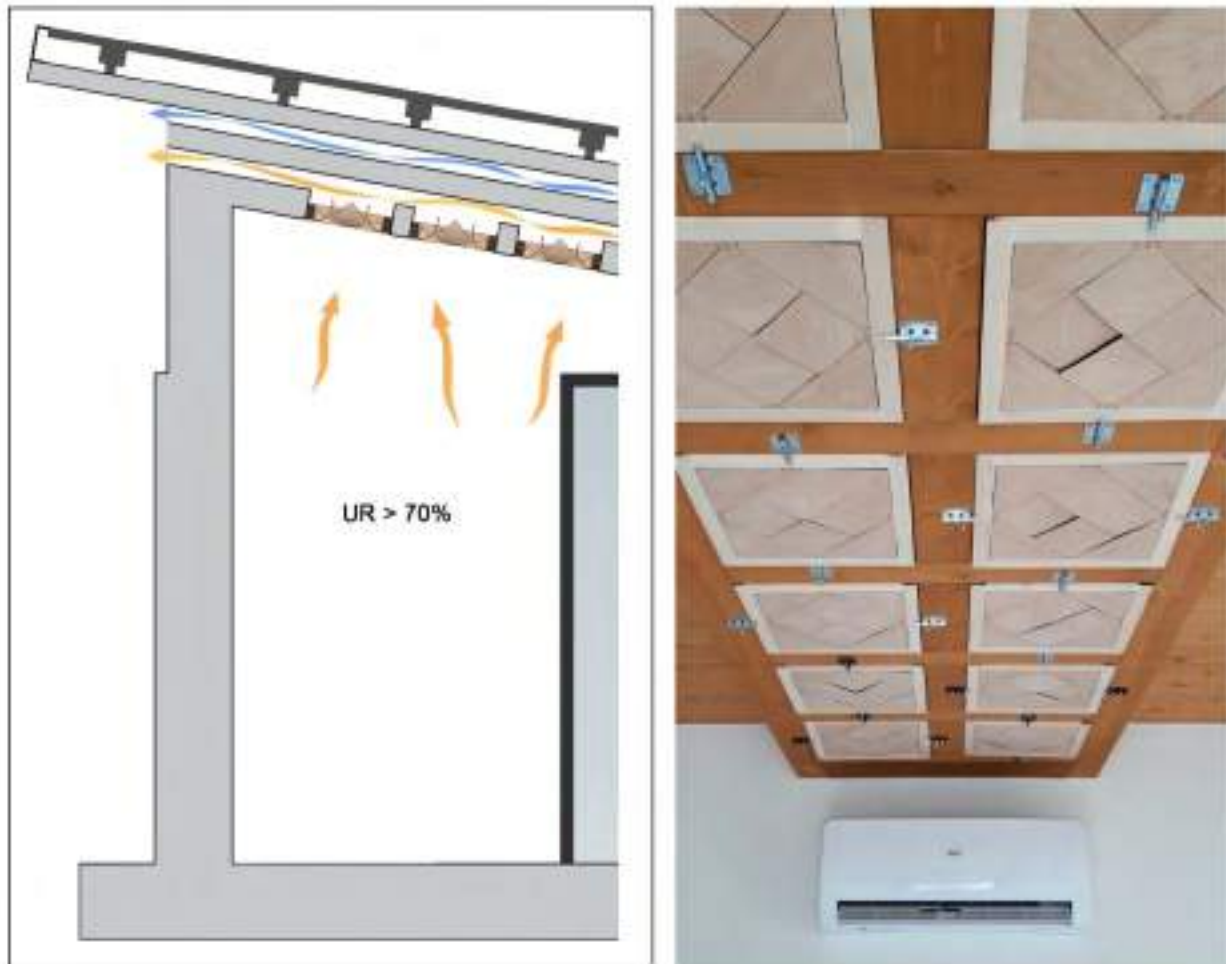
La biomimetica può suggerire strategie ed essere una fonte di ispirazione per molte problematiche [15] [16], come nel caso del comportamento igroscopico delle pigne [17], sul cui esempio è possibile realizzare un composito utilizzando un materiale igroscopico come strato attivo, che cioè subisce variazioni dimensionali sottoposto a diverse umidità, e uno non igroscopico per lo strato passivo, che deve invece contrastare le deformazioni [18]. Un pannello igroscopico interamente realizzato in legno [19] può manifestare lo stesso comportamento, flettendosi a seguito di variazioni di umidità, se i due strati sono incollati con la fibratura ortogonale [20-21] (Fig. 3).

Figura 3. Il comportamento del pannello “decompensato” replica quello delle pigne.



Nella test room, il controsoffitto è composto da pannelli realizzati come descritto e denominati “decompensati”, per la loro caratteristica di avere un comportamento opposto rispetto ai pannelli compensati, il cui scopo è quello di impedire le deformazioni dovute alle variazioni di umidità. Se il livello di umidità in una stanza è tale da causare malessere negli occupanti [22], i pannelli si aprono, consentendo all'aria umida, meno densa di quella secca, di infiltrarsi in un'intercapedine ventilata al di sopra dei pannelli, che la conduce quindi all'esterno grazie all'effetto camino (Fig. 4). Il risultato è quindi lo sviluppo di un sistema di ventilazione naturale che sfrutta l'effetto camino, i moti convettivi dell'aria umida e l'igroscopicità del legno per deumidificare l'ambiente passivamente, senza richiedere l'uso di energia.

Figura 4. Il funzionamento del sistema di ventilazione naturale (sinistra); il controsoffitto installato nella test room (destra).



2.2. Le pareti ottimizzate

Uno degli obiettivi della test room consiste nel testare la veridicità delle simulazioni effettuate tramite algoritmi generativi appositamente creati con lo scopo di individuare i pacchetti costruttivi più performanti, variando materiali isolanti e spessori, ottimizzando prestazioni energetiche e costi [23] [24].

La parete oggetto delle misurazioni è quella orientata verso nord ed è removibile al fine di poterla sostituire con diverse stratigrafie. Il monitoraggio è stato effettuato attraverso termoflussimetri, termocoppie, sensori di umidità e temperatura durante il periodo estivo. I dati acquisiti sono stati utilizzati per la determinazione della trasmittanza in situ da confrontare con quella simulata dall'algoritmo, facendo riferimento alla UNI ISO 9869¹, secondo la quale è possibile ottenere la resistenza termica dal rapporto tra la sommatoria della differenza di temperatura superficiale tra esterno e interno e la sommatoria dei flussi termici (equazione 1).

¹ UNI ISO 9869-1:2015, Isolamento termico - Elementi per l'edilizia - Misurazione in situ della resistenza termica e della trasmittanza termica.

$$R = \frac{\sum_{j=1}^n (T_{sij} - T_{sej})}{\sum_{j=1}^n q_j} \quad (1)$$

da cui si ricava la conduttanza L (equazione 2):

$$L = \frac{1}{R} \quad (2)$$

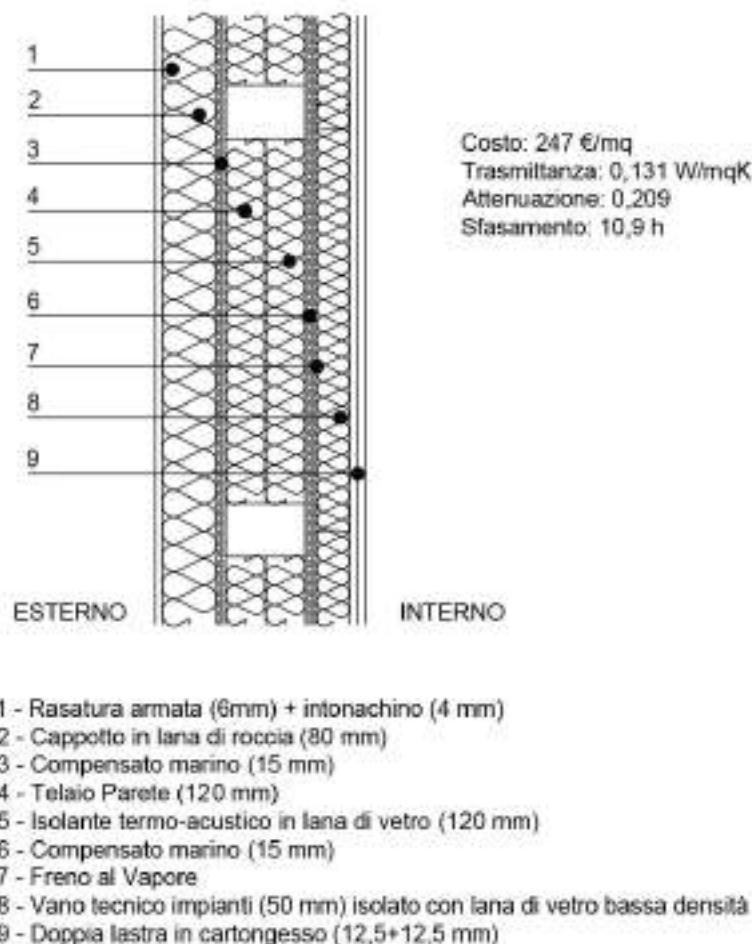
La trasmittanza termica, invece, si ottiene considerando le temperature dell'aria e le resistenze superficiali interna ed esterna (equazione 3).

$$U = \frac{\sum_{j=1}^n q_j}{\sum_{j=1}^n (T_{ij} - T_{ej})} \quad (3)$$

3. Risultati e discussione

Le misurazioni sono state effettuate su un pacchetto ottimizzato che combina al meglio i materiali isolanti più diffusi sul mercato (Fig. 5). È stato considerato il periodo di misura 21-24 luglio 2019, in cui il gradiente di temperatura si è mantenuto sufficientemente elevato da consentire un calcolo attendibile della trasmittanza, nonostante l'incidenza del sole sulla parete nelle ultime ore del pomeriggio.

Figura 5. La stratigrafia della parete nord oggetto di studio nella test room.



Per quanto riguarda le temperature misurate, si osservano oscillazioni giornaliere della temperatura esterna piuttosto ampie, con i valori notturni che in alcuni casi arrivano a scendere al di sotto di quello interno (costante a 20 °C). La temperatura dell'aria esterna varia generalmente tra i 15 e i 40 °C, mentre quella dell'aria interna, sia in prossimità della parete nord, sia in prossimità della parete est, si mantiene sempre costante intorno ai 20 °C, con picchi che corrispondono ai cicli di attacco/stacco che il condizionatore attiva autonomamente per mantenere la temperatura impostata. Per quanto riguarda le temperature superficiali, tralasciando il picco delle ultime ore del pomeriggio, la parete nord subisce un innalzamento della temperatura già a partire dalle ore 13, poiché risente della radiazione solare incidente sui lati adiacenti (Fig. 6). I flussi raggiungono il massimo nelle ore serali e notturne, tra le 21 e le 6 circa, per effetto dello sfasamento termico del pacchetto. In particolare, per quanto riguarda il lato nord, in cui le temperature massime si registrano tra le 13 e le 19 circa, si ha un leggero aumento del flusso entrante a partire dalle 21, che rimane all'incirca costante fino alle 6, per poi diminuire nuovamente (Fig. 7).

Figura 6. Confronto tra le temperature dell'aria e della parete nord, internamente ed esternamente.

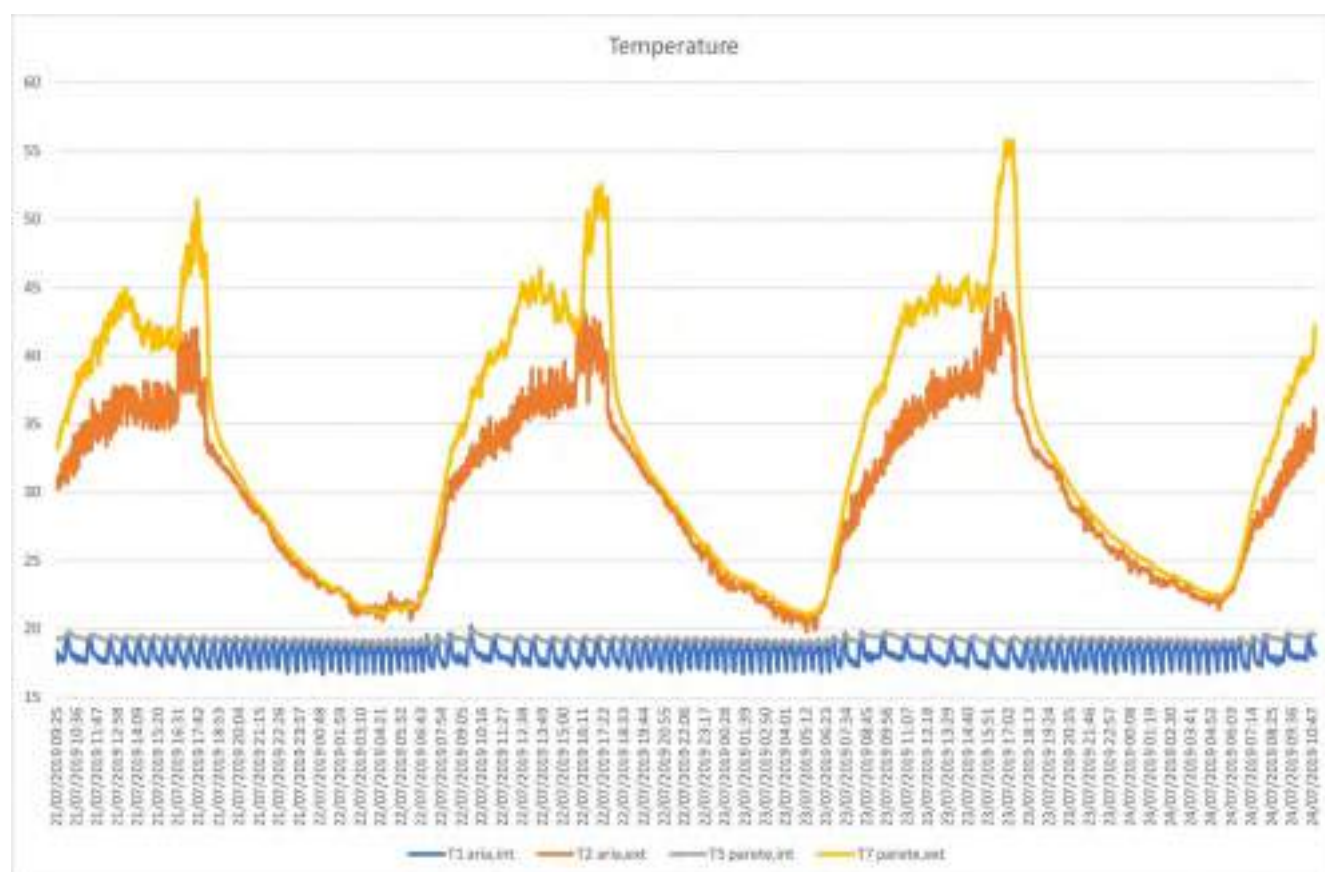
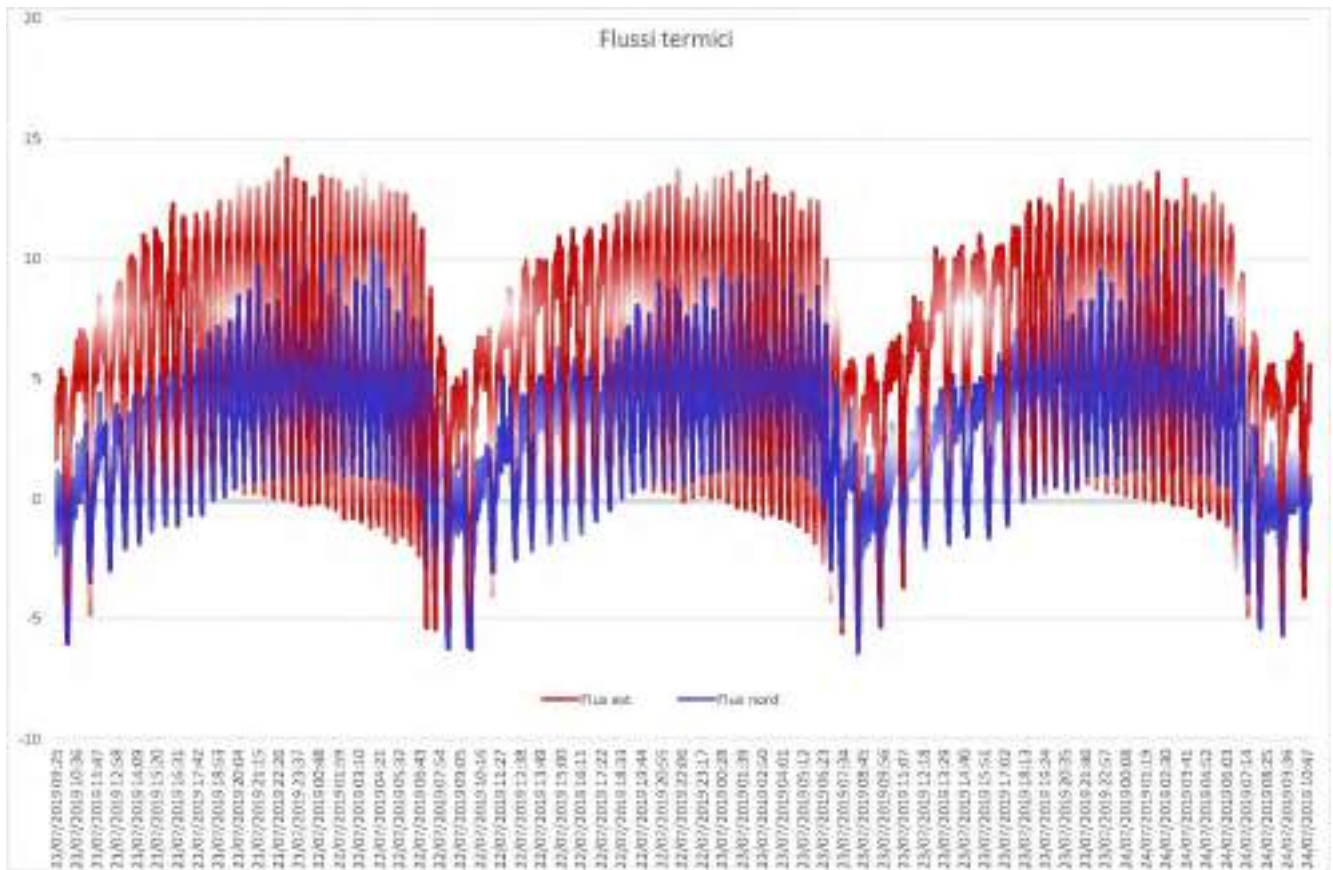


Figura 7. Confronto tra i flussi termici entranti dalla parete nord e dalla parete est.

Le acquisizioni hanno quindi consentito di ricavare i seguenti parametri:

- Resistenza termica: $R = 5.233 \text{ m}^2\text{K/W}$
- Conduttanza: $L = 0.191 \text{ W/m}^2\text{K}$
- Trasmittanza: $U = 0.185 \text{ W/m}^2\text{K}$

Alla misura della trasmittanza va aggiunta una percentuale di errore di $\pm 10\%$, per cui risulta pari a $0.185 \pm 0.02 \text{ W/m}^2\text{K}$.

La trasmittanza misurata in situ risulta maggiore di quella calcolata tramite l'algoritmo, pari a $0.131 \text{ W/m}^2\text{K}$. Considerando la percentuale di incertezza del 10% della misurazione diretta, dovuta a molteplici fattori, nonché il fatto che i valori dichiarati delle conducibilità termiche dei materiali isolanti presentino anch'essi percentuali di variabilità, si può concludere che il comportamento reale rispecchia in maniera piuttosto fedele quello ricavato dalle simulazioni.

5. Considerazioni conclusive

La spinta che ha orientato le politiche globali verso delle scelte più ecosostenibili si può articolare, nel settore delle costruzioni, in due principali direzioni: da un lato, c'è un continuo sviluppo delle tecnologie avanzate per l'automatizzazione dei processi, dalla robotica alla sensoristica, fino allo sviluppo di edifici intelligenti in grado di auto-regolarsi e ottimizzare spese e consumi. Dall'altro lato, si assiste a un cambiamento di rotta rispetto al corso naturale del progresso tecnologico: il ritorno a

metodi costruttivi, materiali e tecniche di progettazione ispirati dal passato o dalla natura, di cui ne costituiscono una rilettura in ottica contemporanea, nel tentativo di perseguire un modello di sviluppo più sostenibile con un approccio quindi totalmente opposto rispetto a quello basato sulle nuove tecnologie.

Nell'era dell'automazione e della rincorsa all'efficienza energetica, l'integrazione dei sistemi automatizzati negli edifici diventa essenziale. Le architetture sono intelligenti già da molti anni, ma il passo successivo verso il quale si indirizza la ricerca è, paradossalmente, un parziale ritorno all'analogico, rispondendo soprattutto al desiderio di naturalità che implicitamente è insito nella scelta di tale materiale. L'obiettivo è ancora una volta legato all'integrazione: tecnologia da un lato, reinterpretazione della tradizione dall'altro. L'attuale logica immobiliare è sì dominata da esigenze prestazionali, ma parimenti rimangono le questioni nevralgiche dell'abitare, i temi dell'architettura che sempre supera la mera funzionalità. Un'osservazione critica dei materiali può farne emergere caratteristiche che, applicate in maniera diversa dal consueto, possono rivelarsi decisive in specifiche situazioni, e che valorizzano le olistiche questioni legate alla sostenibilità e al benessere, che è anche, e soprattutto, frutto della percezione.

Si aprono così nuove frontiere, che declinano le logiche di *biophilic design*, dove la simulazione digitale è il luogo del modello dove far convergere le diverse informazioni e i differenti impatti della forma architettonica sull'uomo. La modellazione computazionale necessaria per la sua realizzazione diviene allora il primo tema di una ricerca integrata capace di valorizzare le capacità di calcolo del digitale per trovare soluzione "*for the best*". La simulazione anche visiva, che si connette allo studio della percezione, sostiene i valori della reinterpretazione del design della natura. La sinergia fra le diverse discipline porta a riflettere e a studiare le molteplici questioni dell'abitare, ricercando risposte alle molteplici esigenze e desideri dell'uomo.

Bibliografia

1. Gardino, P., Il Mercato Italiano Delle Case in Legno Nel 2010. Analisi del mercato. Previsioni fino al 2015. (2010).
2. Carcassi, O. B., De Angelis, E., Iannaccone, G., Malighetti, L. E., Masera, G., & Pittau, F., Bio-based materials for the italian construction industry: Buildings as carbon sponges. *Res. Dev.* (Springer, 2020), pp. 237–247. https://doi.org/10.1007/978-3-030-33256-3_23.
3. Alderman, D., Housing and construction markets. In UNECE/FAO, ed., *For. Prod. Annu. Mark. Rev. 2012–2013. Geneva Timber For. Study Pap. 33. For. Timber Sect.* (Geneva, 2013), pp. 115–122.
4. Sathre, R. & Gustavsson, L., *A state-of-the-art review of energy and climate effects of wood product substitution* (2009).
5. Alderman, D., No Title. In UNECE/FAO, ed., *For. Prod. Annu. Mark. Rev. 2018-2019* (Geneva, 2019), pp. 112–125.
6. Buchanan, A. H. & Levine, S. B., Wood-based building materials and atmospheric carbon emissions. *Environmental Science and Policy*, 2 (1999) 427–437. [https://doi.org/10.1016/S1462-9011\(99\)00038-6](https://doi.org/10.1016/S1462-9011(99)00038-6).
7. Cabeza, L. F., Barreneche, C., Miró, L., Morera, J. M., Bartolí, E., & Inés Fernández, A., Low carbon

- and low embodied energy materials in buildings: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23 (2013) 536–542. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.03.017>.
8. O'Connor, J. & Dangerfield, J., The Environmental Benefits of Wood Construction. *Proc. 8th World Conf. Timber Eng. vol 1* (2004), pp. 171–177.
 9. Corona, P., Chianucci, F., Quatrini, V., Civitarese, V., Clementel, F., Costa, C., Floris, A., Menesatti, P., Puletti, N., Sperandio, G., Verani, S., Turco, R., Bernardini, V., Plutino, M., & Scrinzi, G., Precision forestry: concepts, tools and perspectives in Italy. *Forest@ - Rivista di Selvicoltura ed Ecologia Forestale*, 14 (2017) 1–12. <https://doi.org/10.3832/efor2285-014>.
 10. Buchanan, A., *Energy and CO 2 Advantages of Wood for Sustainable Buildings* (University of Canterbury, 2007).
 11. Ugolev, B. N., Wood as a natural smart material. *Wood Science and Technology*, 48 (2014) 553–568. <https://doi.org/10.1007/s00226-013-0611-2>.
 12. Giordano, G. & Bandini Orlandi, F., *Tecnologia del legno. 1, La materia prima* (UTET, 1981).
 13. Omrany, H. & Marsono, A., Optimization of Building Energy Performance through Passive Design Strategies. *British Journal of Applied Science & Technology*, 13 (2016) 1–16. <https://doi.org/10.9734/bjast/2016/23116>.
 14. Rodriguez-Ubinas, E., Montero, C., Porteros, M., Vega, S., Navarro, I., Castillo-Cagigal, M., Matallanas, E., & Gutiérrez, A., Passive design strategies and performance of Net Energy Plus Houses. *Energy and Buildings*, 83 (2014) 10–22. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2014.03.074>.
 15. Benyus, J. M., *Biomimicry : innovation inspired by nature* (New York: Harper Perennial, 1997).
 16. Pawlyn, M., *Biomimicry in architecture* (London: RIBA Publishing, 2011).
 17. Dawson, C., Vincent, J. F. V., & Rocca, A.-M., How pine cones open. *Nature*, 390 (1997) 668–668. <https://doi.org/10.1038/37745>.
 18. Reyssat, E. & Mahadevan, L., Hygromorphs: from pine cones to biomimetic bilayers. *Journal of the Royal Society, Interface*, 6 (2009) 951–7. <https://doi.org/10.1098/rsif.2009.0184>.
 19. Holstov, A., Bridgens, B., & Farmer, G., Hygromorphic materials for sustainable responsive architecture. *Construction and Building Materials*, 98 (2015) 570–582. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2015.08.136>.
 20. Menges, A. & Reichert, S., Material Capacity: Embedded Responsiveness. *Architectural Design*, 82 (2012) 52–59. <https://doi.org/10.1002/ad.1379>.
 21. Wood, D., Vailati, C., Menges, A., & Rüggeberg, M., Hygroscopically actuated wood elements for weather responsive and self-forming building parts – Facilitating upscaling and complex shape changes. *Construction and Building Materials*, 165 (2018) 782–791. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2017.12.134>.
 22. Wolkoff, P. & Kjærgaard, S. K., The dichotomy of relative humidity on indoor air quality. *Environment International*, 33 (2007) 850–857. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2007.04.004>.
 23. Seccaroni, M. & Pelliccia, G., Customizable social wooden pavilions: A workflow for the energy, emergy and perception optimization in perugia's parks. *Digit. Wood Des. Innov. Tech. Represent. Archit. Des.* (Springer, 2019), pp. 1045–1062. https://doi.org/10.1007/978-3-030-03676-8_42.
 24. Bianconi, F., Filippucci, M., Pelliccia, G., & Buffi, A., Data driven design per l'architettura in legno.

Ricerche rappresentative di algoritmi evolutivi per l'ottimizzazione delle soluzioni multi-obiettivo. *Atti del XIX Congr. Naz. CIRIAF. Energ. e Svilupp. sostenibile* (Perugia: Morlacchi Editore University Press, 2019), pp. 61–72.

Didascalie

1. Pianta e prospetti quotati della test room.
2. Varie fasi costruttive della test room.
3. Il comportamento del pannello “decompensato” replica quello delle pigne.
4. Il funzionamento del sistema di ventilazione naturale (sinistra); il controsoffitto installato nella test room (destra).
5. La stratigrafia della parete nord oggetto di studio nella test room.
6. Confronto tra le temperature dell'aria e della parete nord, internamente ed esternamente.
7. Confronto tra i flussi termici entranti dalla parete nord e dalla parete est.

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Zero Emission Burg. Riqualificazione energetica nel territorio di Campello sul Clitunno

Fabio Bianconi ¹, Marco Filippucci ¹ and Michela Meschini ^{1,*}

¹ Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale, Università degli Studi di Perugia, Via G. Duranti 93

* Autore di riferimento. E-Mail: michela.meschini@yahoo.com

Abstract: La presente ricerca si occupa della riqualificazione energetica di Borgo Lizori, un insediamento situato lungo la fascia olivata che collega Assisi e Spoleto, in prossimità di Trevi. Il borgo, abbandonato fino alla metà degli anni Settanta, ha subito un processo di recupero che lo ha portato ad essere un esempio di applicazione delle buone pratiche. Le attuali politiche volte al risparmio energetico hanno dato l'input ad una ricerca volta a rendere autonoma non una singola abitazione, ma tutto il borgo, mantenendo quelli che sono i caratteri peculiari tipici delle realtà storicizzate.

Keywords: nZeb; energy requalification; burg; energy retrofits; heritage buildings.

1. Introduzione

Il presente studio si propone di definire una strategia di rigenerazione energetica di un borgo storico, a paradigma di una replicabile strategia progettuale del percorso sviluppato attuabile in una parte consistente del nostro patrimonio architettonico. L'elevato numero di borghi storici che caratterizzano l'Italia, da nord a sud, contribuisce fortemente a definire il paese dal punto di vista paesaggistico, storico, culturale e artistico. Il paesaggio di questi centri rivendica interessi scientifici, storici, ambientali che gli conferiscono ragioni di tutela, conservazione e valorizzazione, qualificandolo come patrimonio dell'umanità, risorsa sociale e culturale da aprire anche all'economico in uno sviluppo genuinamente sostenibile [1]. L'Italia detiene, inoltre, il record come paese con il maggior numero di siti UNESCO, dei quali almeno la metà sono borghi storici [2]. Tale connotazione si riflette in particolar modo sull'economia, saldamente basata sul turismo che conta più di 400 milioni di presenze ogni anno, apportando una riflessione sostanziale sulla sostenibilità energetica di tali luoghi e sul complesso e contraddittorio rapporto ivi comunque presente, a volte in modo profondamente impattante o viceversa decisamente costretto. Per tutelare ma anche valorizzare il paesaggio, è necessario

promuovere una progettazione integrata di quelle infrastrutture necessarie all'efficientamento energetico capace di relazionarsi anche con questioni più proprie del dibattito architettonico, che non si fermino al nascondimento, al camouflage, né al predominio della tecnica e delle esigenze funzionali sui valori della tradizione.

Negli ultimi anni si è assistito ad un maggiore interesse verso le tematiche e alle tecniche volte alla riduzione dei consumi dell'energia necessaria per lo svolgimento delle attività umane, complici anche i cambiamenti climatici a cui stiamo assistendo. Tale attenzione si è manifestata anche a livello europeo, il cui Parlamento ha emanato specifici indirizzi che rivoluzionano il concetto di sostenibilità energetica [3]; allo stesso modo, l'Italia ha recepito tali normative attuandole con specifici leggi e decreti [4,5].

A livello internazionale molteplici studi si interessano di promuovere su superfici sempre maggiore le questioni dell'impatto energetico passando dai concetti di ZEB a ZEN [6,7], nel nostro territorio è importante promuovere riflessioni soprattutto sull'esistente, come mostrano le ricerche sviluppate dal CIRIAF per le avanzate certificazioni del complesso storico di sant'Apollinare [8,9]. Risulta quindi evidente l'importanza che assume il corretto mantenimento del patrimonio architettonico, specialmente se di rilevanza storico artistica. La riconversione-rigenerazione funzionale e la riqualificazione tecnologico-ambientale del patrimonio edilizio esistente a elevato valore testimoniale portano in sé elementi fortemente interdisciplinari per i quali i vari settori scientifico disciplinari tendono ancora a esprimersi in maniera troppo autonoma [10].

Nell'affrontare la tematica della riqualificazione dei borghi storici, risulta fondamentale individuare una metodologia comune, seppur indicativa, che indirizzi gli interventi correttamente, nel rispetto delle innumerevoli diversità che caratterizzano ognuno di essi. Nello specifico, tali interventi vanno individuati con un approccio diversificato rispetto a quello che si adotta per gli edifici di più recente costruzione, dando quindi la priorità assoluta all'aspetto conservativo del restauro [10]. La realizzazione di nuovi interventi edilizi nel rispetto delle più recenti normative sul risparmio energetico deve necessariamente procedere parallelamente alla riqualificazione dell'edificato esistente per ottenere dei risultati significativi. La direttiva europea 2018/844/UE, infatti, aggiornando la direttiva 2010/31/UE (EPBD) sulla prestazione energetica nell'edilizia e la direttiva 2012/27/UE (DEE) sull'efficienza energetica, stabilisce che gli stati europei debbano adottare delle misure per la ristrutturazione degli edifici, residenziali e non, pubblici e privati, al fine di ottenere un parco immobiliare decarbonizzato e ad alta efficienza energetica entro il 2050, con obiettivi intermedi fissati al 2030 e 2040. La conversione degli edifici in nZEB nearly Zero Energy Buildings [11,12] è quindi una tematica centrale e attuale nel panorama internazionale, nonché un obiettivo da perseguire tassativamente nei prossimi decenni.

La metodologia di intervento di riqualificazione da applicare è strettamente dipendente dalla tipologia di edificio; se si considera che, secondo i dati europei, circa il 30% del patrimonio immobiliare europeo è costituito da edifici storici [13], si comprende la portata di tali interventi. È necessario individuare un buon compromesso tra la riqualificazione energetica degli edifici storici, volta al miglioramento dei consumi, e la conservazione di tale patrimonio e delle sue caratteristiche [14]. In Italia ci sono moltissimi esempi di edifici antichi che sono stati ristrutturati e spesso riconvertiti a nuove

destinazioni d'uso, nel rispetto dei caratteri originari; ciò è possibile tenendo a mente le peculiarità dell'immobile e il fatto che anche la semplice installazione di impianti HVAC richiede una valutazione attenta degli spazi.

Un edificio, per essere considerato storico, deve avere un'età sufficiente (maggiore di settanta anni, come stabilito dalla L. 124/2017 del Codice dei beni culturali e del paesaggio), un buon livello di integrità fisica e una certa rilevanza storica [15]. L'aumento delle prestazioni energetiche di tali edifici, così come di quelli senza alcuna valenza storica, è possibile tramite dei retrofit, definiti come la modificazione di componenti, sistemi o edifici per il miglioramento delle performance. Tuttavia, l'edificio antico differisce da quello contemporaneo per molteplici caratteristiche fisiche e per i principi di conservazione che a esso vanno applicati; questi aspetti fanno sì che i retrofit usati per gli edifici contemporanei spesso non siano adatti a quelli storici [16].

La progettazione che si interessa del patrimonio culturale deve affrontare le molteplici questioni poste all'interno del concetto di paesaggio, che ben supera il riduttivismo del pittoresco, del panorama, del solo vedere. Come afferma anche normativamente la Convenzione Europea del Paesaggio, lo si può definire come "una determinata parte di territorio, così come è percepita dalle popolazioni, il cui carattere deriva dall'azione di fattori naturali e/o umani e dalle loro interrelazioni. Diventa quindi fondamentale includere i nuovi temi inerenti alla relazione che si innesca fra un'opera e chi vive i luoghi, al significato dei segni, temi che oggi assumono una notevole rilevanza nel dibattito contemporaneo, ma che possono essere arricchiti da percorsi di ricerca anch'essi scientifici. Va promossa una progettazione attiva e integrata, che ricerca soluzioni in grado di coniugare tutela del paesaggio e nuovo sviluppo, evitando che il binomio tutela - sviluppo venga inteso come un'antitesi insanabile.

La presente ricerca si pone come obiettivo l'integrazione delle questioni architettoniche e impiantistiche promuovendo buone pratiche che superino la semplice mitigazione, ma determinino un'applicazione di sistemi di retrofit che permettano di adeguarsi agli standard energetici senza rinunciare alle caratteristiche peculiari e ai valori del luogo, ponendo pertanto a premessa una lettura e un'analisi degli spazi architettonici e delle loro mutue relazioni.

2. Il caso studio

Il caso studio è rappresentato da Borgo Lizoni, un insediamento situato sulla collina tra Foligno e Spoleto nella città di Campello sul Clitunno (PG) e patrimonio mondiale dell'UNESCO. I primissimi abitanti della zona furono gli Umbri, un popolo italico proveniente dall'Europa centro-orientale che giunse nella penisola intorno al 1000 a.C. Successivamente, il luogo prenderà il nome di castello di Pissignano, derivato dall'antico Pissinianum, ossia piscina di Giano. Il primo nucleo si sviluppò già in epoca romana lungo la Flaminia, mentre successivamente si formò quello collinare, dove si stabilì una piccola comunità benedettina, presumibilmente intorno al XI secolo. Tra il XI e il XII secolo i monaci eressero una cinta muraria intorno al nucleo abitato, che prese perciò il nome di Borgo San Benedetto. Nel corso dei secoli, il borgo fu spesso conteso a causa della sua posizione strategica privilegiata.

Il recupero del Borgo, avvenuto dalla metà degli anni Settanta, da una parte ha ridato nuova vita ad un luogo che era abbandonato, dall'altra è stata occasione per l'applicazione delle buone pratiche:

sono stati recuperati i materiali locali, messi in opera con le tradizionali tecniche costruttive, tanto da essere mostrate al Congresso mondiale dell'IUA nel 2005.

La sua forma triangolare ha il vertice a monte, con torri originariamente disposte agli angoli e sui due lati inclinati in posizione intermedia. L'impianto urbanistico è piuttosto caratteristico: presenta un modello compatto di disposizione a terrazze di edifici con lotti paralleli e un trend che si imposta sulle curve di livello, degradanti rapidamente lungo il pendio. Il villaggio è in perfetto stato di conservazione e presenta forme architettoniche in relazione con la natura, nonché elementi decorativi puramente artistici [17].

Nello stesso Borgo Lizori è presente però anche un traliccio di approvvigionamento dell'energia elettrica, ben visibile soprattutto se si percorre la strada statale: il paesaggio di olivi viene dunque "tagliato" dalla luce, un tema palese, seppur poco discusso, che contrasta con le rigide norme di tutela architettonica dello spazio insediativo o con le molteplici leggi di tutela del paesaggio e dell'immagine. Il caso studio si svela allora come un vero e proprio paradigma che vede da una parte il paesaggio e la sua preservazione, e dall'altra la sostenibilità e l'energia, quasi debbano essere due temi contrapposti.

La necessità di ritrovare un equilibrio tra le esigenze legate allo sviluppo economico e il mantenimento della qualità dei territori e paesaggi attraversati richiede di rivedere i modi in cui le infrastrutture si inseriscono nei processi di trasformazione del paesaggio. D'altra parte, il paesaggio è infrastruttura in quanto costituisce il tramite che ci permette di entrare in relazione con lo spazio che ci circonda, da ogni punto di vista, e che ci consente di svolgerci delle attività. Questo è il compito dell'infrastruttura, cioè "stare tra", e infatti il paesaggio sta tra noi e la natura. Concepire l'infrastruttura come un paesaggio e il paesaggio come un'infrastruttura apre all'architettura del paesaggio il compito di indagare innanzitutto i processi di evoluzione del territorio [18].

La metodologia adottata ha visto come prima fase il rilievo fotogrammetrico dell'intero borgo, effettuato mediante un drone; attraverso software dedicati si è ottenuto un modello digitale, il quale è stato successivamente importato in ambiente BIM. L'utilizzo di tale piattaforma ha consentito al modello di aggiungere una serie di dettagli relativi alla struttura dei singoli edifici, che vanno dalla stratigrafia dei paramenti murari a quella delle coperture, passando per le tipologie di impianto termico. Tale implementazione di dati ha permesso di effettuare una serie di analisi sullo stato di fatto dal punto di vista energetico, consentendo di sviluppare una serie di strategie progettuali per la riqualificazione del singolo elemento e, di conseguenza, dell'intero borgo.

3. Gli interventi proposti

Il primo passo per l'efficientamento energetico del borgo è stato lo studio dell'involucro edilizio, in particolare sono state studiate sia le pareti esterne che la copertura. Per le prime è stato necessario definire l'attuale stratigrafia, costituita dalla tipica 'muratura a sacco' che ben rappresenta i borghi storici e sintetizzarla in una serie di tipologie in base allo spessore del paramento murario.

Nella seguente tabella si riportano i risultati relativi alla trasmittanza (Tabella 1):

Tabella 1. Risultati relativi alla trasmittanza delle pareti.

Nome Tipologia	Spessore (m)	Trasmittanza (W/M ² k)
Tipo 1	0.27	2.738
Tipo 2	0.37	2.315
Tipo 3	0.47	2.006
Tipo 4	0.67	1.340
Tipo 5	0.72	1.223
Tipo 6	0.87	1.046

Una volta definito lo stato di fatto, si è passati alla riqualificazione energetica, con l'obiettivo di poter bilanciare gli aspetti di preservazione con quelli di valorizzazione storico-artistica ed economica e con le rinnovate esigenze di benessere e di sostenibilità; per questo come soluzione progettuale viene proposto l'inserimento di un retrofit, anziché il classico cappotto termico apposto all'esterno dello spessore murario, che avrebbe nascosto le pietre faccia vista caratteristiche del borgo. Per maggior completezza, è stato scelto un set di 10 isolanti, che sono stati apposti per ognuna delle tipologie di parete.

A titolo di esempio si riporta il riepilogo dei valori delle trasmittanze calcolate per la tipologia 1 (Tabella 2):

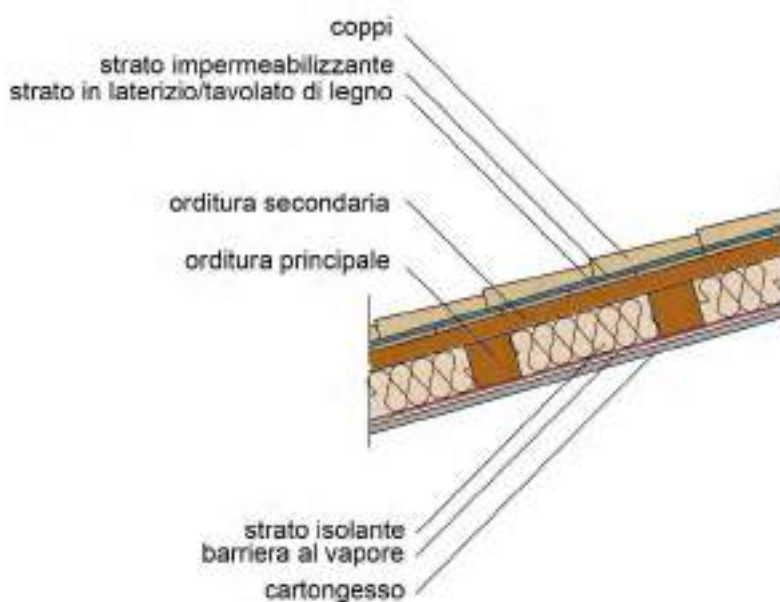
Tabella 2. Valori della trasmittanza relativa al tipo 1.

Isolante	Spessore (m)	Trasmittanza (w/m ² k)
Perlite	0.16	0.278
Silicato di Calcio	0.24	0.280
Lana di roccia	0.12	0.260
Lana di vetro	0.10	0.275
Vetro cellulare	0.20	0.267
Fibra di legno minerale	0.20	0.280
Fibra di legno flessibile	0.12	0.280
Sughero	0.14	0.257
XPS	0.12	0.268
EPS	0.12	0.268

Per quanto riguarda le coperture, la metodologia costruttiva adottata, negli anni in cui Lizori è stato ricostruito, era profondamente differente rispetto alle attuali tecniche costruttive, in particolare si nota la totale mancanza di sistemi di isolamento termico.

Per la riqualificazione è possibile agire in due modi: all'intradosso o all'estradosso, a seconda di come viene disposto lo strato isolante. Nel primo caso (Figura 1) la struttura esistente non viene modificata, ma si agisce all'interno, ovvero all'intradosso del solaio lo strato isolante viene quindi interposto tra una trave e l'altra.

Figura 1. Stratigrafia della riqualificazione all'intradosso.

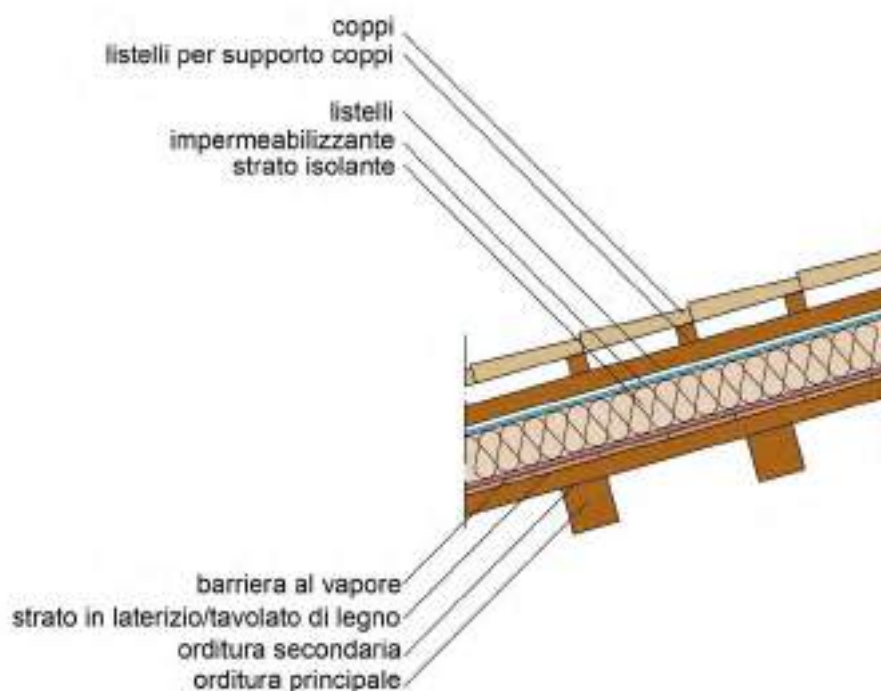


Si riportano i relativi alla trasmittanza dopo l'apposizione dello strato isolante (Tabella 3):

Tabella 3. Risultati relativi alla trasmittanza in relazione alla tipologia di isolante scelto.

Tipo di isolante	CASO A: PIANELLE		CASO B: TAVOLATO IN LEGNO	
	Trasmittanza (w/m ² k)	Spessore (m)	Trasmittanza (w/m ² k)	Spessore (m)
Lana di roccia	0.233	0.14	0.226	0.14
Lana di vetro	0.240	0.12	0.233	0.12
Fibra di legno flessibile	0.222	0.16	0.216	0.16
Sughero	0.233	0.16	0.226	0.16
Xps	0.222	0.16	0.216	0.16
Eps	0.239	0.14	0.232	0.14

La riqualificazione all'estradosso (Figura 2) prevede, invece, il rifacimento della copertura al di sopra della struttura portante, quindi all'estradosso del solaio.

Figura 2. Stratigrafia della riqualificazione all'estradosso.

Di seguito si riportano i valori delle trasmittanze ottenute, a seconda del tipo di isolante utilizzato, con il relativo spessore (Tabella 4):

Tabella 4. Risultati relativi alla trasmittanza in relazione alla tipologia di isolante scelto.

ISOLANTE	CASO A: PIANELLE		CASO B: TAVOLATO IN LEGNO	
	TRASMITTANZA (W/m ² K)	SPESSORE (m)	TRASMITTANZA (W/m ² K)	SPESSORE (m)
Lana di roccia	0.240	0.14	0.232	0.14
Lana di vetro	0.213	0.14	0.239	0.12
Fibra di legno minerale	0.233	0.16	0.227	0.16
Sughero	0.239	0.16	0.232	0.16
XPS	0.228	0.16	0.221	0.16
EPS	0.216	0.16	0.238	0.14

La **domotica** ha rappresentato il secondo passo dello studio, ed è stata applicata ad un appartamento del Borgo; è composto da salotto, sala da pranzo con angolo cottura, due camere matrimoniali di cui una con ingresso indipendente e due bagni per una superficie lorda di circa 123 m².

Nell'affrontare un progetto domotico il primo passo è quello di individuare le caratteristiche dell'impianto elettrico e termico dei locali in cui saranno previsti gli interventi. Nella fattispecie, il riscaldamento è autonomo, attuato mediante quattro convettori, che fungono anche per il raffrescamento estivo. Tali elementi sono posizionati nel soggiorno, nella cucina e nelle camere da

letto. Anche l'impianto elettrico è autonomo, centralizzato attraverso un quadro elettrico posto nel soggiorno.

Il passo successivo consiste nella scelta delle funzioni che si vogliono inserire. Si è pensato ad un sistema di gestione dell'illuminazione, con comandi digitali che si utilizzano come normali pulsanti e sono assolutamente silenziosi; un sistema di gestione della termoregolazione multizona, basato sul rilevamento della temperatura in ogni ambiente tramite sonde locali che, attraverso la centrale, danno il consenso ad attivare il riscaldamento/raffrescamento soltanto dove e quando serve. Differenziando la temperatura a seconda del tipo di stanza (soggiorno, camera da letto, ecc.) ed al momento della giornata in cui la si occupa (giorno, notte) si può pertanto giungere a realizzare un risparmio energetico fino al 30% rispetto a soluzioni di tipo tradizionale. Grazie al controllo carichi si ottiene la corretta gestione della massima potenza impiegata con scollegamento automatico, in caso di sovraccarico, degli elettrodomestici con priorità più bassa. Le priorità di funzionamento stabilite al momento della posa dell'impianto sono modificabili dall'installatore tramite semplice configurazione.

La diffusione sonora consente di scegliere e controllare il suono diffondendolo contemporaneamente in più ambienti. Amplificatori e diffusori, variamente distribuiti nell'abitazione, permettono l'ascolto sia della radio FM integrata che di sorgenti esterne quali lettori mp3 o CD.

Si possono impostare scenari in piena autonomia per gestire come meglio si preferisce le funzioni domotiche presenti nella casa. È infatti possibile creare gli scenari che si preferiscono generando a piacere accensioni, spegnimenti, attivazioni per ricreare in ogni momento l'atmosfera più gradita.

Nella figura seguente si riepilogano le funzioni inserite in ogni stanza dell'appartamento, messe in rete attraverso la tecnologia Bus (Figura 3):



L'appartamento appena descritto per lo studio della domotica è stato rappresentativo anche per lo studio dell'illuminazione interna. Come per il caso precedente si è prima definito lo stato attuale, che prevede per la maggior parte delle stanze l'utilizzo di lampade a sospensione per l'illuminazione generale e, in aggiunta, elementi puntuali come nel caso delle testate del letto.

Il progetto illuminotecnico, nell'ottica di un risparmio energetico, ha previsto l'inserimento di elementi che utilizzino lampade LED; allo stesso tempo, trovandoci di fronte ad un appartamento storico, si è pensato alla valorizzazione degli elementi che lo costituiscono, e che nel complesso fanno sì che l'ambiente risulti caldo ed accogliente. Per questo motivo, in tutte le stanze ad esclusione dei servizi igienici e del disimpegno, sono state inserite delle strisce led a soffitto, da apporre in corrispondenza delle travi in legno. La temperatura di colore è stata scelta di 3000 K, ovvero una luce calda. Nei servizi igienici, invece, è stata inserita una lampada a sospensione per l'illuminazione generale, e una puntuale in prossimità del lavabo, ad altezza dello specchio. Infine, nel disimpegno, sono stati inseriti tre punti luce che emettono flusso luminoso sia in basso che in alto, che creano una atmosfera calda e suggestiva.

Di seguito una vista globale dell'appartamento con la simulazione delle luci inserite (Figura 4):

Figura 4. Vista dell'appartamento dopo l'inserimento delle luci.



Di seguito il report dei consumi annui delle lampade inserite (Tabella 5):

Tabella 5. Consumi per ogni locale e totale

	Consumi (kwh/a)
Locale 2 (camera da letto)	350-440
Locale 3 (salotto)	84-130
Locale 4 (cucina/sala pranzo)	37-61
Locale 5 (bagno)	59-74
Locale 6 (camera da letto)	71-100
Locale 8 (bagno)	11-18
Locale 10 (disimpegno)	41
Totale	653-864

Considerando un prezzo dell'energia attuale di circa 0,062 €/KWh, il costo annuo varia tra i 40 e i 54 € all'anno, che potrebbe diminuire ulteriormente utilizzando lampade dimmerabili.

Il secondo caso studio ha previsto lo studio illuminotecnico in campo aperto, ed è rappresentato da uno dei vicoli di Borgo Lizori, evidenziato nella seguente immagine (Figura 5):

Figura 5. Borgo Lizori, localizzazione del vicolo scelto per la simulazione illuminotecnica.



Per lo studio illuminotecnico delle strade si fa riferimento alla norma UNI 11248:2016, in particolare al prospetto 1, che esplicita la classificazione delle strade secondo la normativa vigente ed associa, a ciascuna di queste, una categoria illuminotecnica di ingresso all'analisi dei rischi. Il caso in esame rientra nella categoria F "Strade locali urbane: aree pedonali, centri storici (utenti principali: pedoni, ammessi altri utenti)", con limite di velocità pari a 5 km/h e categoria illuminotecnica di ingresso C4/P2.

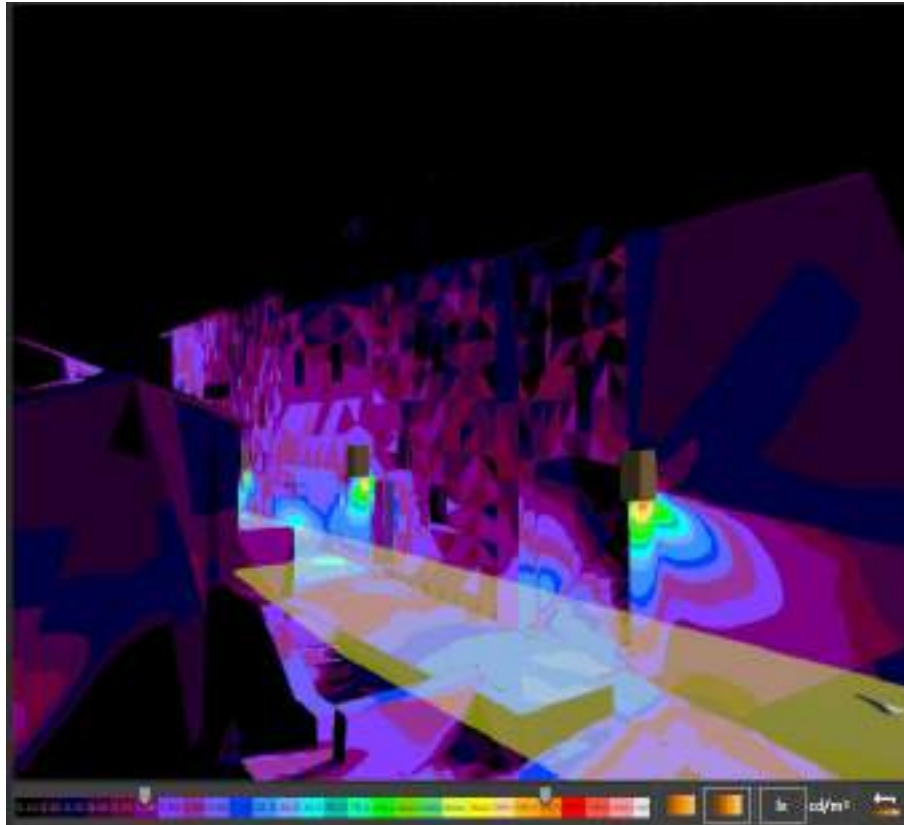
Il parametro su cui fare riferimento per le verifiche è l'Illuminamento orizzontale, definibile in base al prospetto 2 della predetta norma, che prevede un illuminamento orizzontale minimo mantenuto di 10 Lux.

Il primo passo per lo studio illuminotecnico è quello di avere un modello tridimensionale del Borgo; in questo caso dal modello BIM è stato possibile ottenere il formato .3ds, supportato dal programma DIALux EVO. Quest'ultimo permette, infatti, la simulazione illuminotecnica sia di ambienti interni che di esterni.

A questo modello sono state aggiunte le luci, in questo caso si è scelto di inserire degli elementi puntuali in corrispondenza degli ingressi delle abitazioni; in accordo con lo stile del Borgo la scelta è ricaduta su un modello di tipo tradizionale, all'interno del quale è inserita una lampada led da 10 watt ed una temperatura di colore di 3000 K, che corrisponde ad una luce bianco calda. In totale sono stati inseriti 10 punti luce.

Le simulazioni I risultati evidenziano come il valore dell'illuminamento orizzontale medio risulti rispettivamente di 11,9 e 10,5 Lux, superiori al valore minimo richiesto di 10 Lux.

Figura 6. Borgo Lizori, vista del modello dal software DIALux Evo con le mappe di illuminamento.



Per quanto riguarda i costi, è possibile effettuare un calcolo di massima, considerando che per ogni lampadina da 10 W inserita corrispondono 0,01 Kwh. Se si ipotizza un'accensione giornaliera media di 10 ore si ottiene un consumo annuo di 36,5 Kwh, il quale, moltiplicato per il costo di 0,062 €/Kwh, da un costo annuo di 2,26 € per ogni lampada accesa. Tale costo potrebbe vedere una riduzione con alcuni accorgimenti, come ad esempio, l'inserimento di un interruttore crepuscolare, che permetterebbe l'accensione e lo spegnimento solo quando necessario.

4. Conclusioni

Il tema della riqualificazione energetica nel contesto costruito rappresenta un tema di grande attualità; basti pensare che l'Italia detiene il record come paese con il maggior numero di siti UNESCO dei quali almeno la metà è rappresentato dai borghi storici. L'approccio multidisciplinare che ne deriva presenta sia delle complessità che delle contraddizioni, in quanto è fondamentale preservare l'integrità del nostro territorio e dei borghi che contraddistinguono il nostro paesaggio e allo stesso tempo pensare all'efficientamento energetico. Il caso studio scelto in tal senso è paradigmatico: si tratta di un insediamento immerso nella fascia olivata che collega Assisi e Spoleto e presenta le peculiarità tipiche del paesaggio umbro.

Borgo Lizori, che fino alla metà degli anni Settanta era in stato di abbandono, ha subito una trasformazione volta al recupero mediante l'applicazione delle tradizionali tecniche costruttive unite all'uso dei materiali locali. Le strategie di riqualificazione energetica previste dalla presente ricerca hanno avuto come obiettivo principale la preservazione delle caratteristiche dell'edificio, prevedendo dei *retrofit* in totale accordo con la tradizione.

Nel dettaglio, si sono studiate idonee soluzioni che consentono all'involucro edilizio di rientrare nei limiti imposti in termini di trasmittanza, sia a livello delle pareti esterne che nella copertura; per le prime, una volta definito lo stato di fatto, sono stati scelti un set di isolanti da apporre all'interno e calcolati gli idonei spessori attraverso gli algoritmi generativi. Per la copertura, invece, si sono pensate a due soluzioni, ovvero all'intradosso e all'estradosso, sempre nel rispetto dei limiti imposti dalla normativa.

Successivamente si è passati allo studio della domotica applicata ad un'abitazione tipo del borgo: attraverso la tecnologia a Bus, sfruttando l'impianto esistente, è possibile introdurre una serie di servizi, quali la regolazione delle luci e della temperatura interna, il controllo dei carichi, la diffusione sonora e la creazione di scenari. Nella medesima abitazione tipo è stato riprogettato anche l'impianto di illuminazione, ripensando la disposizione dei punti luce e prediligendo l'utilizzo di lampade led che consentono un notevole risparmio energetico. L'illuminazione è stata rivista anche nel caso tipologico di un vicolo del borgo, verificando i valori minimi di illuminamento orizzontale necessari e sempre inserendo lampade a basso consumo energetico.

Dagli studi effettuati si può dedurre come l'efficientamento energetico sensibile e scientificamente efficace del patrimonio storico non implichi un'azione di sopraffazione puramente tecnico-prestazionale della fabbrica antica e dei suoi delicati "ecosistemi" e valori testimoniali; piuttosto, rappresenta un principio di più efficace e consapevole conservazione del bene, dal momento che condizioni più stabili e adeguate degli ambienti e dell'involucro comportano minori fenomeni di degrado.

Lo sviluppo tecnologico volge sempre più verso logiche di mass customization [19], temi che si applicano con sempre più forza anche per interventi in ambito storicizzato. La complessità ivi insita, ma significanza di tali luoghi, impongono riflessioni più attente sul valore dei segni, sull'apporto che una progettazione integrata può dare alla rigenerazione di tali luoghi. Si tratta comunque di valorizzare in modo pieno le molteplici potenzialità insite nella tecnica, che anche anticipa l'evoluzione e lo sviluppo dei luoghi, che certamente condiziona le nostre scelte ma non impone implicitamente alcun predominio. Al centro viene posta sempre la ricerca, l'analisi, la rappresentazione dei luoghi, la simulazione dei molteplici impatti. È in tale processualità la centralità di tale ricerca, che approfondisce le qualità del luogo in un modello capace di raccogliere le molteplici informazioni. Dall'analisi attenta dell'esistente e delle sue trasformazioni possono nascere percorsi realmente sostenibili per lo sviluppo dei nostri luoghi.

Bibliografia

1. Coletta, T. Il paesaggio dei centri abbandonati. *Territorio della ricerca su insediamenti e ambiente*. 2008, 2, 117–126.

2. Burattini, C.; Nardecchia, F.; Bisegna, F.; Cellucci, L.; Gugliermetti, F.; Vollaro, A.; Salata, F.; Golasi, I. Methodological Approach to the Energy Analysis of Unconstrained Historical Buildings. *Sustainability* 2015, 7, 10428–10444.
3. *Direttiva Europea 31/2010/CE*; 2010;
4. *D.L. 63/2013*; 2013;
5. *D.M. 26/2015*; 2015;
6. Lavagna, M.; De Flumeri, C.; Bonanomi, M. *Edifici a consumo energetico zero: orientamenti normativi, criteri progettuali ed esempi di zero energy e zero emissioni buildings*; Maggioli Editore: Santarcangelo di Romagna, 2012; ISBN 9788838768692.
7. Ferrari, S.; Zanutto, V. Analisi e valutazioni energetico-ambientali di un edificio-tipo riqualificato secondo il target NZEB. *Documenti tecnici - Archivio della Produzione scientifica ENEA* 2012.
8. Manni, M.; Coccia, V.; Cavalaglio, G.; Nicolini, A.; Petrozzi, A. Best Practices for Recovering Rural Abandoned Towers through the Installation of Small-Scale Biogas Plants. *Energies* 2017, 10, 1224.
9. Castaldo, V.; Pisello, A.; Boarin, P.; Petrozzi, A.; Cotana, F. The Experience of International Sustainability Protocols for Retrofitting Historical Buildings in Italy. *Buildings* 2017, 7, 52.
10. Calzolari, M. *Prestazione energetica delle architetture storiche : sfide e soluzioni : analisi dei metodi di calcolo per la definizione del comportamento energetico*; FrancoAngeli : Milano, 2016; ISBN 9788891740885.
11. Kurnitski, J.; Saari, A.; Kalamees, T.; Vuolle, M.; Niemelä, J.; Tark, T. Cost optimal and nearly zero (nZEB) energy performance calculations for residential buildings with REHVA definition for nZEB national implementation. *Energy and Buildings* 2011, 43, 3279–3288.
12. Marszal, A.J.; Heiselberg, P.; Bourrelle, J.S.; Musall, E.; Voss, K.; Sartori, I.; Napolitano, A. Zero Energy Building – A review of definitions and calculation methodologies. *Energy and Buildings* 2011, 43, 971–979.
13. Pracchi, V.; Lucchi, E. *Efficienza energetica e patrimonio costruito*; Maggioli Editore: Roma, 2013; ISBN 8838762600.
14. Balocco, C.; Marmonti, E. Optimal and Sustainable Plant Refurbishment in Historical Buildings: A Study of an Ancient Monastery Converted into a Showroom in Florence. *Sustainability* 2013, 5, 1700–1724.
15. Mazzearella, L. Energy retrofit of historic and existing buildings. The legislative and regulatory point of view. *Energy and Buildings* 2015, 95, 23–31.
16. Webb, A.L. Energy retrofits in historic and traditional buildings: A review of problems and methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017, 77, 748–759.
17. Bianconi, F.; Filippucci, M.; Amoruso, G.; Bertinelli, M. FROM THE INTEGRATED SURVEY OF HISTORIC SETTLEMENTS TO THE PATTERN BOOK WITHIN THE BIM. *ISPRS - International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences* 2019, XLII-2/W9, 135–142.
18. Kipar, A. Infrastrutture e Paesaggio. In Proceedings of the Ce.S.E.T., Atti del XXXIX Incontro di Studio; Firenze University Press: Firenze, 2010; pp. 47–53.
19. Bianconi, F.; Filippucci, M.; Buffi, A. Automated design and modeling for mass-customized housing. A web-based design space catalog for timber structures. *Automation in Construction* 2019, 103.

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Frost damages in the shoots can be controlled using insulating organic material?

Alessia Di Giuseppe^{1,*}, Alberto Maria Gambelli¹, Federico Rossi¹, Andrea Nicolini¹, Nicola Ceccarelli² and Alberto Palliotti²

¹ Università degli Studi di Perugia, CIRIAF, Via G. Duranti n. 63, 06125 Perugia

² Università degli Studi di Perugia, Dipartimento di Scienze Agrarie, Alimentari e Ambientali, Borgo XX Giugno n. 74, 06121 Perugia

* Autore di riferimento. E-Mail: alessia.digiuseppe@crbnet.it

Abstract: Current climate changes are leading to an increase in the intensity and frequency of extreme events with a strong impact on agriculture. Late frosts are one of the main calamities for fruit trees and are a major cause of loss and reduction of productivity worldwide. With regard to the wine sector, the late frosts lead to the destruction of thousands of hectares of vineyards, with economic losses occurring all over the world. Given the importance of the wine sector in the world, more and more efforts are being made to identify methods, alternative to those already known (active or passive defence methods), capable of creating a low-cost protection and effective for vines, as well as reducing energy consumption. The present study aims to propose an innovative technique to solve the problems related to late frost on vineyards and limit its damages as much as possible. The result of researches has been the identification of an insulating material able to cover the vine shoots during late frosts and thus prevent their freezing: the cotton candy has proved to be an excellent thermal insulator, extremely light, easy to produce, cheap and completely biodegradable in a few hours. An experimental apparatus consisting of: a climatic chamber, an electrical wire simulating a vine branch and the cotton candy. Several tests were conducted with different amounts of cotton candy in order to identify an optimum balance between the costs of producing the insulating material and the reduction of energy consumption.

Keywords: Climate change; Late frosts; Wine sector; Cotton candy.

1. Introduction

The climate change scenarios forecast the rise of global temperatures, change in precipitation patterns and increase in the intensity and frequency of extreme events [1-2-3]. Drought, excessive temperature and high irradiance are considered limiting factors for agricultural productivity worldwide, exhibiting synergistic effects with concomitant consequences on growth, yield and fruit composition [4-5]. In the light of above, the main goals of the research activity in the last decade has been that of counteract the negative effects due to global warming [6]. However, during the Italian springs of 2016 (25 and 26 April) and 2017 (from 20 to 22 April) the air temperature dropped well below the sensitivity threshold of the young shoots after bud burst in several fruit tree species.

Frosts are one of the main causes of loss and reduction of productivity in agriculture and led, in some cases, to total crop failures. In particular, the late frost in agriculture is one of the world's main natural adversities for fruit trees both due to severity and to extent of the damage [7]: in fact, it doesn't occur in the middle of winter, when the vegetation is ready to defend itself, but when the crops are in the vegetative restart and therefore are more vulnerable [8].

By definition, late frosts are characterized by temperatures falling below zero degrees and, even if they usually last a few hours, they are damaging for the crops [8].

Late frosts mainly occur in temperate countries but can also be present in tropical areas. USA, especially California, is one of the most active country in developing systems to minimize frost damages [9]: in fact, the traditional method of active protection against frost based on mixing air with fans was invented in California in the early 1900s [7].

Economic losses due to late frost in agriculture are observed throughout the world. For instance, in the USA the productive and economic losses caused by late frosts are greater than any other harmful weather event [9] and in Italy, they cause important damage to production and affect all the main agricultural areas [10]. From a meteorological point of view, frosts can be distinguished, depending on the heat transfer mode, in convection and radiation frosts [7]. The convection frost occurs in valley regions during the night, when cool air races down the slope and concentrates in the valley floor. Instead, the radiation frost occurs in nights with clear sky and with no wind [8]. Generally late frosts are radiation frosts and they are characterized by a thermal inversion that results in soil and crops cooling [7-11]. There are two types of traditional methods to protect fruit trees against late frost damage: passive and active defence methods [7]. The passive defence methods are based essentially on appropriate choice of crop in order to avoid or reduce damage by frost (e.g. a crop with late vegetative restart). The active defence systems take place when the crop undergoes frosts and are characterized by shielding, dynamic and thermal means.

The shielding means provide heat by burning and protective smoke cloud; the dynamic means are based on air mixing by fans to prevent the thermal inversion. Finally, the thermal means take advantage of frost-free irrigation, i.e. continuous light rain produce ice crystals on crops which avoid temperature lower than zero degrees [8]. Late frosts in fruit production are constantly increasing due to climate changes, which anticipate the vegetative restart, and they also have a huge impact in the wine sector [12-13].

With reference to viticulture sector, these events, with air temperature lower than -5 °C per several hours, destroyed thousands of hectares of vineyards in several regions of Italy, France, Switzerland, etc [14]. Nevertheless, in both 2016 and 2017 years, the weather forecasts spread specific alarms about

the days and the night hours in which the air temperature would have fallen below the fateful 0 °C for at least 1 hour (ominous hypothermia for the survival of the young shoots and inflorescences).

In the major part of grape growing districts, the grape growers were unprepared and strong damages occurred with zeroing of yields and problems also for the survival of the vines and for the production in the following year.

In 2018, with a worldwide production of 285 million hectolitres of wine, Italy is once again the world's leading wine producer with 55 million hectolitres, followed by France and Spain.

The Italian surface used for growing vines consists in 658.000 hectares to wine grapes and 46.613 hectares to table grapes [15]. The wine sector represents for Italy an important sector: in fact, Italy ranks first in Europe with a production of about one million tonnes of table grapes, it ranks second as an exporting country of wine and fifth for the export of table grapes [16].

If late frosts occur when the grape is in bud break (this phenological phase of the grape is generally achieved when the air temperature is between 7 and 12 °C) [17], the negative consequences take place in the successive phenological phases, resulting in irregularities in the plant life cycle: delay in blossoming and setting, differences in the grape ripening. This delay in the development of the vegetation causes a decrease in production but does not seem to affect the quality of the grape [18-19]. Late frosts also have negative effects on the bunch. For example, decreases of temperature can cause spinning that consists in the transformation of the bunch into a tendril before flowering. During grape ripening, the berries acquire the characteristic composition of the grape variety. Their sugar content is affected by temperature changes: during the grape ripening, the sugars increase while the water content decreases. The sudden variations of temperature during the grape ripening, due to late frost, may cause changes in the sugar content of the berry as a correlation between the presence of sugars at ripening, average temperatures and daily insolation has been noted [17].

Given the importance of the wine sector in Italy, but also in other countries such as France, Spain, USA, more and more efforts are being made to identify economic techniques and methods that are easy to use, able to prevent the risk of late frost or limit its damage as much as possible.

Close to active defense systems, as anti-frost cookers, frost protection fans, anti-frost irrigation and ultimately the use of helicopters that require appropriate investments and qualified technicians, a low-cost and effective new protection system is needed. In fact, in Central and Northern Italy, considering the spring frost events in the last 3 decades (i.e. 1991, 1997, 2003, 2016 and 2017), it is possible to determine that severe frost can occur one time for every 5-6 years.

Although in the past some attempts to increase frost resistance with chemical compounds have been done (i.e. Amigo-Oil, Mefluidide, copper treatment, etc.) [20-21], the present study aims to propose an innovative technique to solve the problems related to late frost on vineyard from another point of view: instead of using already tested methods (either passive or active defence one), the wine shoots could be covered with an insulating material that prevents their freezing. Topic of the present research is defining a system able to solve the problems related to late frosts and, at the same time, reducing as much as possible, the energy use, in order to make this solution desirable and so boosting its diffusion [22]. This kind of solution involves a series of critical issues to consider.

First of all, the insulating material must be extremely light, so as not to damage the sprouts of vines on which it is placed. From a practical point of view, to cover the whole vineyard with a cloth when necessary is not a good solution and it would be easier to have a material that can be sprayed on shoots. It is therefore necessary that the material to be employed has the following characteristics:

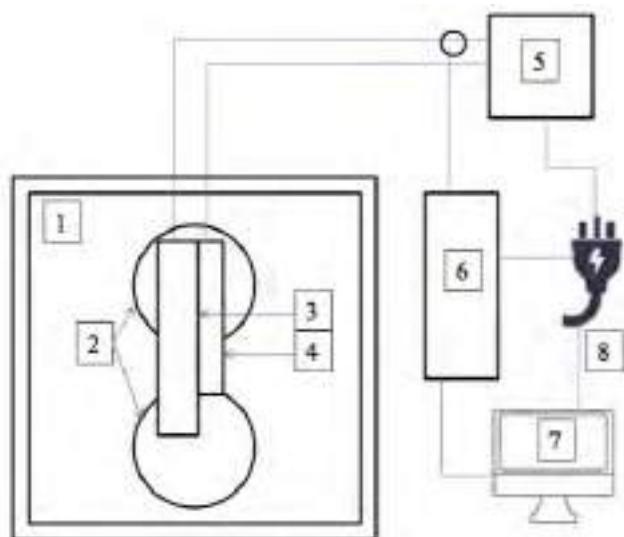
completely biodegradable, quick-dissolving (not more than one or two days), non-toxic for operators, crops and the surrounding environment. Finally, this material has to be cheap, so as to prefer its use instead of traditional methods. For all the reasons above reported, this research was carried out to evaluate the effectiveness of cotton candy of maintaining temperature of an electric wire (which simulate a vine shoot) above 0 °C and therefore avoiding frost damage. The cotton candy is extremely light, very easy to produce, cheap and it completely biodegrades within a few hours. An experimental apparatus has been set up in this study to simulate the heat loss that can characterize a vineyard plant in a rigid night. This apparatus allowed to determine the thermal insulation properties of cotton candy by measuring the energy necessary to maintain the temperature of the electric wire above zero degrees. In this work, six types of experiments have been conducted. At first, the wire to be maintained at a positive temperature value was placed inside a climatic chamber, without thermal insulation, to simulate a night frost. In the other five tests, the same experiment was carried out by wrapping the device with different amounts of cotton candy. In all tests, the thermal energy supplied to prevent the temperature falling below the water freezing point has been measured, and it was then used to determine the thermal resistance of the system.

The results obtained from the tests have shown that the cotton candy is an excellent thermal insulator and satisfies all the characteristics previously listed. In the second part of the paper an analysis on the cost of raw materials and on the reduction of thermal energy to keep the wire at the target temperature was conducted. In this way, it was possible to optimize the cost of the raw material to produce the insulating coating. However, there are still some elements that should be considered in using cotton candy as insulating material such as food competition, the risk of mould and the possible alteration of the organoleptic characteristics of the final product.

2. Experimental apparatus

An experimental facility was built to simulate what happens in young shoots of fruit tree species during artificially controlled frost events; it is schematically described in Figure 1.

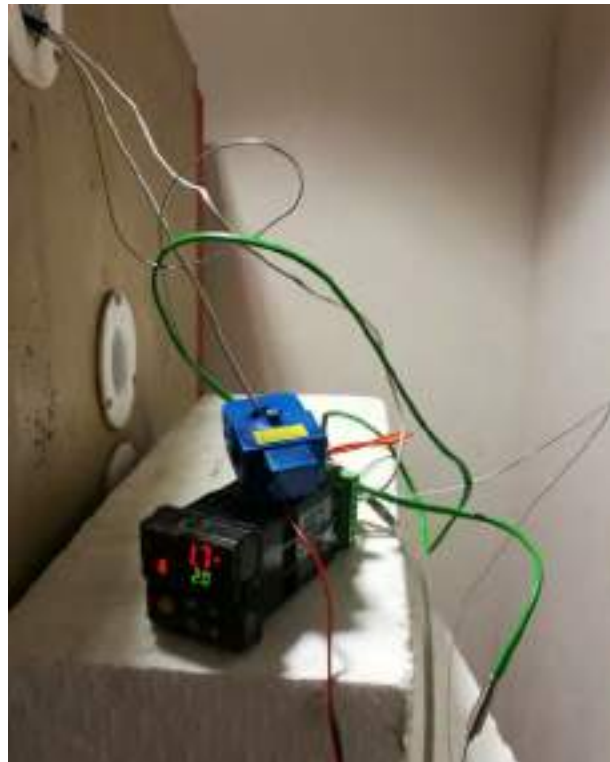
Figure 1. Scheme of the experimental facility.



The air temperature is reproduced using a climatic chamber (1), where thanks to two fans (2) both temperature and relative humidity can be uniformly controlled. The component which simulates the culture has to maintain its temperature at values higher than 0 °C. It is an electric heating wire (model 12 14, 230 V, 20 W/m) and is 0.15 m long. Considering the wire length (only the part effectively heated during experiments) and its diameter (8 mm), the effective test surface is 37.68 cm².

The wire surface temperature is kept at values higher than 0 °C in order to determine the thermal resistance in different insulating conditions. In particular, experimental tests were made by controlling the wire surface temperature at 2°C. The wire is supplied by a constant electrical power. A type K thermocouple (4), with class accuracy 1, has been rolled up to that wire for continuously monitoring and controlling its temperature. The wire and the thermocouple are connected to a PID controller (5) having the following characteristics: ON/OFF regulation, ± 0.3 % accuracy and 100 – 240 V standard alimentation (see Figure 2). In particular, temperature variation during control is in the ± 0.2 °C range.

Figure 2. The PID controller.



Thanks to that device, the wire temperature has been fixed at a specified value (2°C). In Figure 2, that value is the lowest one and appears with the green colour. The thermocouple permitted to constantly control that temperature and immediately communicate any variation to the PID device. In this case, the measured temperature is shown in red colour (the upper value). As soon as temperature changed, because of the lower temperature of the climatic chamber, the PID controller started again to provide electricity to the wire, in order to produce thermal energy and thus counteract the temperature variation. The current behaviour is constantly monitored by a Hall effect sensor, model AT50 B10 (Out: 0 – 10 V, I_{pn}: 50 A), which is directly connected to a data logger, model CR 850 (6), provided by Campbell Scientific. The system is able to register and transmit to the associated computer

(7) the wire current measured by the Hall effect sensor. In Figure 3, the completely assembled experimental facility is shown. In particular, the electric heating wire appears already covered with the cotton candy. Thus, the thermal power and the energy exchanged with the external environment were determined by measuring the electrical power and energy consumption used to keep constant the wire temperature.

Figure 3. Picture of the completely assembled experimental facility.



3. Materials

The proposed material for improving the thermal insulation of the culture (wire) is sugar. In particular, the traditional food sugar (sucrose, $C_{12}H_{22}O_{11}$) was used, with density equal to 1.587 g/cm^3 . An example of the sucrose deposition around the electric heating wire is shown in Figure 4.

Figure 4. Picture of the electric heating wire rolled up with the cotton candy.



4. Methods

The climatic chamber temperature was set at $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ in order to simulate the air temperature during frost events, while the PID target temperature was fixed at $+2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a desired temperature for the culture). Once the system reached the stationary conditions, the test begun. The lower temperature of the test room provoked a reduction of the wire one and, consequence of it, the PID controller activation. The energy needed for restoring the wire initial temperature of $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ was indirectly calculated by measuring the wire supply current by the Hall effect sensor and the voltage by a specific tester (220 V mains voltage was used to supply the wire). PID control is obtained by using an ON/OFF procedure; thus, each test is composed by periods in which there is an energy consumption for reaching the target temperature and periods where there is no energy use and temperature decreases. For the first part of the experimental investigation, three different tests were made: i) electric wire without sucrose covering; ii) electric wire covered by cotton candy obtained with 5 g of sugar; iii) electric wire covered by cotton candy obtained with 10 g of sugar. Then, for identifying the optimal sugar quantity for both guarantee the maintenance of the electrical wire at $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ and reduce as much as possible the overall costs, three other tests were carried out, using respectively 15, 20 and 25 grams of sugar. This second group of tests was not described like the previous one and has been directly introduced in the second part of the experimental investigation. The amount of used sugar is the best solution for well describing the tests, because of the high variability of the thickness, due to several factors, such as the very low density, possible presence of wind, differences in cotton film deposition, etc. Nevertheless, for tests carried out with sugar, a medium thickness of the cotton candy film was calculated and is 3.2 cm in the test where 5 g of sucrose were used and 5.8 cm in the test carried out with 10 g of sucrose. The test duration was fixed at 3600 s. The data logger records the time intervals (T_i) when electrical power is on at stationary conditions and registers the wire supply current values every 0.2 s (18000 measurements for each test).

The thermal power exchanged between the electrical wire (that simulates the culture) and the test chamber (that simulates the external environment) is obtained by the wire current and voltage data acquired during the tests; the energy consumption was determined in each 0.2 s sampling period by multiplying the power (that is considered constant for the sampling period) and 0.2 s. Moreover, dividing the total thermal energy consumption by the number of measurements, an average of the energy spent every 0.2 s was defined.

As the PID activation consists in the ON/OFF mode, thermal energy was produced only during several short time periods. Adding all these periods, the effective time, during which energy was produced has been calculated. That parameter was called $TEFF$ and describes the sum of all T_i periods during which energy was consumed: $T_{EFF} = \sum T_i$. All tests had a duration of 3600 s ($TTOT$). The ratio between these two values was identified with the parameter $\varepsilon = TEFF / TTOT$.

Considering the power generated during each period (W_i), and the fact that W_i is approximately constant for each time interval (equal to W_m), the average heat flux was calculated as follows:

$$q = \frac{\sum W_i T_i}{T_{TOT}} \cong W_m * \varepsilon \quad [\text{W}] \quad (1)$$

Finally, the thermal resistance between the wire and the external environment during the tests was determined dividing the difference between the target temperature and the test room temperature ($\Delta T = 12\text{ }^{\circ}\text{C}$) by the heat flux:

$$R = \frac{\Delta T}{q} \text{ [}^{\circ}\text{C/W]} \quad (2)$$

5. Results and discussion

The experimental section of the present work consists firstly in three tests carried out with respectively 0 g (Test 1), 5 g (Test 2) and 10 g (Test 3) of sucrose. For each test, a diagram describing the thermal power supplied for reaching and maintaining the target temperature is shown. Moreover, a table with all parameters, both measured and calculated, necessary for tests characterization was determined (Table 1). The second part of the experimental investigation provides more data about thermal energy reduction in function of the insulating film thickness, with the aim of identifying an optimal quantity of cotton candy for both maintaining temperature at the target value and reducing costs as much as possible.

Figures 5 – 7 show the power consumption for Tests 1 – 3.

Figure 5. Power consumption during Test 1.

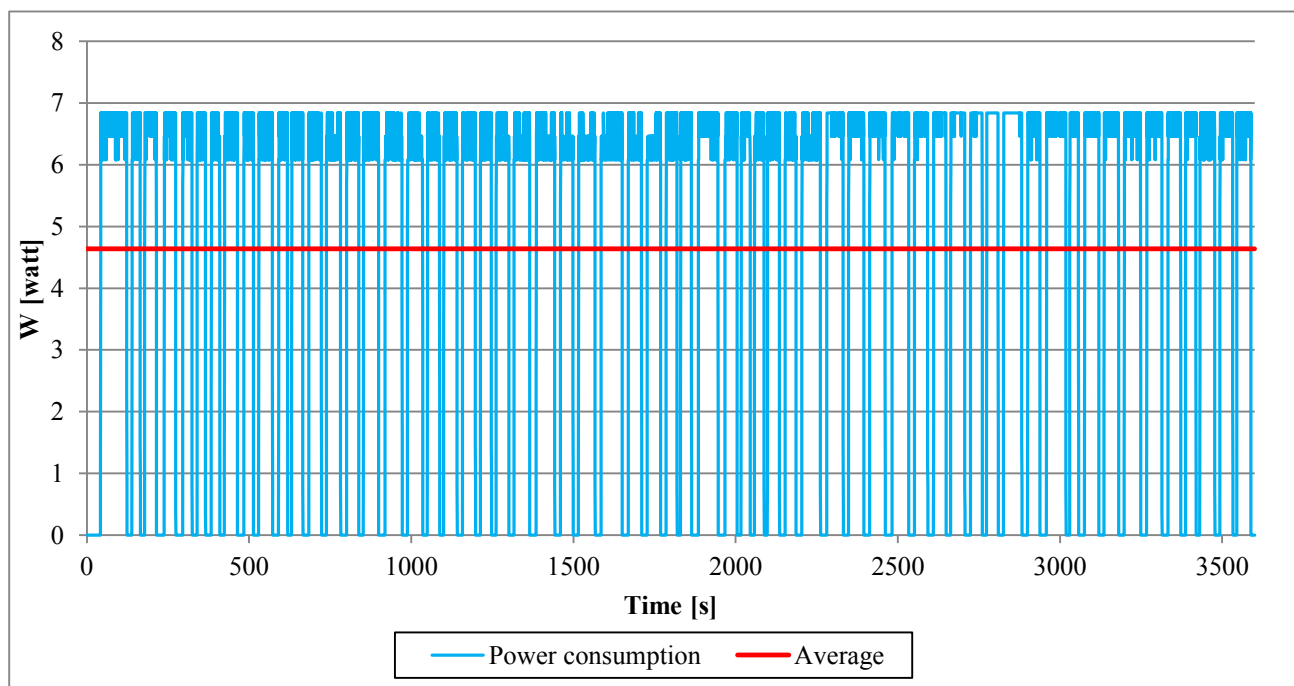
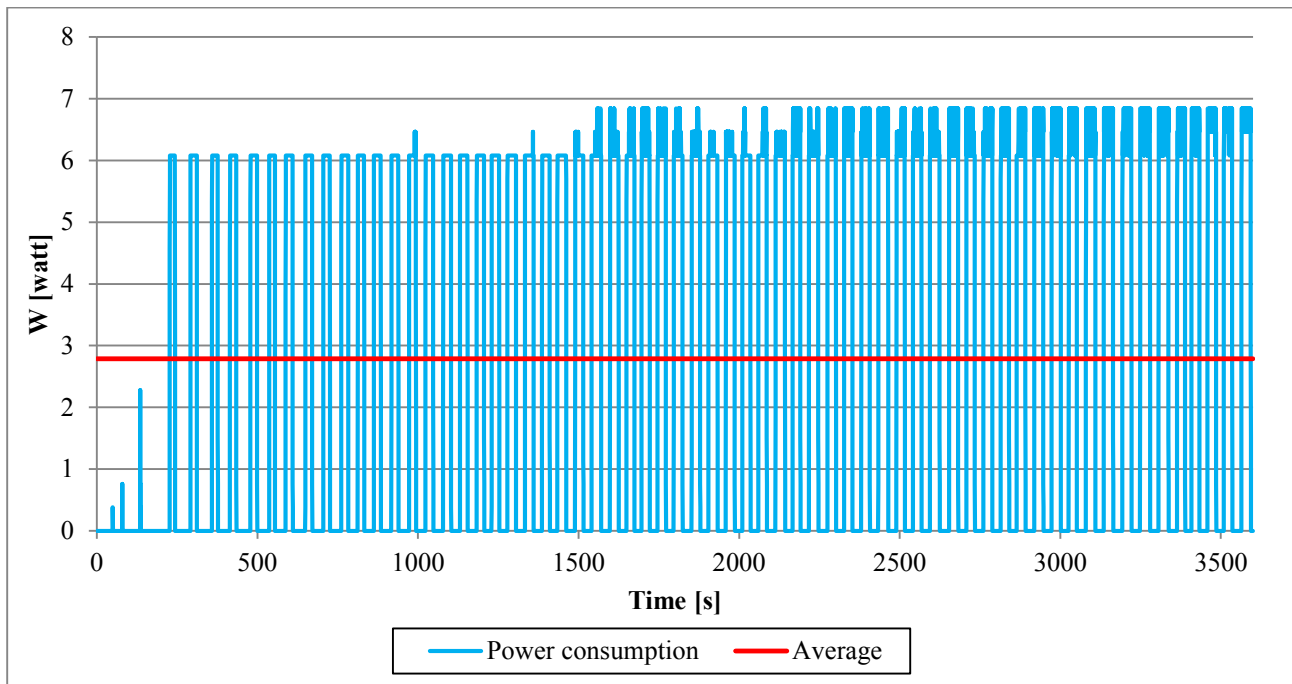
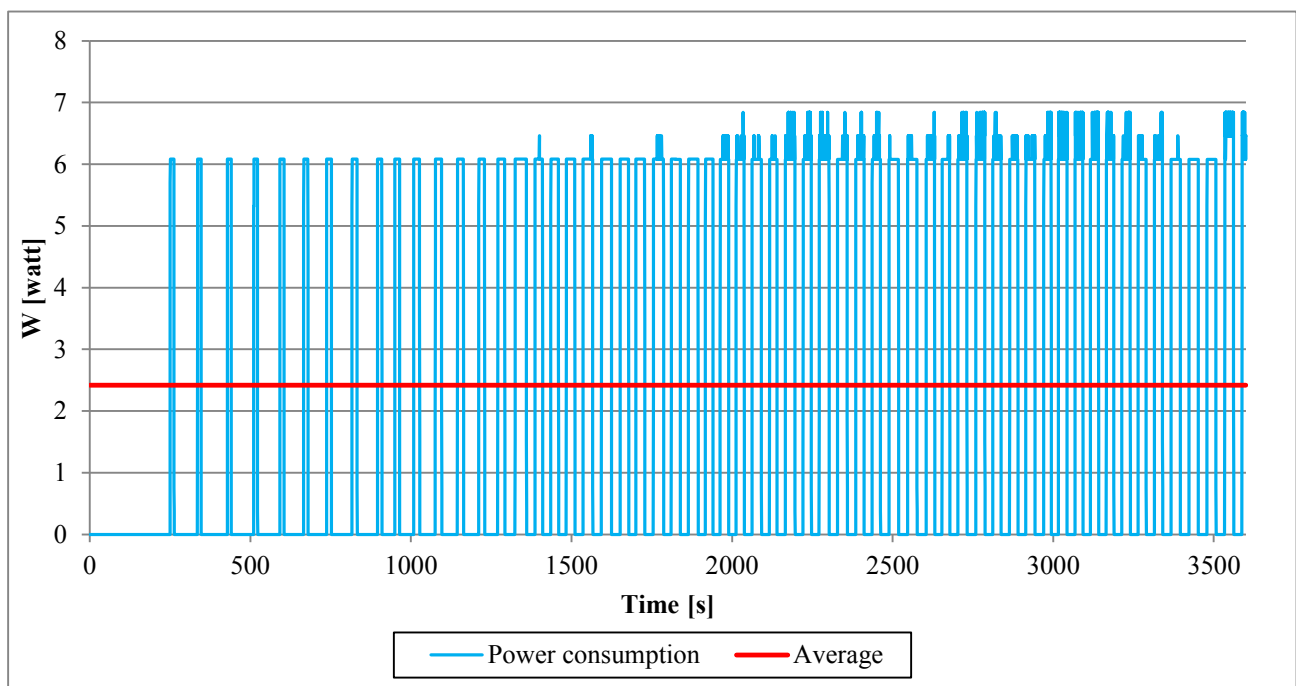


Figure 6. Power consumption during Test 2.**Figure 7.** Power consumption during Test 3.

In all figures, the step trend diagram, represented with the blue colour, is the effective power consumption during the whole test and shows an alternation between periods in which the system consumes energy to maintain the target temperature (2°C) and periods in which that temperature is reached and the system is turned off (with no energy consumption). The average power is shown with the horizontal line (in red colour). That value corresponds to 4.64 W for Test 1, 2.79 W for Test 2 and 2.42 W for Test 3.

These values clearly prove how the presence of cotton candy around the wire brings to a greater preservation of temperature. In particular, the application of an insulating film realized with 5 g of cotton candy allows to reduce the power consumption of about 39.87%, while the use of 10 g of sugar leads to a 47.84% power reduction. There are two main differences among the diagrams of tests 1 – 3. Firstly, the number and the amplitude of power peaks: both parameters decrease with the use of cotton candy as insulation device and, even if only two different quantities of sugar were tested, the inverse proportionality between power consumption and quantity of used sucrose for insulation clearly appears. The second important difference is well visible in the left side of diagrams. In Figure 5, which describes the test carried out without insulation, the power production started immediately, proving that the lack of any separation between wire and environment leads to a very fast temperature decrease. In Test 2 and Test 3, the cotton candy around the wire permitted to preserve the initial temperature of 2 °C for a longer time period, without the necessity of producing power (in particular in Test 3). After that period, the diagram assumed the classical stepped trend, even if with a lower frequency of power peaks than Test 1. In Table 1, all measured or calculated parameters during tests are shown.

Table 1. Results of experimental tests.

	ΔT [°C]	TEFF [s]	ϵ	q [W]	R [°C/W]
Test 1	12	2570.4	0.714	4.64	2.586
Test 2	12	1637,0	0.455	2.79	4.301
Test 3	12	1238.6	0.344	2.42	4.959

The first three parameters have been already explained and indicate respectively the difference between the target temperature (+2 °C) and the climatic chamber one (-10 °C), the time period during which thermal energy was effectively spent (TEFF) and the ratio between this second parameter and 3600 s, the test global duration (ϵ). The heat flux between the electrical wire and the external environment is q; finally, the thermal resistance between the electrical wire and the test chamber environment is R.

In all cases, TEFF values confirm how deducted from Figures 5 – 7: the energy needed for keeping constant the wire temperature is lower in tests carried out with an insulating thickness realized by cotton candy. Furthermore, the effective time in Test 3 (1238.6 s) is more than halved compared to Test 1 (2570.4 s): this difference leads to a decreasing of parameter “ ϵ ” in function of the quantity of involved sucrose. Different conclusions may be deducted about the heat flux. While the difference between test carried out without sugar and the others is relevant, values related to Test 2 and Test 3 are similar (2.79 W in Test 2 and 2.42 in Test 3, while the value in Test 1 is 4.64 W); the heat flux is highly reduced when 5 g of cotton candy are used, while the flux reduction due to addition of 5 other grams of sugar is absolutely smaller than the previous one. About the thermal resistance, an opposite trend occurred: in Test 2, the resistance value is highly higher than Test 1, while in Test 3 it is only 15% higher than Test 2. That aspect must be taken into account for determining the optimal insulating film thickness. The use of a double quantity of sugar gives a two times higher sucrose cost (see Table 2), but energy consumption is reduced; a procedure which takes into account both cost and energy consumption should be introduced to determine the optimal solution.

5.1. Definition of the optimal insulating thickness

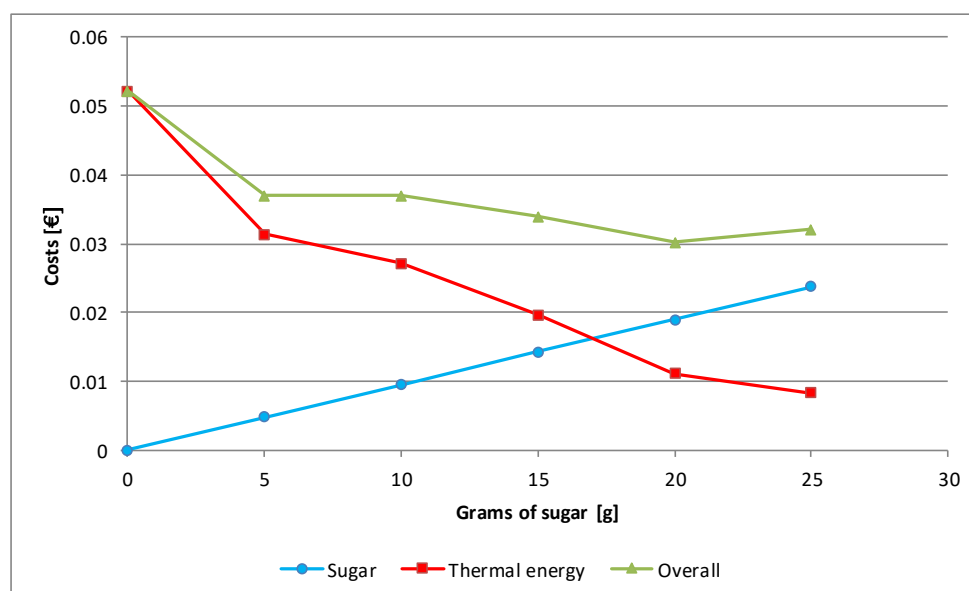
In the present section, costs associated to the sucrose used for generating the insulation film, used for six frost events, are compared with cost reduction due to thermal energy saving. An optimal insulating film is to be defined, in order to reduce, as much as possible, the overall costs. Thus, further three tests were carried out, with the same method of the previous ones, but with different quantities of involved sugar, respectively 15, 20 and 25 g. Table 2 shows a comparison of energy consumption, thermal resistance, energy costs and sugar costs for all experimental tests.

Table 2. Parameters used for identifying the optimal solution.

Test n°	Thermal resistance [°C/W]	Sucrose [g]	Sucrose costs [€]	Thermal energy [kWh]	Energy costs [€]	Overall costs [€]
1	2.586	0	0.000	0.250	0.052	0.052
2	4.301	5	0.005	0.151	0.032	0.037
3	4.959	10	0.010	0.131	0.027	0.037
4	6.850	15	0.014	0.094	0.019	0.034
5	12.103	20	0.019	0.053	0.011	0.030
6	16.304	25	0.024	0.040	0.008	0.032

Thermal resistance of each test clearly arises with the sugar quantity involved in the insulation film. Sucrose and thermal energy costs were calculated by considering respectively 0.95 €/Kg and 20.80 c€/kWh as unitary costs [23-24]. The overall costs, which describe the sum of sucrose and thermal energy costs are shown in the last column of Table 2. Sucrose, thermal energy and overall costs are also shown in Figure 8.

Figure 8. Costs vs. grams of sugar: illustration of sucrose (blue), thermal energy (red) and overall costs (green).



While the sugar cost increases linearly with quantity, thermal energy cost reduction may vary. In particular the greatest reduction occurs when 5 g of cotton candy are used instead of no insulation. The trend may be considered quite linear for further increase of cotton candy. Obviously, with the use of a thin thickness of insulating material, thermal energy cost is widely higher than sucrose one. The sucrose cost becomes relevant when the insulation thickness increases. The intersection point was verified in the range between 15 and 20 g, but that value is not of interest for the analysis. The third diagram (in green) describes the overall costs, given by the sum of raw material and thermal energy costs: the optimal value is clearly shown. The most efficient option is the use of 20 g of sucrose (the solution described by Test 5). After this value, sucrose costs continue to constantly increase, making each possibility not feasible under an economic point of view. Cost analysis may constitute an indicator for choosing the best option, but it isn't the only aspect to be taken into account. In fact, this choice is mainly function of the environmental temperature and the possible presence of wind and other weather factors. The insulating capacity of cotton candy for maintaining the wire temperature at 2 °C with an environmental value of -10 °C was tested, which can hardly be reached during spring frost. Thus, the present costs analysis may constitute a good and unique criterion for selecting the optimal solution.

5.2. *Considerations on insulating film biodegradability*

The insulating film biodegradability is one of the most important parameter for raw material selection. Under this point of view, cotton candy ensures a very quick and complete degradability in few hours. However, a too fast dissolution might compromise the final result. For this reason, a test was carried out to verify the behaviour of the insulating film in presence of wind (speed = 18 Km/h) by using 15 g of sugar as insulating film. The test duration was fixed at 9 hours, a time period enough extended to cover a night interval during which temperature can undergoes below 0 °C. Figure 9 shows the result of this test.

Figure 9. Picture of wind effect (speed = 18 Km/h) on the cotton candy insulating film.

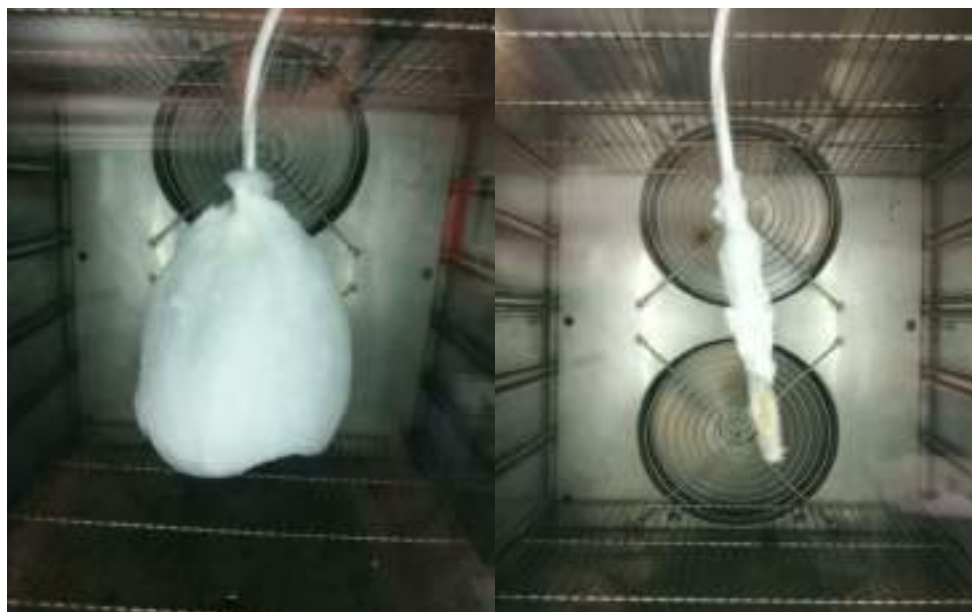


Figure 9 clearly shows how wind was capable of removing cotton candy from the heating wire. Thus, there is the necessity of improving the solution proposed in the present work with further auxiliary materials, able to both increase the insulating capacity and protect cotton candy from dissolution. In fact, for its characteristics, this material is particularly able to receive and agglomerate other different components. Thus, the next step of our research will consist in involving straw considering that it has the following positive characteristics: very low cost, high availability, complete biodegradability and elevated insulating capacity. However, it cannot be used by itself but needs of a further material which acts as agglomerating agent such as cotton candy.

6. Conclusions

The present work was carried out for solving one of the most critical issue that affect several fruit tree species, including the grapevine: the spring frost. Cotton candy was proposed for producing an insulating film around young shoots because of its useful characteristics: low cost, high availability, fast biodegradability and extreme lightness, in order to avoid shoots rupture (as frequently occurred with over canopy irrigation for frost protection). An experimental facility was realized for well simulate the heat flux existing between shoots (that have to maintain temperature higher than 0 °C) and environment (fixed at -10 °C). A heating wire was covered by different thickness cotton candy coverings and thermal energy exchanged with a cold environment where measured. Firstly, three tests were carried out for proving that cotton candy may be considered a potential insulating material and its efficiency arises with the quantity of involved sucrose. However, the thermal energy consumption necessary for keeping the wire temperature constant decrease with a not linear trend. Thus, an optimal solution in order to minimize overall costs should be identified, by taking into account sucrose and thermal energy costs. Experimental results proved that the best solution consists in realizing an insulating film with 20 g of sugar (taking into account the wire surface). That quantity was applied on 37.68 cm² of surface, thus it corresponds to 5.31 kg/m². This option allows to reduce as much as possible costs and, at the same time, to keep the wire temperature constant and equal to about 2 °C. Future works will consist in applying the cotton candy on young shoots of grapevine as well as selecting and testing some auxiliary materials able to both increasing the insulating efficiency of the system and to protect cotton candy from weather agents (like wind) that can dissolve it precociously.

References

1. IPCC, 2013: Summary for Policymakers. 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*; T.F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. M.B. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.); Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
2. A. G. Maia; B. C. B. Miyamoto; J. R. Garcia. Climate change and agriculture: do environmental preservation and ecosystem services matter?. *Ecol. Econ.*, 2018, 152, (27-39). <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2018.05.013>.

3. A. Nolè; A. Rita; A. M.S. Ferrara; M. Borghetti. Effects of a large -scale late spring frost on a beech (*Fagus sylvatica* L.) dominated Mediterranean mountain forest derived from the spatio-temporal variations of NDVI. *Ann. For. Sci.*, 2018, 75 (83). <https://doi.org/10.1007/s13595-018-0763-1>.
4. A. Palliotti; S. Tombesi; O. Silvestroni; V. Lanari; M. Gatti; S. Poni. Changes in vineyard establishment and canopy management urged by earlier climate-related grape ripening: A review. *Sci. Hortic.*, 2014, 178, (43–54). <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2014.07.039>.
5. C. Brito; L.-T. Dinis; J. Moutinho-Pereira; C. Correia. Kaolin, an emerging tool to alleviate the effects of abiotic stresses on crop performance. *Sci. Hortic.*, 2019, 250, (310–316). <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2019.02.070>.
6. A. Palliotti; S. Tombesi; T. Frioni; O. Silvestroni; V. Lanari; C. D'Onofrio; F. Matarese; A. Bellincontro; S. Poni. Physiological parameters and protective energy dissipation mechanisms expressed in the leaves of two *Vitis vinifera* L. genotypes under multiple summer stresses. *J. Plant Physiol.*, 2015, 185, (84–92). <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2015.07.007>.
7. F. Zinoni; G. Antolini; U. Palara; F. Rossi; G. Reggiori. Aspetti fisici ed ecofisiologici nella previsione e difesa delle piante da frutto dalle gelate tardive. *Italus Hortus* **2005**, 12 (4), 63–78.
8. F. Bonciarelli; U. Bonciarelli. *Agronomia*, 1rd ed.; RCS Scuola S.p.A., Milano, Italia, 2003; pp. 32-35.
9. R. L. Snyder; J. P. de Melo-Abreu. Frost protection: fundamentals, practice and economics. In *Environment and natural resources series 10*; FAO, Rome, Italia, 2005, 1.
10. F. Zinoni. Il problema delle gelate in agricoltura nel mondo e in Italia. *Italian Journal of Agrometeorology* **2008**, 3, 7–10.
11. M. Pérez-García. Simplified modelling of the nocturnal clear sky atmospheric radiation for environmental applications. *Ecol. Model.*, 2004, 180, (395–406). <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2004.04.027>.
12. G. V. Jones. Il cambiamento climatico: osservazioni, proiezioni e conseguenze sulla viti-vinicoltura. *Italus Hortus* **2008**, 15 (1), 3–14.
13. L. Leolini; M. Moriondo; G. Fila; S. Costafreda-Aumedes; R. Ferrise; M. Bindi. Late spring frost impacts on future grapevine distribution in Europe. *Field Crops Res.*, 2018, 222, (197–208). <https://doi.org/10.1016/j.fcr.2017.11.018>.
14. G. Sgubin; D. Swingedouw; G. Dayon; I. G. de Cortázar-Atauri; N. Ollat; C. Pagé; C. van Leeuwen. The risk of tardive frost damage in French vineyards in a changing climate. *Agric. For Meteorol.*, 2018, 250–251, (226–242). <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2017.12.253>.
15. Ismea. <http://www.ismeamercati.it/flex/cm/pages/ServeBLOB.php/L/IT/IDPagina/9863>.
16. Ismea. <http://www.ismeamercati.it/flex/cm/pages/ServeBLOB.php/L/IT/IDPagina/3525#MenuV>.
17. R. Valli. *Arboricoltura generale e speciale*, 1rd ed.; Edagricole-Edizioni Agricole della Calderini s.r.l., Bologna, Italia, 1997; pp. 257-368.
18. M. Moriondo; M. Bindi. Impact of climate change on the phenology of typical mediterranean crops. *Italian Journal of Agrometeorology* **2007**, 30 (3), 5-12.
19. Ismea. <http://www.ismea.it/flex/cm/pages/ServeBLOB.php/L/IT/IDPagina/10788>.
20. A. Palliotti; G. Bonghi. Freezing injury in olive leaf and effect of Mefluidide treatment. *Journal of Horticultural Science* **1996**, 71 (1), 57-63.

21. I. Dami; B.A. Beam. Response of grapevines to soybean oil application. *American Journal of Enology and Viticulture* **2004**, 55, 269-275.
22. B. Castellani; A.M. Gambelli; E. Morini; B. Nastasi; A. Presciutti; M. Filipponi; A. Nicolini; F. Rossi. Experimental investigation on CO₂ methanation process for solar energy storage. *Energies* **2017**, 10, 855-867.
23. Camera di Commercio di Viterbo,
<http://www.vt.camcom.it/gesFiles/Filez/1496918743K124543.pdf>.
24. ARERA – Composizione percentuale del prezzo dell'energia elettrica per un consumatore domestico tipo. <https://www.arera.it/it/dati/ees5.htm>.

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Parameters and design for the best music listening experience: a case study concerns acoustic wellness in enclosed spaces for performance

Piergiovanni Domenighini ^{1,*}

¹ CIRIAF, Centro Interuniversitario di Ricerca sull'Inquinamento e sull'Ambiente "M. Felli", Università degli Studi di Perugia, Via G. Duranti 63, 06125 Perugia

* Author to whom correspondence should be addressed. E-Mail: domenighinip@yahoo.com

Abstract: Architectural acoustic design is one of the youngest engineering field; founded by the American physicist W.C. Sabine during the first decade of the XX century, who discovered the relationship between sound, time, and space, it was developed by many physicists (Lord Rayleigh, L. Beranek, Barron), who added new relationships and parameters. This paper shows the importance of an acoustical approach for the design of auditoriums for music listening. A concert hall is the case study, as part of an architectural project for a building complex set in an existing space in the sub-urban layer of Perugia (Italy). The hall is thought for liederistic music. In order to create the best acoustical performance, a first knowledge step is required, because there are many historical, musical, and performance-concern aspects to be considered: organ music requires different kinds of reverberation time, depending on the repertory's period, but at the same time they are quite different than the orchestral music needs. To individualize and understand these musical needs is well important, in order to justify and to lead the halls' design. The acoustical parameters analysed in the study are the Reverberation Time RT, the Clarity Index C80, and the Definition Index D. The pyramid ray-tracing software RAMSETE is used to simulate the acoustic environment in the .dwg enclosed space. Materials are assigned to the internal surfaces of the halls in terms of acoustical absorption, reflection, and diffusion values, leading to the choice of materials able to reach the RT, C80, and D wished.

Keywords: Architectural Acoustics; Reverberation time; Concert hall; Liederistic Music; Subjective Reverberation Length.

1. Introduction

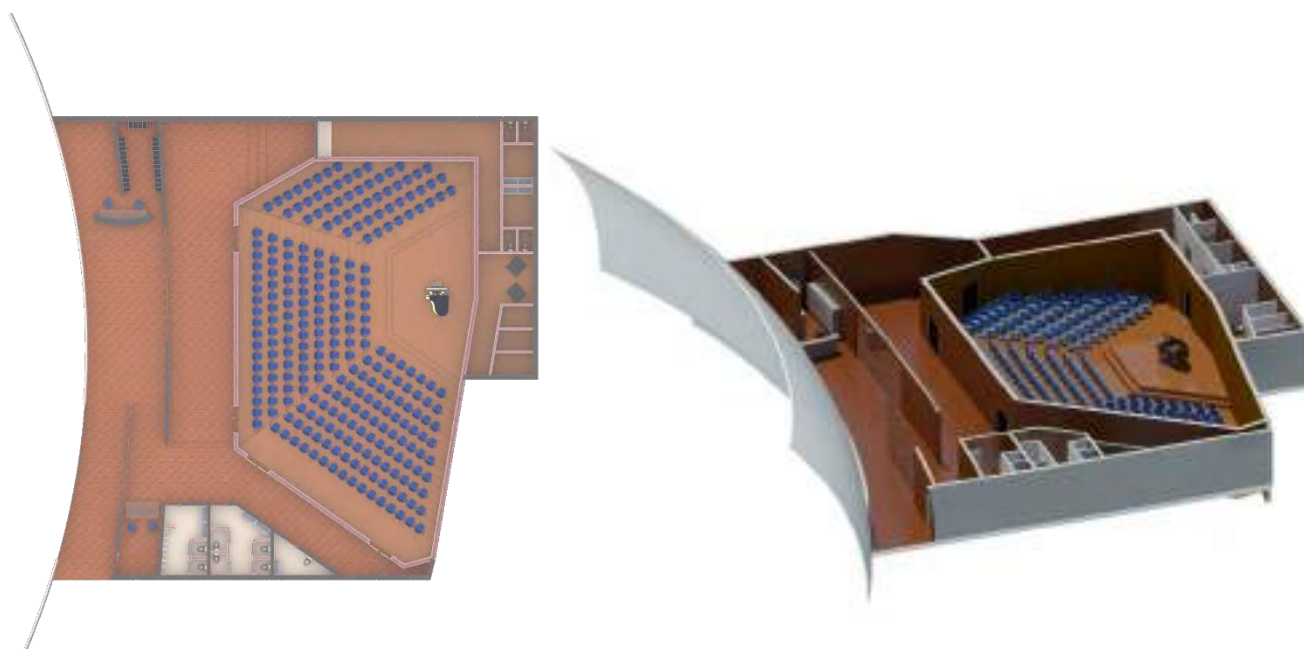
Many are the features that a concert hall requires: it needs a wide stage, a well set audience, a good illumination system but, of course, the most important feature is the acoustic one.

Architectural Acoustic has been well improved during the last decades and nowadays the acoustical physician knowledge can offer us a complete idea of the sound behaviour in an open and enclosed space. The first theory of the American physician Clemens Wallace Sabine, although it is partially still valid, was improved by Rayleigh, Beranek, Barron, by introducing mathematical vibrational analysis, mechanical behaviour, and materials absorption features [1].

One author in particular, Leo Barenek, made an incredible analysis work, gathering the acoustical data of the main concert halls in United States of America, in Europe, and in Japan (mainly the reverberation time RT, but sometimes the clarity and the definition indexes). His work is quite important also for our research, allowing the creation of a comparison band made with RT data of the analysed concert halls.

Our research focuses on a particular case of the musical history: the liederistic production. Perhaps it is not one of the most common genres of the classical music, but it is the most fascinate because of its characteristics: it is a kind of music which requires the presence of a music text, accompanied by a piano. It let us to analyse the acoustic of the uncommon situation (opera music excluded) of contemporary presence of music and text, with the same importance each other. The space where this music was used to be played was smaller than the opera theatres and, in order to understand which could be the best architectural acoustical features, the author concepts a case study, a small concert hall thought for the liederistic production, called "The Lieder Hall" (Figure 1). The way in which these optimal features are extract are both mathematical-acoustical and historical-musical. Thanks to this hybrid method of investigation, it is allowed to gather reasons and data comparison in order to understand what could be the best solution when music has to be clearly listened as well as the text.

Figure 1. The Lieder Hall **a)** plan; **b)** 3D render.



The acoustic data of the “Lieder Hall” here analysed are derived by the use of a pc software, RAMSETE (Figure 3), which uses a pyramid ray tracing method (Figure 2) in order to reproduce the sound diffusion inside an enclosed space, by a set source with a chosen sound pressure level (SPL) [2]. The parameters chosen for our task are the reverberation time RT, the clarity index C80, and the definition index D.

In addition, historical and musical reasons are used in order to contextualise the musical genre and its compositional features, which help to understand why some reasons are so important and why this music requires particular conditions. Therefore, thanks to the work of Leo Barenek and Michael Barron, a comparison is carried out between the Lieder Hall and existing halls. In particular, the comparison with the famous English hall for lieder music, the Wigmore Hall, is the most significant.

A psycho-acoustical parameterisation of the sound is also made, the Subjective Reverberation Length, which shows how the RT trend is dependent on the SPL of the source.

Figure 2. Pyramid ray tracing method’s graphical representation.

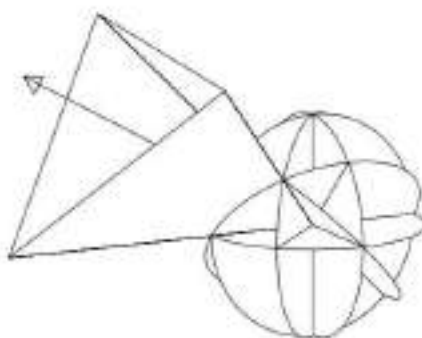
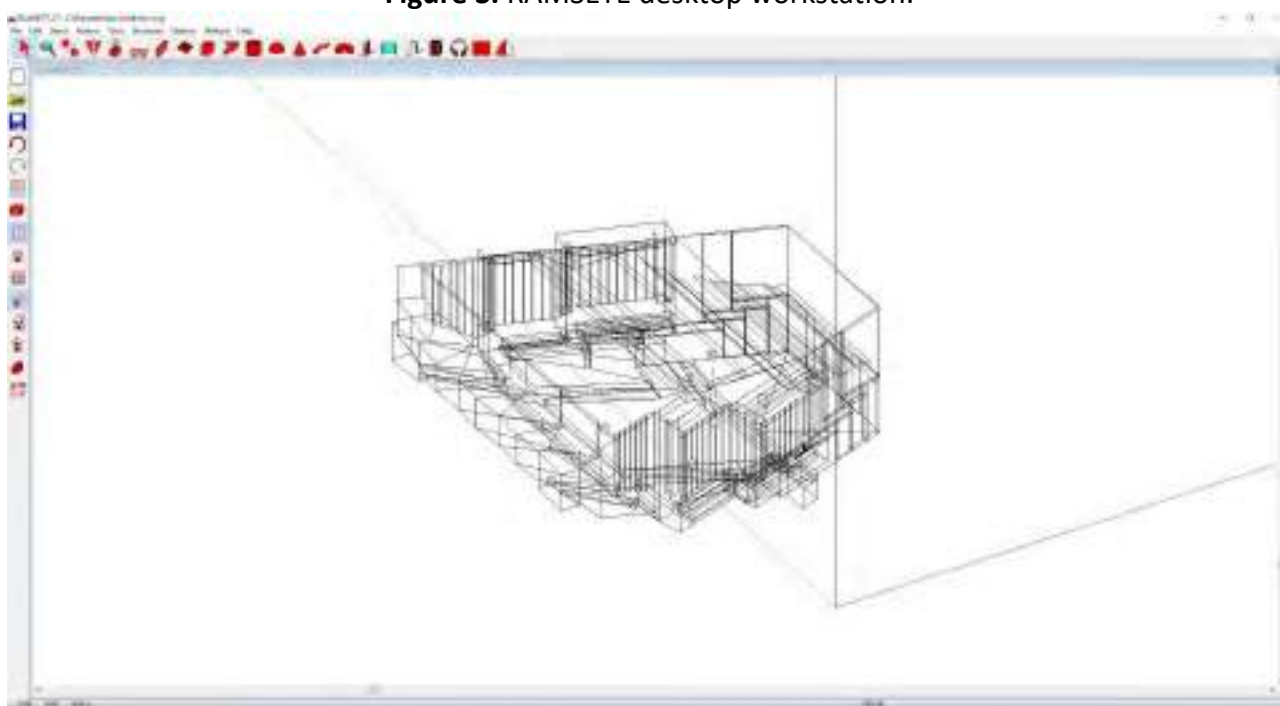


Figure 3. RAMSETE desktop workstation.



2. State of Art: the Lieder

Many great composers of the past were used to write chamber music like it is an exercise or an experimental way, in order to find new sound's expressions. Since the late XVI century, great composers, such as Mozart, Haydn, or Beethoven, wrote about this genre and the most famous formation was the Quartetto one. Two violins, one viola, and a cello compose this formation and we may find its best pieces in Schumann's production. The chamber music's golden period was during the early XIX century, at the upper middle-class' meetings. There, great composers, such as Robert Schubert, played many pieces for piano and voice. This particular kind of pieces referred to the German word Lieder (song).

Liederistic production may be one of the most famous genre of the romantic period and it is mostly linked to the figure of the Austrian composer Franz Schubert (Figure 4). He was an important musician based in Vienna during the early years of the XIX century, appreciated by Beethoven himself; he died young at the age of 31 in 1828. He left us more than 18 vocal masses, 33 orchestral works, 36 piano sonatas, and 800 vocal works, quartets, etc.. The vocal work series include 600 pieces for vocal soloist and piano accompaniment. Schubert wrote these works for any kind of vocal extension and the most famous series are the Cycle lieder [3] (Figure 5). The performances took place in the magnificent rooms of the palaces belonging to the aristocracy of the period but, unfortunately, no acoustic data of these halls were recorded since nowadays. Meyer exposed one possible solution analysing the most common places where music was used to be performed in the Vienna of the early XIX century [4]; on this way, it could be possible to come closer to what had to be the reverberation time and what had to be the kind of acoustic in which Schubert used to compose. The theatres in Vienna were three: the Theatre "An Der Wien", the Theatre "Mehlgrube" and the Hofburg Theatre Palace (nowadays, the "Spanische Hofreitschule"). The only one that still exists on the similar conditions and configuration of Schubert's times is the "An Der Wien" Theatre. Jürgen Meyer carried out an acoustic analysis and reported a reverberation time of 1.15 s [5]. As one of the more popular music performance places, Schubert must know it and its acoustics.

Figure 4. Franz Schubert portrait.



It is useful, for our analysis, also to consider what happens during the first part of the XIX century in the music world. With the death of Beethoven and Schubert's one shortly later, Vienna lost its prominence as an European music capital; famous musicians and figures founded many institutions in

France, Germany, and England and we could observe an European spread of all the music heritage gathered in Vienna since then. England became an important music centre, many important musicians established there, such as the great pianist Muzio Clementi, and they spread the Vienna style music with its features. For that reason, it may be important to analyse the English concert halls as an extension of the musical tastes and acoustics of the Viennese period as the Schubert's period. Unfortunately, there are not enough data in order to establish that typical reverberation time of the Austrian theatres and music rooms was repurposed inside the British music halls, but it is a real fact that Vienna's music world influenced many aspects of the following music. The analysis work lead by L. Beranek and M. Barron comes to help us, letting us to access to a wide number of configuration and acoustics analysis of concert halls, some of them designed even before Sabine' Theory [6]. These last could be very important for our subject, because they could represent the only form of transmission of the lost influences of the Austrian music. Obviously, it cannot be possible that those acoustics are the same as in Schubert's time, because of the music evolution of the romantic period, as regards orchestration and pianism. Many of these halls were designed just for chamber music and no great changes were made in that field. Therefore, the configuration was very proximal to the Austrian one [7]. There is one concert hall in particular which could represent the best reference in order to have the optimal acoustic features that are required: The Wigmore Hall in London.

The reasons of the importance of this hall are explained in the following section.

Figure 5. Schubert' lieder's extract: the *Wanderer*.



2.1. The Wigmore Hall

The English architect Thomas Edward Colcutt projected designed the Wigmore Hall it in the 1899; and it was commissioned by the German piano factory Bechstein, which who gave gave the first name of the space, the Bechstein hall (Figure 6). From 1917 onwards it has been open to the public as a recital hall for chamber music, attracting artist the likes of Arthur Rubinstein, Alfred Cortot, or Benjamin Britten. This place was chosen as the stage for the first audition of the Schubert's lieder in England thanks to its acoustical features [8]. Of course this aspect leads us to considering its acoustics with great attention.

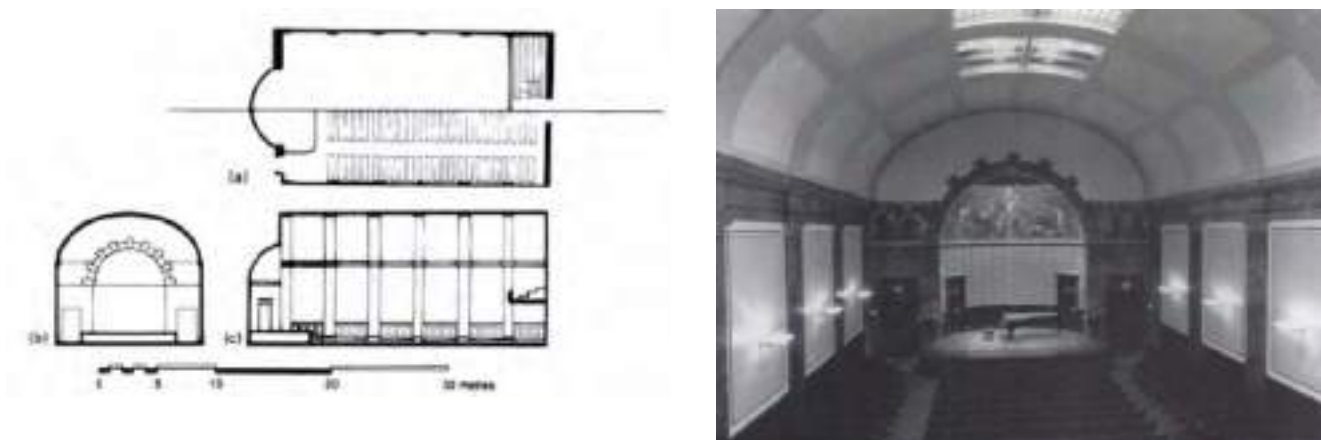
The Hall's basic plan shape is rectangular, 12,3 m wide and 22,9 m long, with the audience seated on a flat carpeted floor, incorporating a series of glazed lay lights. The stage platform incorporates a cylindrically shaped apse, topped by a spherical cupola. A shallow balcony is located on the rear wall,

3,35 m above the floor and with an overhang of only 3,5 m. The side walls are hard plaster with mahogany panels on the lower wallparts, and the only diffusion seems to be provided by shallow marble pilasters which run all along the side walls and the ceiling.

There are 542 fully upholstered seats, the volume per seat is 5.3 m^3 , which is rather low for a typical recital hall. This seats, combined with a carpeted floor, let us to assume a dry acoustic. However, the a mid-frequency reverberation time of approximately 1.5 s (occupied situation) is an indication of ample reverberation for chamber music. The “Wigmore sound” could be described as loud, spacious, reverberance reverberant yet clear. The acoustics is mostly suited to small chamber ensembles, such as a string quartet and solo instrumental recitals. For ensembles of more than, for example, 8 musicians, the stage is too small and the acoustics is said to be less suitable.

The presence of spherical and, elliptical shaped surfaces plays an important role in the improvement of the RT, although despite the presence of a so acoustic absorption seats and floor. For this reason, the RT's trend values of the hall are almost constant for the whole frequency range between 125 Hz to 4000 Hz.

Figure 6. The Wigmore Hall **a)** Plan, sections; **b)** internal photo.



3. Modelling and simulations

Although we have got a lot of points of view in order to imagine what could be the best reverberation time thanks to the analysis showed above, the design and materials' attribution to the hall surfaces processes is not easy and a lot of software analysis analyses with different configurations is required. At the end, the most suitable configuration was is the one showed in figure 7 (the process is showed in figure 8). Like the Wigmore hall, the upper floor sound reflection plays an important role in the sound diffusion and maybe the most reflective material is chosen, the ceramic. The Lieder hall has not a rectangular-based plan but, in order to avoid the standing-wave presence, its plant is quite irregular and asymmetric. Anyway, the stage is in the rear of the hall and the audience is located at difference different high heights like an ancient Greek auditorium theatre (Figure 9). The audience floor is made by of a hard wood mixture, which improves the reflection of the sound, the seats are upholstered to reproduced the same acoustical absorption of a sited person;; in this way, the acoustic is quite the same during the rehearsal as well as during the concert. In fact, as it is possible to see in the Figure 10, the RT differences between occupied and unoccupied hall are very small.

Besides τ_{60} (Eq. 1), there are other important parameters that help us to define the acoustic of an enclosed space: the Clarity index C_{80} (Eq. 2) and the Definition index D (Eq. 3).

$$\tau_{60} = 0.16 \frac{V}{A} \quad (1)$$

$$C_{80} = 10 \log \left(\frac{\int_0^{80} p^2(t) dt}{\int_{80}^{\infty} p^2(t) dt} \right) \quad (2)$$

$$D = \left(\frac{\int_0^{50} p^2(t) dt}{\int_0^{\infty} p^2(t) dt} \right) \quad (3)$$

For both of them, physicians individualized individualized the values for the best acoustic performance for speech and for music listening. It is well-known that these are the simplest situations where a high acoustic performance is required and each one needs own values:

- speech requires that words can be heard clearly and without overlays; for this reason the Definition index has to be between the 50% and the 100%. The clarity index C_{80} between 3 and 10 dB[1];
- music listening requires different characteristics, in fact, it needs such as less clarity than the speech because a major undefined clarity which is well important to avoid a poor sound, without the harmonic surround. It is required a definition index less than 50% and a Clarity index C_{80} between -4 and 2 dB[1].

The Clarity and Definition indexes are showed in the Figure 11a) and Figure 12a). Moreover, they show a transitional behaviour especially in the definition one. We are aware about the features required by the music and speech listening, but we know also what are the musical characteristics of the lied music, where the singed text has the same importance of the piano score; they are complementary parts of the same intention. For this reasons, it can be assumed that for this kind of music a transitional behaviour of the Clarity and Definition indexes, where the trends come from the optimal values for the music listening and go through the optimal ones for speech, exactly in the frequency area of the sing voice (Figure 11b)-12b)).

Figure 7. Lieder Hall's model **a)** 3D; **b)** Plan.

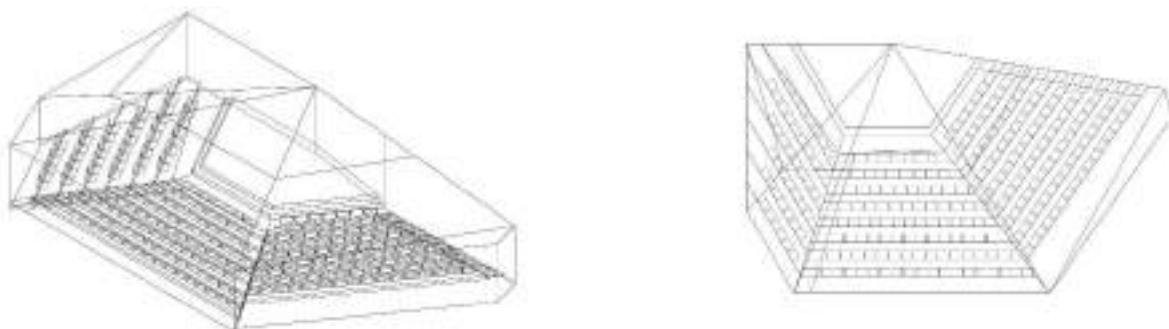
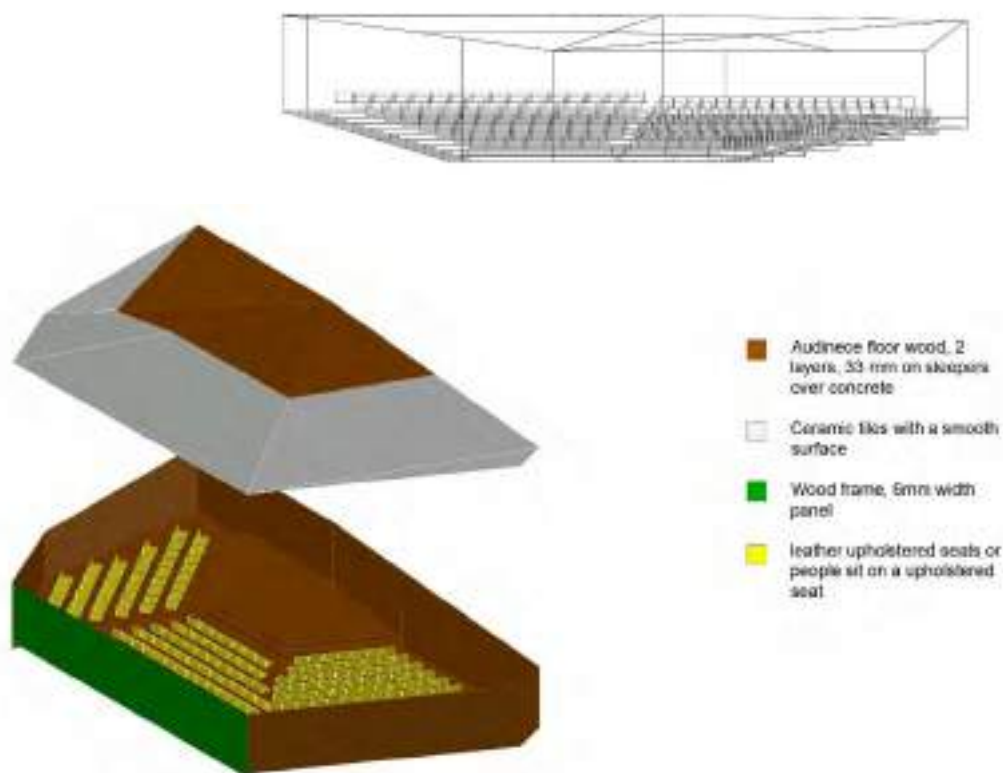
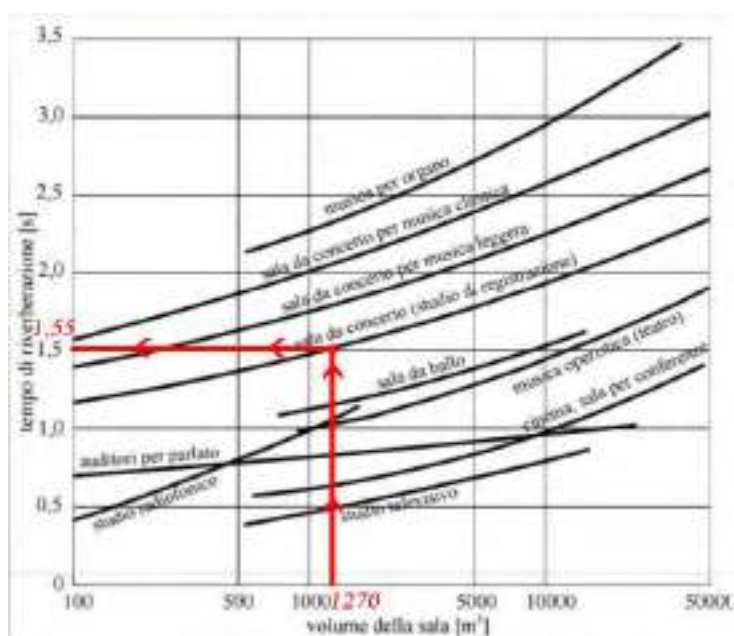


Figure 7. Lieder Hall's model **c)** Section; **d)** Material's distribution on the hall's surfaces.**Figure 8.** Individualisation of the maximum and minimum optimal reverberation time of the hall:

a) Optimal reverberation time acquisition at 500 Hz starting from the Hall's volume.



- b) extension of the best RT values to the whole frequency range through a coefficients system;

$$\begin{aligned}
 \tau_{60,ott}(500) \cdot 0,83 &< \tau_{60,ott}(125) < \tau_{60,ott}(500) \cdot 1,65 \\
 \tau_{60,ott}(500) \cdot 0,83 &< \tau_{60,ott}(250) < \tau_{60,ott}(500) \cdot 1,30 \\
 \tau_{60,ott}(500) \cdot 0,83 &< \tau_{60,ott}(500) < \tau_{60,ott}(500) \cdot 1,00 \\
 \tau_{60,ott}(500) \cdot 0,83 &< \tau_{60,ott}(1000) < \tau_{60,ott}(500) \cdot 0,90 \\
 \tau_{60,ott}(500) \cdot 0,83 &< \tau_{60,ott}(2000) < \tau_{60,ott}(500) \cdot 0,83 \\
 \tau_{60,ott}(500) \cdot 0,83 &< \tau_{60,ott}(5000) < \tau_{60,ott}(500) \cdot 0,90 \\
 \tau_{60,ott}(500) \cdot 0,75 &< \tau_{60,ott}(10000) < \tau_{60,ott}(500) \cdot 1,05
 \end{aligned}$$

- c) graphical representation of the of the maximum and minimum RT trends.

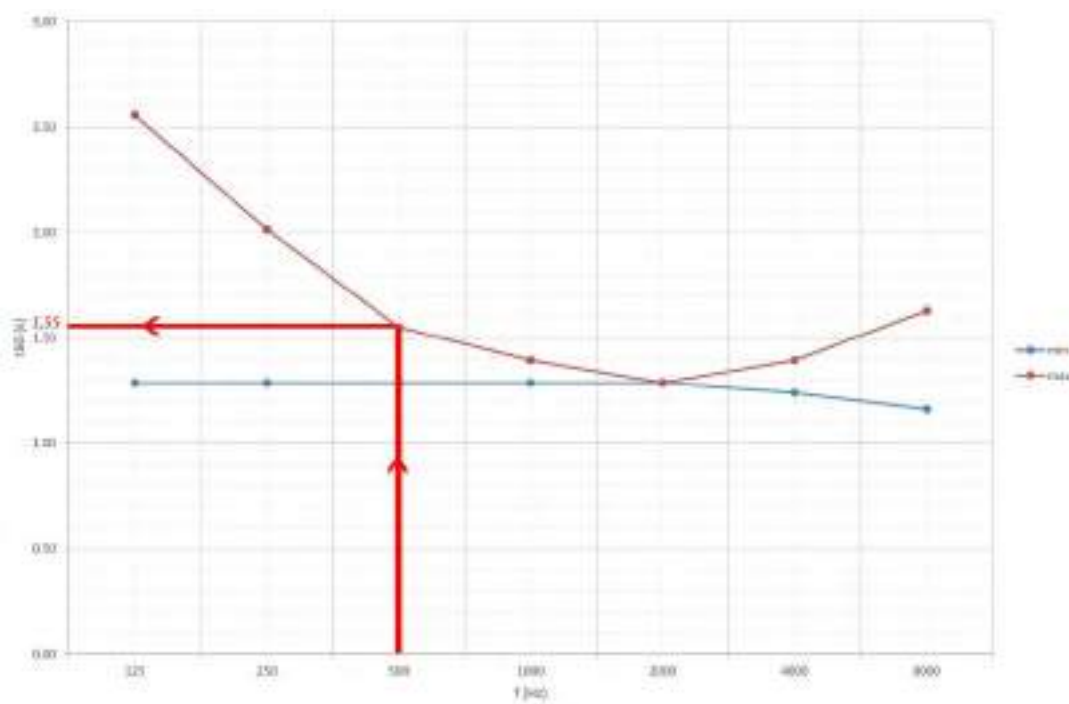


Figure 9 Renders internal views of the Lieder Hall.



Figure 10 Reverberation Time of the Hall with the presence and absence of audience (+ and - P).

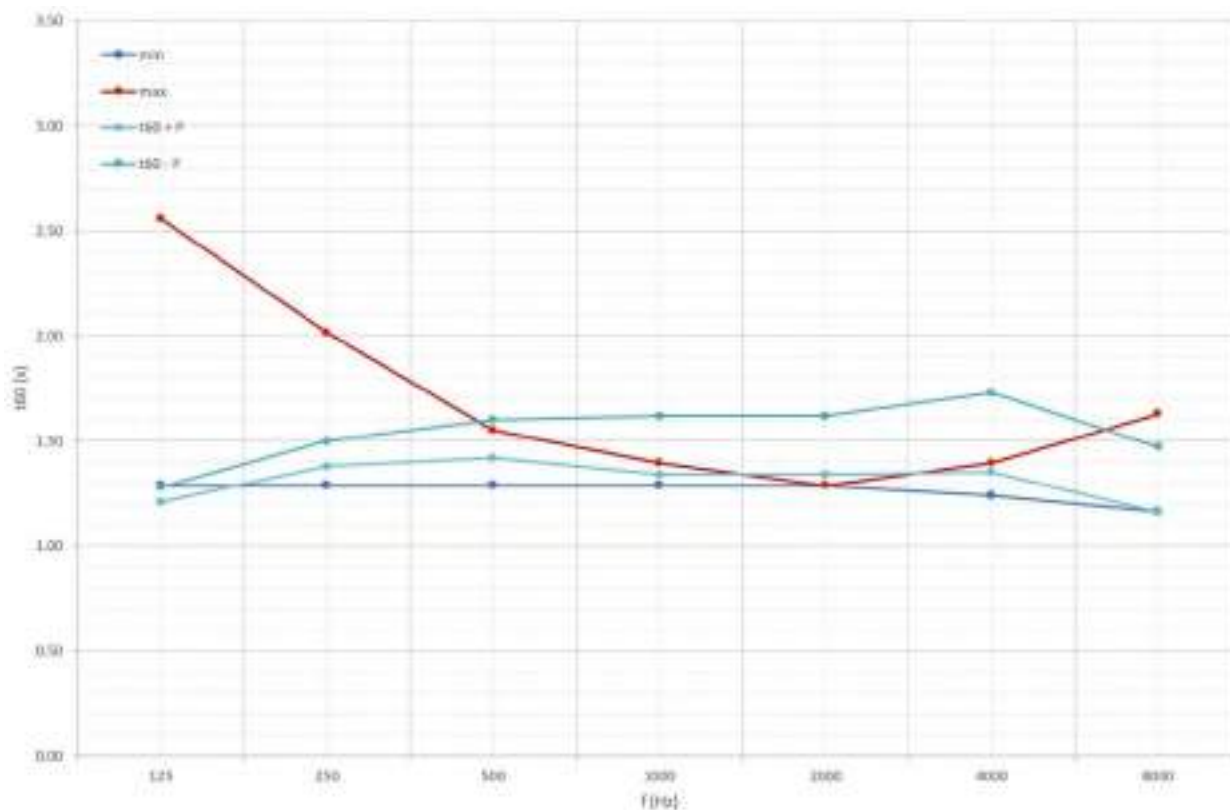


Figure 11 a) Graphical representation of the Clarity index with presence and absence of audience (in yellow, optimal area for clarity values in speech situation - in blue, optimal area for clarity in music listening situation).



Figure 11 b) Graphical representation of the Clarity index with presence and absence of audience (in yellow, optimal area for clarity values in speech situation - in blue, optimal area for clarity in music listening situation - in green, frequency extension of a singer).

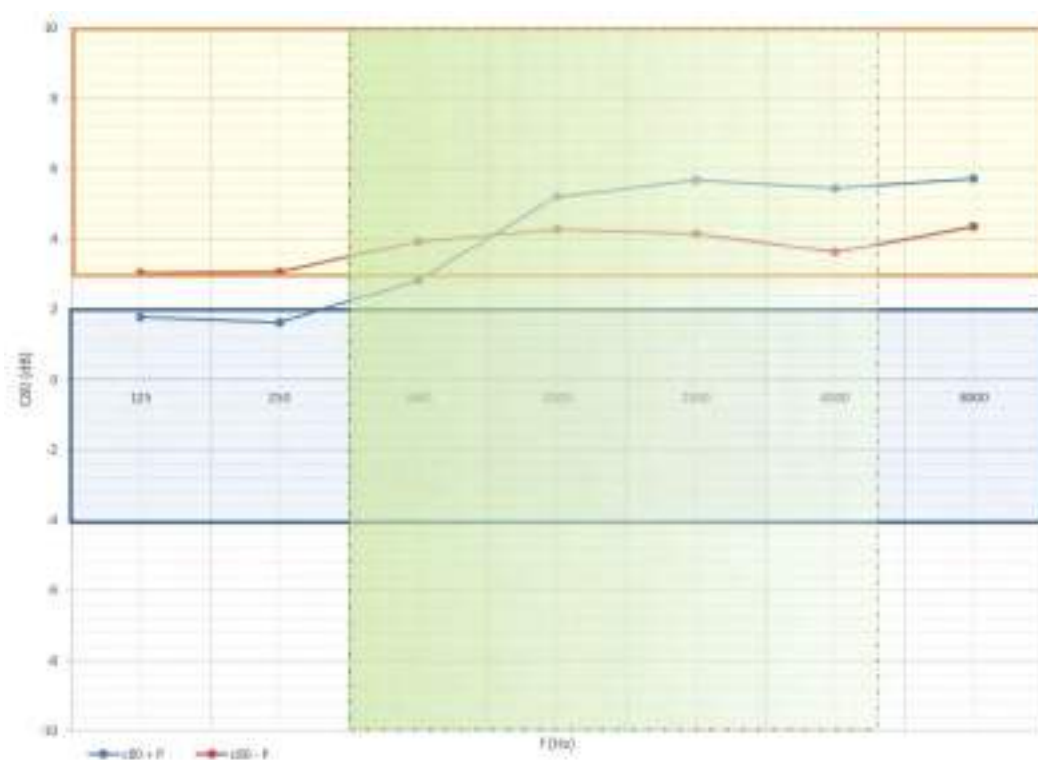


Figure 12 a) Graphical representation of the Definition index with presence and absence of audience (in yellow, optimal area for definition values in speech situation - in blue, optimal area for definition in music listening situation).

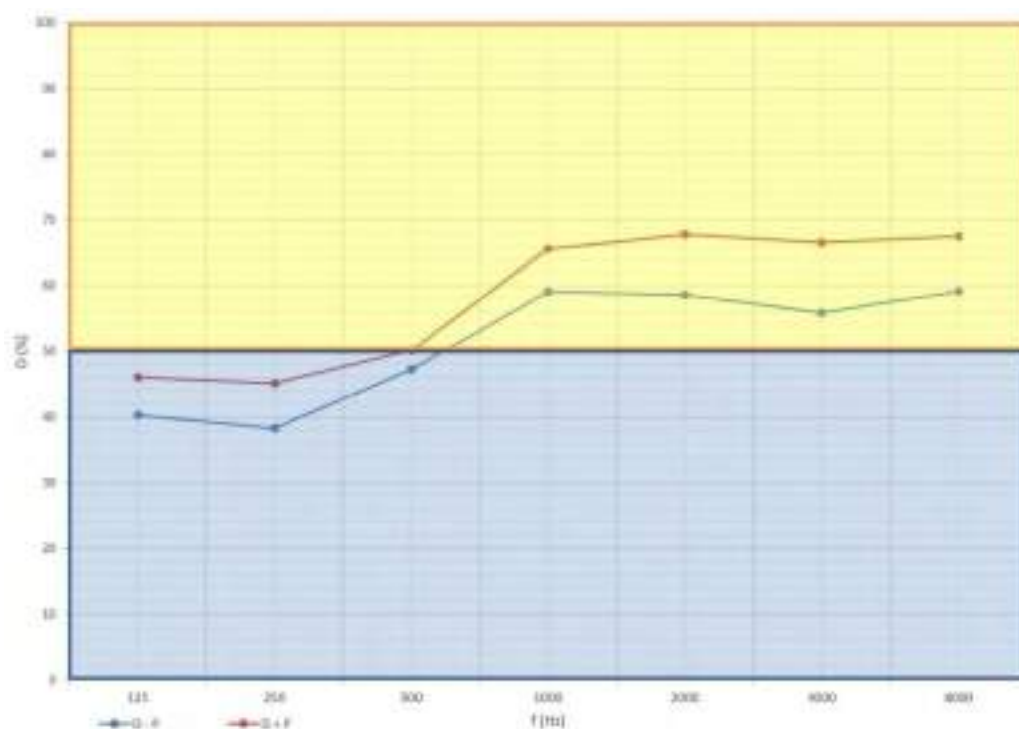
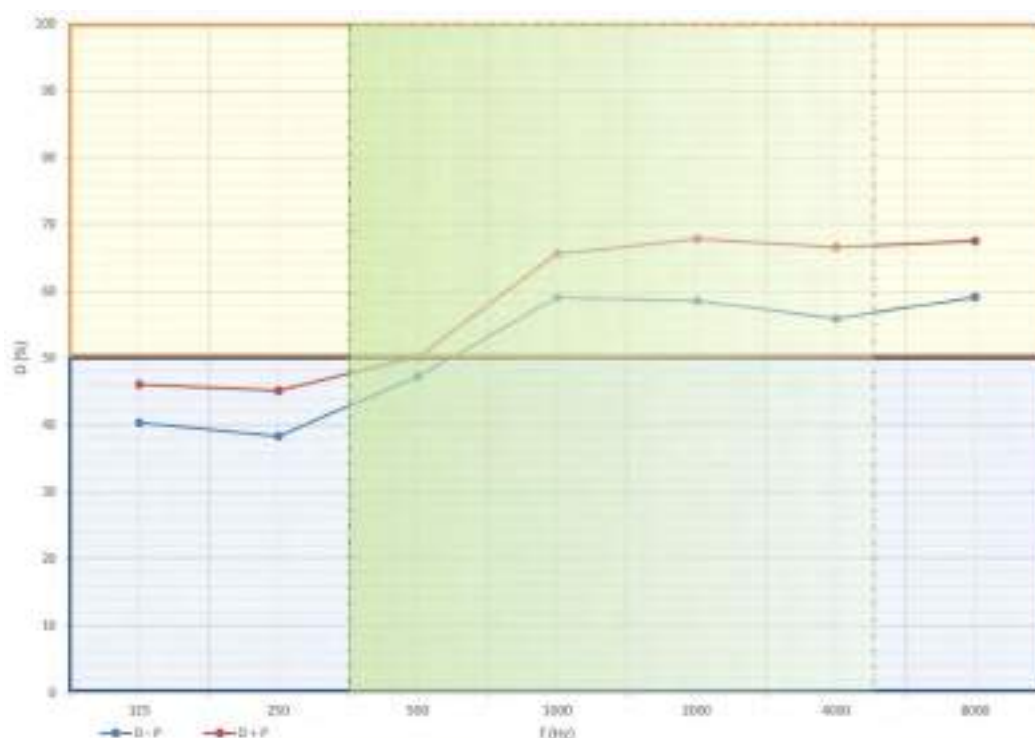


Figure 12 b) Graphical representation of the Definition index with presence and absence of audience (in yellow, optimal area for definition values in speech situation - in blue, optimal area for definition in music listening situation - in green, frequency extension of a singer).



4. Data comparison

The data comparison interested in particular the reverberation time of the hall. We know that as the reverberation of the enclosed space becomes higher as well the sound density energy grows and the direct consequence of this is a louder sound and a longer decay, both very important parameters in so delicate genres like the lieder.

However, this work is not easy because these scientific theories are younger than the lieder and the spaces where they used to be performed. Fortunately, as said before, there were made many analyses of these halls or rooms and we could take in consideration the halls analysed by Leo Beranek and Michael Barron (table 1 and Figure 13), as well as the analysis of the Wigmore Hall, maybe the most famous suitable hall for lieder and chamber music (Figure 14) [9].

We made a direct comparison of the Lieder hall RT trends with the other data and we demonstrate how the trends are similar and why we can assume correct our results.

Another interesting comparison is the variation of the RT trend of the hall due to the Subjective Reverberation Length SRL. This method was introduced by Y.Tahara and T.Miyajima in 1997 and it is based on the audience own awareness of the decay time of a sound; they defined the concept of "subjective reverberation length (SRL)", an impression of time length in the reverberation decay process, thanks to systematic hearing tests using artificial reverberation signals.

These tests were carried out on seven hearing groups, consisting of three or four subjects each, and a comparison between two different acoustical signals (reference and test signals, each one with SPL and

length different) was required. Each subject performed 240 judgements per test and the data results were gathered to individualize an effective improvement of the MacNair and Lifshitz “apparent duration” in the sensation of reverberation. The hypothesis was called the “initial 30-phon theory”. This theory supports that a sound cannot be audible anymore by a listener after it loses more than 30 phon of loudness. Applying this hypothesis on the reverberation time (Eq.4), it is possible to know the subjective reverberation time SRT and to derive what are the RT optimal trends per Sound Pressure Level of an acoustic signal [10]:

$$SRT = RT \left(\frac{\Delta L_{30}}{30} \right) \quad (4)$$

where $[\Delta L]_{30}$ is the decay range of SPL corresponding to initial 30-phon decay in the loudness level (dB).

Based on the “initial 30-Phon” decay theory, this experimental method allows to individuate universal coefficients in order to graphitise the RT trends by SRT; this process creates the “equal SRL contour” (Figure 15). The equal curves of the graphic are obtained for the sound pressure levels from 60 to 100 dB, typical of a classical music performance. Applying this equal-SRL-contour coefficients method to our reverberation time, we can understand which are the RT behaviours per SPL in the centre of the hall (that is also the geometrical centre of the audience).

Looking at Figure 16, it is possible to notice that the reverberation time respects the maximum and minimum trends and that it could be even improved, depending on the SPL of the music. We know that the SPL of a lieder has an average intensity of 80 dB at the source, so the trends at the medium of the hall (8 m) is above the 71 dB. If we look to the 70 dB trend, and compare it to the maximum and minimum suggested values, we can observe that the RT time of the hall, in a subjective RT point of view, it is almost in the optimal RT values area. It confirms the good quality of the Lieder Hall and our task is accomplished.

Table 1. List of the chamber music hall analysed by Leo barenek and M. Barron.

Name	V (m ³) (n seats)	RT +P (s)
Amsterdam, Kleinersaal in Concertgebouw	2190 (437)	1.25
Berlin, Kleinersaal in Schauspielhaus	- (386)	1.08
Kanagawa, Higashitotsuka Hall	-	1.18
Prague, Martinc Hall	- (237)	1.76
Salzburg, Grossersaal in Mozarteum	- (807)	1.66
Salzburg, Wienersaal in Mozarteum	1070 (200)	1.11
Tokyo, Casala Hall	- (511)	1.67
Tokyo, Dai-Ichi Seimei Hall	6800 (767)	1.66
Tokyo, Hamarikyū Asahi Hall	5800 (552)	1.67
Tokyo, Sumida Small-Sized Hall	- (252)	0.93
Tokyo, Tsuda Hall	4500 (490)	1.33
Vienna Brahmsaal	3683 (600)	1.63
Vienna, Mozartsaal in Konzerthaus	3630 (704)	1.49
Zurich, Kleinersaal in Tonhalle	- (650)	1.58

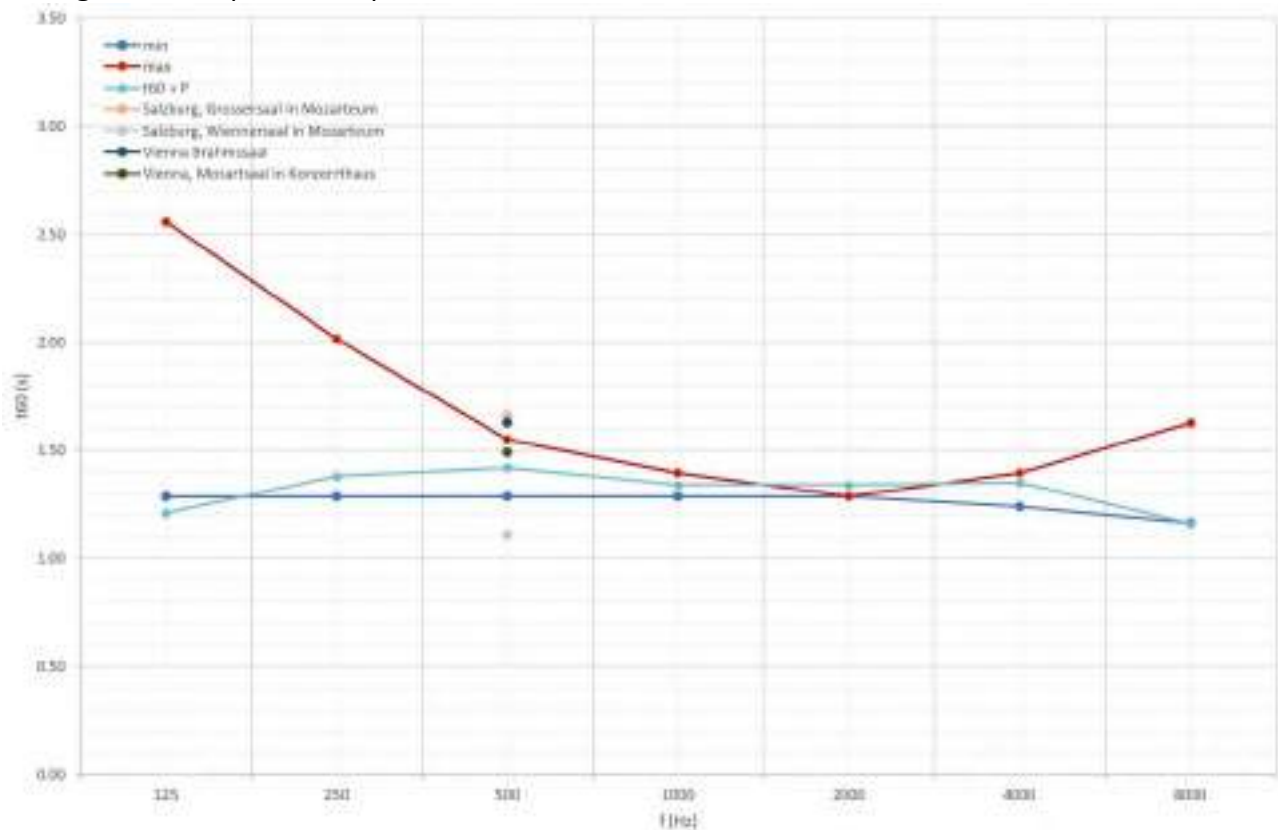
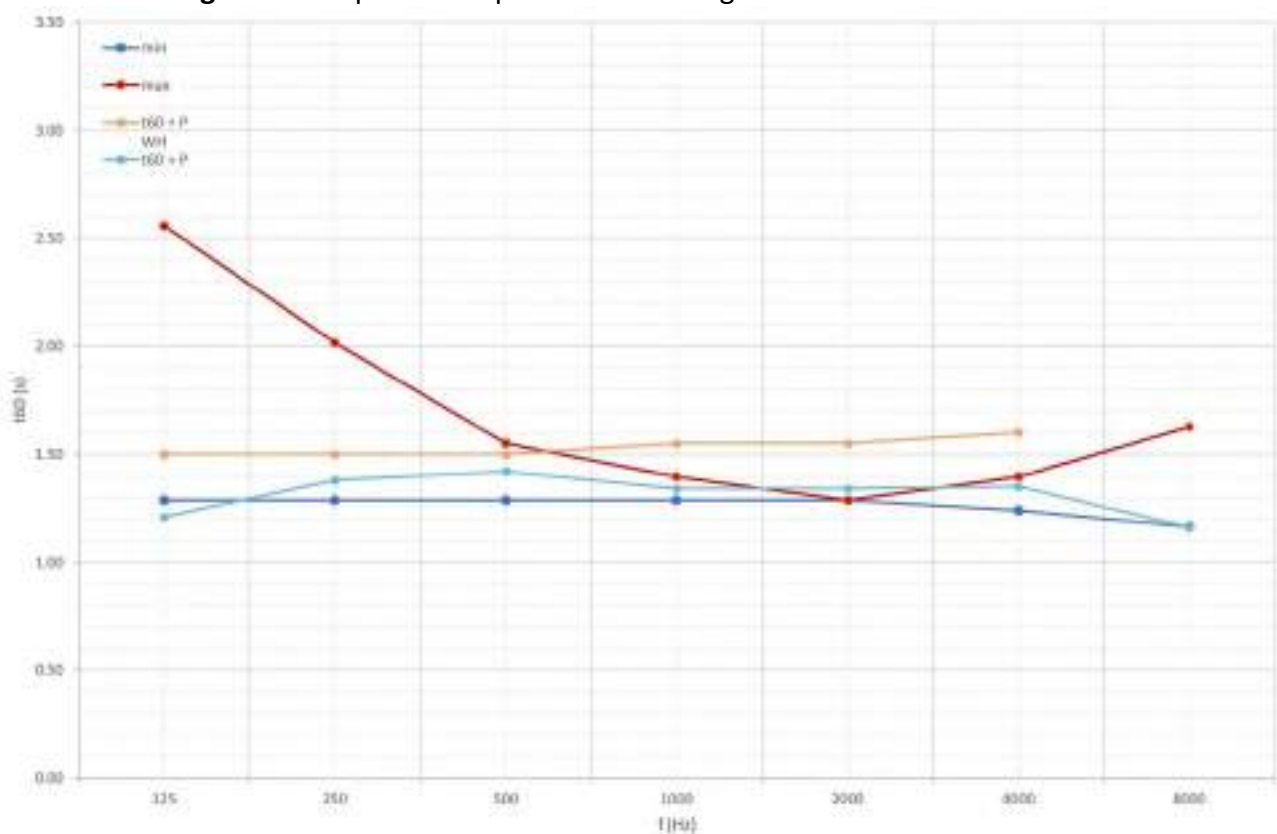
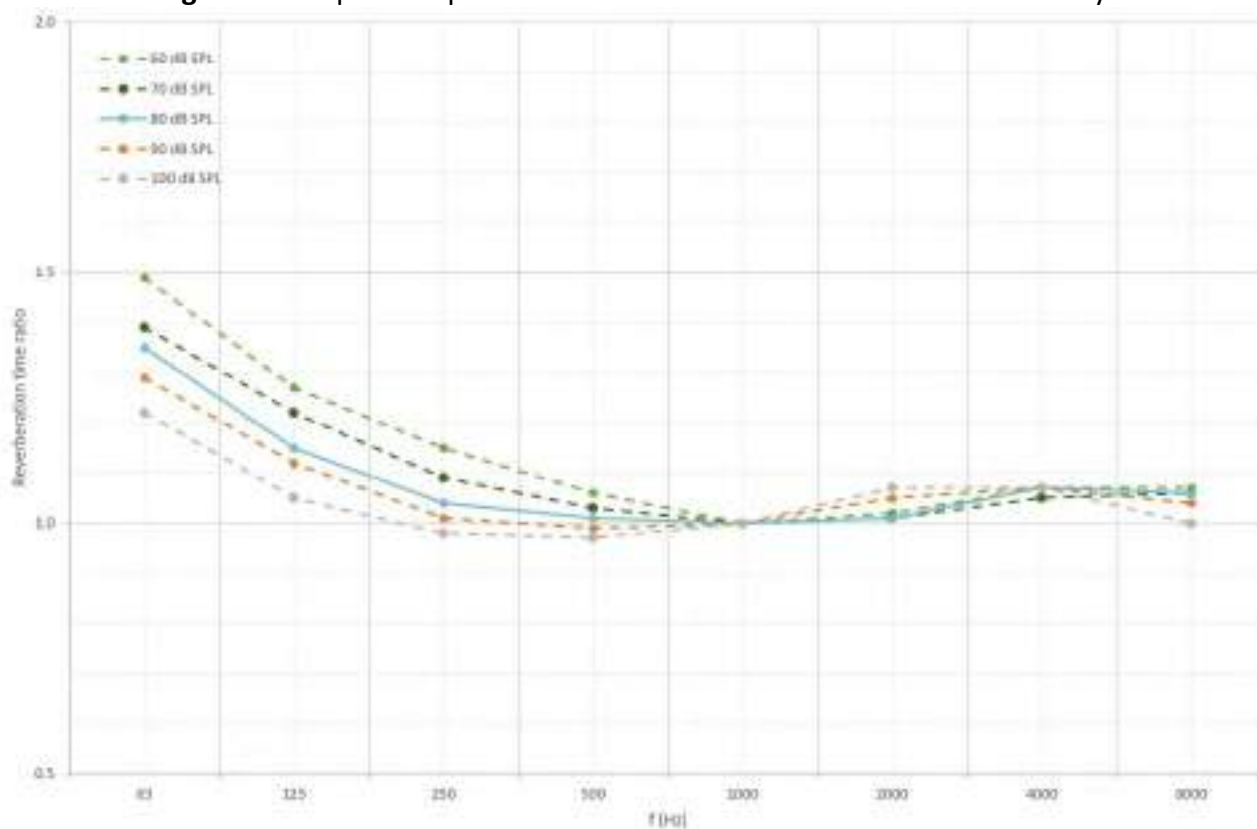
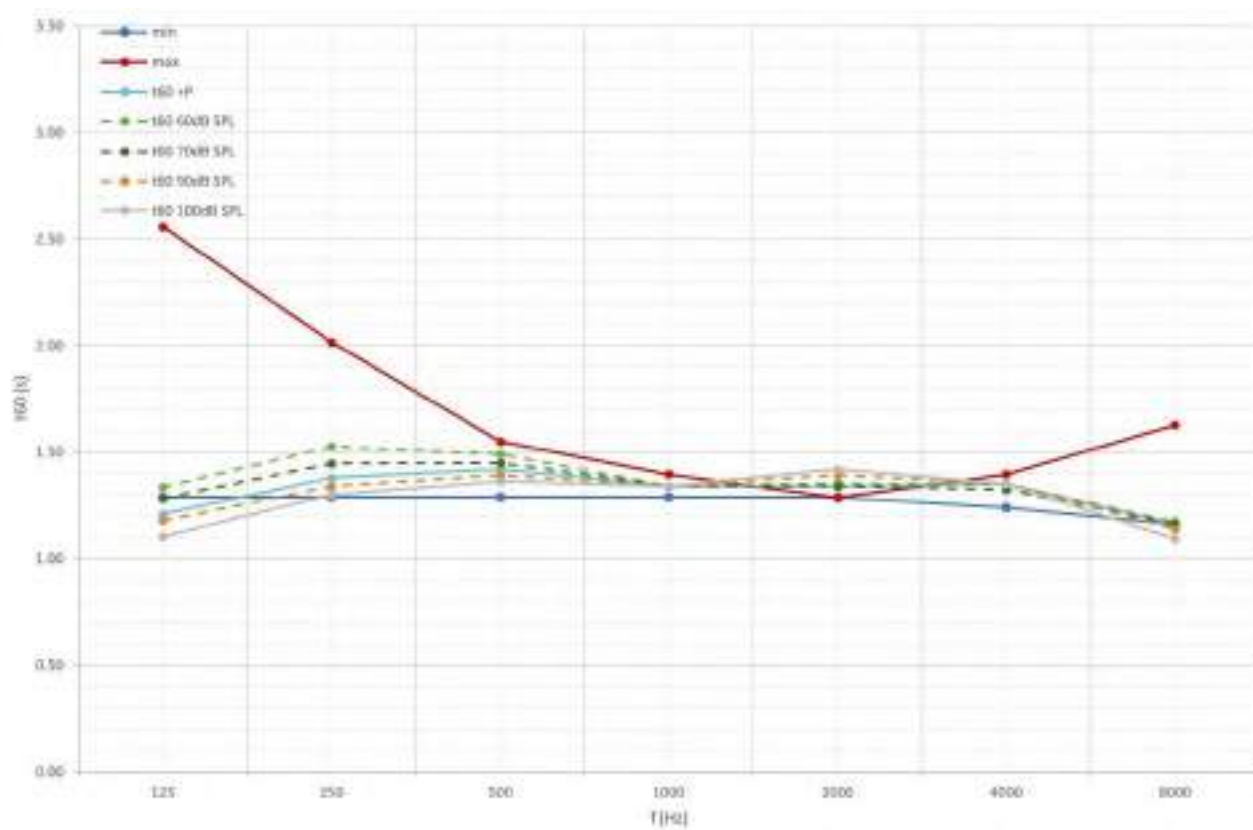
Figure 13 Graphical comparison of the considered chamber music halls and the Lieder Hall.**Figure 14** Graphical comparison of the Wigmore trend and the Lieder Hall.

Figure 15 Graphical representation of the RT ratio of the Tahara's Theory.**Figure 16** Tahara's Theory application on the RT value of the Lieder Hall at different SPL.

4. Conclusions

This paper tries to compare different ways in order to reach a result that is not expressed by scientific theories. The problem to obtain the best condition for the music performance of a genre more ancient than the acoustical theories themselves is a tough situation and a solution is not easy to be found. Thanks to mixed musical, historical, and acoustical reasons it is possible to reach an interesting result, quite similar to the original in which a genre was used to be played. However, this could be made just for a few genres, the most documented ones. Lieder music is an fortunate case, due to its historical contextualisation (the XIX century, when a strong historical awareness used to be) and its relative short life. The software simulation give us encouraging results, but the direct comparison with existing famous chamber music halls as well as with other methods like the Subjective Reverberation Length are needed. These comparisons confirm our method. Anyway, more comparisons have still to be made, in order to establish a universal analytical way in order to realise a method to reproduce the original acoustic of a particular music genre.

References

1. L. L. Beranek, *Concert Halls and Opera Houses: Music, Acoustics, and Architecture (Second Edition)*, vol. 117, no. 3. **2005**.
2. A. Farina, "Pyramid Tracing vs. Ray Tracing for the simulation of sound propagation in large rooms", *Vol. Comput. Acoust. its Environ. Appl.*, **1995**.
3. L. Johnson-Read, A. Chmiel, E. Schubert, and J. Wolfe, "Performing Lieder: Expert Perspectives and Comparison of Vibrato and Singer's Formant With Opera Singers," *J. Voice*, **2015**, doi: 10.1016/j.jvoice.2014.10.020.
4. J. Meyer and J. Meyer, "Acoustic Considerations for Instrumentation and Playing Technique," in *Acoustics and the Performance of Music*, **2009**.
5. J. Meyer, *Acoustics and the Performance of Music*. **2009**.
6. W. Weber, *Music and the middle class: The social structure of concert life in London, Paris and Vienna between 1830 and 1848*. **2017**.
7. A. C. Turley, "Max weber and the Sociology of Music," in *Max Weber*, 2017.
8. T. Wulfrankz and R. J. Orlowski, "Acoustic analysis of Wigmore Hall, London, in the context of the 2004 refurbishment," in *Institute of Acoustics - 6th International Conference on Auditorium Acoustics 2006*, **2006**.
9. L. L. Beranek, "Concert hall acoustics—1992," *J. Acoust. Soc. Am.*, **1992**, doi: 10.1121/1.404283.
10. Y. Tahara and T. Miyajima, "A New Approach to Optimum Reverberation Time Characteristics," *Appl. Acoust.*, **1998**, doi: 10.1016/S0003-682X(97)00072-8.

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Analisi e rappresentazione del benessere psicofisico dell'uomo nello spazio urbano.

Fabio Bianconi ¹, Marco Filippucci ¹ and Marco Seccaroni ¹, *

¹ Università degli studi di Perugia, Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale, via G. Duranti n°93.

* Autore di riferimento. E-Mail: marco.seccaroni@unipg.it

Abstract: Il progetto di ricerca si propone di testare nuovi strumenti e metodologie con cui esaminare un ambiente reale per individuare e massimizzare gli elementi dello spazio scientificamente percepiti e comprovati come atti a contribuire in maniera sostanziale al benessere psicofisico dell'uomo. La finalità del progetto è pertanto l'analisi degli spazi urbani esistenti dal punto di vista percettivo del benessere. Questo è possibile grazie l'apporto delle neuroscienze e all'uso sinergico di strumenti come EEG portatili, eye-track, GPS e algoritmi generativi assai impiegati in altri ambiti ma ancora scarsamente utilizzati nell'analisi e nella progettazione urbana: tale approccio multisensoriale riesce a trasformare gli stati cognitivi registrati in emozioni, quindi a rilevare e rappresentare le relazioni immateriali che intercorrono tra uomo ed ambiente, così da fornire delle DEM (*Digital Elevation Model*) in cui, oltre alle informazioni di carattere geometrico, saranno presenti le sensazioni suscitate dallo spazio urbano attraverso un attributo di colore.

Keywords: Biosensori, Benessere, Percezione, Spazio Urbano, Rappresentazione.

1. Introduzione

Secondo le stime ONU, il 55% della popolazione mondiale vive oggi in aree urbane ed il numero è destinato ad aumentare fino ad arrivare al 68% entro il 2050. Se ci limitiamo a valutare solamente il continente europeo la situazione sarà ancora più critica, la percentuale salirà fino ad arrivare a oltre 80%, di conseguenza la maggior parte della popolazione europea vivrà prevalentemente in un ambiente totalmente antropico [1].

Questo aspetto ci spinge a fare un'ulteriore riflessione: oggi ma lo diventerà ancora più nel prossimo futuro sarà indispensabile progettare città sempre più ottimizzate dal punto di viste del benessere psicofisico.

L'uomo ha da sempre interagito con l'ambiente in cui vive, modificandolo in base alle proprie necessità, ma occorre domandarsi quanto l'ambiente stesso abbia influito ed influisca sull'uomo e sulla sua salute. Sebbene già dal XIX secolo [2], abbondino studi sulla salubrità degli ambienti urbani, che indagano le cause di malessere fisico nell'uomo connesse al contesto in cui egli vive, tale approccio non risulta olistico: non viene infatti presa in esame la componente psicofisica dell'uomo in relazione all'ambiente stesso.

È stato riconosciuto per secoli che il contatto con la natura può essere rigenerativo e di beneficio per la salute mentale derivanti dal contatto con la natura e gli spazi verdi sono ben documentati [3,4].

C'è un noto effetto protettivo sulla salute e il benessere delle relazioni sociali, mentre l'isolamento sociale è un noto predittore di morbidità e mortalità [5–7]. Lo spazio verde può svolgere un ruolo importante nel favorire le interazioni sociali e promuovere un senso di comunità [8].

Come il benessere dell'uomo sia condizionato dall'ambiente circostante è difatti un ambito di studi recente che rientra nel campo delle scienze cognitive, in quanto risulta centrale l'aspetto della percezione visiva.

L'uomo è difatti sempre più immerso in un ambiente da lui costruito, ignorandone spesso l'influsso a livello psicofisico, poiché ci si può muovere in spazi non psicologicamente adatti e positivi: quando ci si abitua a qualcosa, si tende a preferire lo schema usuale e conosciuto pur essendoci configurazioni che porterebbero maggiori benefici dal punto di vista del benessere psicofisico. In generale, in un contesto urbano non esiste dunque un ambiente "neutrale": dal punto di vista del benessere, l'ambiente antropico porta benefici o malessere, contribuendo in quest'ultimo caso all'insorgere di malattie psicofisiche [9]. Se dunque l'ambiente influenza in modo forte il benessere e la salute dell'uomo senza che né questi né chi si occupa di progettazione siano pienamente consapevoli della portata di tali elementi di sostrato, occorre necessariamente individuare, tramite la percezione visiva, quali siano gli elementi caratterizzanti un contesto urbano che contribuiscono in modo sostanziale a determinare benessere o malessere nel fruitore dell'ambiente stesso.

In Italia come in Europa, la maggior parte dell'ambiente costruito è pianificato. Il piano regolatore può anche porsi obiettivi di salute ambientale e socioeconomica collettiva ma non giunge a dare indicazioni sulle strategie inerenti il benessere psicofisico. Pianificare per la salute ed il benessere sociale deve divenire un obiettivo prioritario di pianificazione a livello locale, comunale e regionale, che vada ad aggiungersi ad altri criteri essenziali per il benessere globale dell'uomo come lo sviluppo sostenibile, la giustizia sociale e lo sviluppo economico [10].

Il progetto di ricerca proposto si fonda sull'uso sinergico di biosensori con l'obiettivo di analizzare e rappresentare il rapporto che c'è tra lo spazio urbano ed il benessere psicofisico dei cittadini. L'obiettivo è quindi individuare in modo analitico le emozioni che suscita lo spazio urbano e rappresentarle. Così facendo possiamo individuare criticità e punti di forza, le prime lo potremmo risolvere le seconde utilizzare come linee guida per la progettazione futura.

2. Metodologia e strumenti

La sperimentazione proposta si avvale di processi innovativi che utilizzano *Eye-track* ed *EEG* per analizzare e "rilevare" il paesaggio in funzione del benessere psicofisico, così da esplicitare poi la relazione immateriale che determina la qualità dei luoghi in esame.

L'*eye-track* è uno strumento composto da due telecamere: una inquadra l'occhio dell'osservatore mentre l'altra registra l'ambiente circostante. Dopo una calibrazione e attraverso un algoritmo, è possibile associare i movimenti della pupilla ed il punto in cui essa fissa l'ambiente così da registrare quali elementi l'osservatore guarda e dove l'occhio si concentra maggiormente. Ciò permette di identificare in modo oggettivo quali siano gli elementi maggiormente percepiti in un dato ambiente che, di conseguenza, lo caratterizzano [11–17].

Il casco EEG è invece un dispositivo che, attraverso degli elettrodi, registra in modo non invasivo 14 canali (AF3, F7, F3, FC5, T7, P7, O1, O2, P8, T8, FC6, F4, F8, AF4) del cervello umano e, attraverso un algoritmo, li trasforma in stati cognitivi in tempo reale [18]. Ciò è funzionale all'analisi dei comportamenti [19–21]. I dati grezzi raccolti a partire dagli impulsi cerebrali sono infatti interpretati da algoritmi relativi agli elmetti EEG e trasformati in sei stati cognitivi: valenza, eccitazione, stress, meditazione, concentrazione e impegno [22]. La ricerca, basata sulla centralità della percezione, è pertanto imperniata sulla possibilità non solo di rilevare attraverso *eye-track* ciò che attrae di più l'occhio, ma anche di determinarne l'effetto psicofisico sull'uomo attraverso un casco EEG: combinando tali strumenti e i relativi dati, è possibile associare lo sguardo dell'osservatore alle sensazioni che il medesimo prova, spiegando così esplicitamente il concetto di figurabilità espresso da Kevin Lynch [23] ed esaminando analiticamente e scientificamente la sensazione suscitata dall'atmosfera urbana [24].

Gli aspetti innovativi caratterizzanti la ricerca risiedono dunque nell'utilizzo di tali strumenti digitali avanzati (algoritmi) e biosensori (*EEG* e *eye-track*) per l'analisi del rapporto tra la psicologia della percezione e l'analisi del comportamento dei cittadini nello spazio pubblico: i dati legati ai risultati delle *Neuro-headset* consentono di capire quale parte della corteccia cerebrale è influenzata da determinati segnali ed ambienti, fornendo analisi che possono innovare i criteri di progettazione.

Nel percorso di ricerca l'uso combinato dei dati è stato ottenuto attraverso i criteri inerenti al modello circomplesso [25], ovvero un modello interpretativo aggiornato negli anni [26] che permette di risalire alle emozioni utilizzando solo gli stati cognitivi di valence ed arousal [27].

In generale, maggiore è l'aumento dell'eccitazione fisiologica, maggiore è il punteggio di uscita per la rilevazione [28]. Impostando il valore di valence quale prima coordinata polare ed il valore di arousal quale seconda coordinata polare, è possibile ottenere all'interno del modello circomplesso un punto che rappresenta l'emozione dell'osservatore.

Figura 1. Strumenti utilizzati per la sperimentazione.

Il rilevamento dell'eccitazione è regolato in modo da fornire punteggi di uscita che riflettono i cambiamenti a breve termine dell'eccitazione in periodi di tempo brevi come diversi secondi. Tali punti sono associati ad un unico vettore di colore diverso per ogni combinazione, trascritto nello spazio di colore RGB. Oltre ai dati EEG, viene acquisita la posizione geografica in tempo reale ad un intervallo regolare di un secondo; grazie al timestamp sono stati poi sincronizzati i dati GPS e EEG.

Attraverso un algoritmo sviluppato nel linguaggio Grasshopper per l'ambiente *Nurbs* di Rhinoceros, sono stati importati i dati csv degli esperimenti contenenti coordinate geografiche e dati EEG, in modo da individuare posizioni in cui sono state prese le osservazioni e confrontarle con quelle contigue.

L'algoritmo sviluppato identifica quindi quali esperimenti sono comparabili e calcola la media dei valori EEG e GPS appartenenti alla stessa cella; si ottiene così l'emozione media degli osservatori nello spazio, rappresentata dai dati e dal colore del modello *circumplex*.

Figura 2. Modello *circumplex* ogni emozione verrà rappresentata nella mesh attraverso rispettivo colore.

I dati sono stati rappresentati utilizzando come base una mesh del territorio (DEM) oggetto di analisi; la mesh è stata ottenuta attraverso un processo di fotomodellazione [29]. Alla mesh del modello base è stato aggiunto un valore al vertice costituito da un attributo numerico del colore RGB in relazione al modello circomplesso; infine, le facce della mesh sono state colorate interpolando liberamente i colori dei vertici. La rappresentazione così ottenuta ha il duplice obiettivo di memorizzare i dati strumentali e rappresentarli in modo facilmente comprensibile. Il modello così generato, nel caso di emozioni univoche, risulta colorato in modo uniforme; se al contrario si avessero differenze di sensazioni, si avrebbero aree con discontinuità cromatica. Su queste ultime zone è poi possibile procedere ad ulteriori indagini, interpolando i dati con quelli registrati con l'eye-tracker, che raccoglie le coordinate sul piano di proiezione relative alla fissazione e allo sguardo. Si tratta quindi di avere ulteriori dati sincronizzati con il timestamp per evidenziare le aree più viste, che sembrano quindi essere la causa della variazione delle sensazioni.

Questa metodologia è stata applicata in tre casi studio: Pissignano Alto, quartiere di Fontivegge a Perugia ed il centro di Terni.

Figura 3. Pissignano Alto: mesh fotorealistica con l'attributo di colore in funzione del diagramma circomplesso.



Dai risultati è emerso che, nella totalità del borgo di Pissignano Alto, si registrano stati d'animo compresi nel IV quadrante del diagramma circomplesso, ovvero tra quiete e serenità; solo in due aree marginali in prossimità del castello si ha una porzione che tende all'arancione, dunque all'eccitazione.

Figura 4. Perugia: mesh fotorealistica con l'attributo di colore in funzione del diagramma circomplesso



Al contrario nella caso di Perugia, dai risultati è emerso che le aree vicine ai portici, che in parte circondano la piazza, generano una forte sensazione di "allerta" nei tester; per quanto concerne invece le due aree polari di ingresso alla piazza (a nord si accede attraverso un'area verde, mentre a sud da due grandi scale), la scala sud che guarda verso la stazione risulta più allertante. È comunque da evidenziare tale dato potrebbe risentire anche del fatto che è nota ai tester l'abituale presenza di figure sospette su tali scale; inoltre, come evidenziato dall'eye-track, i portici sono caratterizzati da scarsa illuminazione e visibilità, condizione che certamente contribuisce al senso di insicurezza. Questo contrasta con l'area verde posta a nord, che per le qualità stesse della sua essenza naturale e probabilmente poiché aperta e controllabile, uscita rilassamento e calma, emozioni tuttavia frammentate da un'eccitazione più turbolenta nei confini alberati.

Figura 5. Terni: mesh fotorealistica con l'attributo di colore in funzione del diagramma circomplesso.



Possiamo valutare nella sperimentazione di Terni come l'area può essere suddivisa in quattro zone in funzione delle emozioni suscitate negli osservatori. Nel punto di partenza emerge mediamente una sensazione di forte stress dovuto alla zona altamente congestionata dal traffico automobilistico; continuando, la zona pedonale rappresenta un'area che oscilla tra serenità e calma tranne che in prossimità delle intersezioni con le strade carrabili. Nella parte finale di corso Tacito emerge con chiarezza un passaggio graduale da uno stato di calma fino a giungere a un elevato grado di stress in prossimità di Palazzo Spada. Da questa analisi risulta che l'area pedonale del corso cittadino è percepita come uno spazio confortevole per i fruitori, ma il fatto che si trovi tra due piazze altamente trafficate ne limita la potenzialità.

3. Conclusioni

L'integrazione di diversi strumenti per innovare nel progetto anche migliorando le loro prestazioni, può portare ad un'analisi combinata comprensibile solo se i dati vengono analizzati attraverso una lettura interdisciplinare. La proposta ha quindi l'obiettivo di definire metodologie per la raccolta dei dati e criteri interpretativi interdisciplinari per capire ciò che viene analizzato: il fine è testare le possibili soluzioni di miglioramento nei settori interessati ed analizzarne empiricamente l'impatto sui cittadini.

Con un approccio interdisciplinare ed attraverso nuovi dispositivi, è possibile analizzare ciò che l'uomo prova e capire come l'ambiente influenzi implicitamente il suo stato emotivo, dall'altra parte quali siano i luoghi e le condizioni che favoriscono il benessere.

È stato dimostrato quindi che può essere rilevato in modo oggettivo quali sono quegli elementi dello spazio urbano condizionano le nostre emozioni. Utilizzando queste nuove strategie di rilievo, analisi e rappresentazione è possibile intervenire nel presente, migliorando le attuali città con interventi mirati e nel futuro, individuando *pattern* che possono essere utilizzati come base per le future città.

Bibliografia

- [1] United Nations Department of Economic and Social Affairs, *World Urbanization Prospects 2018*.
- [2] Benevolo, Leonardo, *Le Origini Dell'urbanistica Moderna*, Laterza, Bari.
- [3] Hartig, Terry, Richard Mitchell, Sjerp de Vries, & Howard Frumkin, "Nature and Health," *Annu. Rev. Public Health*, 35(1), **2014**, pp. 207–228.
- [4] Hartig, Terry, & Marlis Mang, "Restorative Effects of Natural Environment Experiences," *Environ. Behav.*, 23(1), **1991**, pp. 3–26.
- [5] Nieminen, Tarja, Tuija Martelin, Seppo Koskinen, Hillevi Aro, Erkki Alanen, & Markku T. Hyyppä, "Social Capital as a Determinant of Self-Rated Health and Psychological Well-Being," *Int. J. Public Health*, 55(6), **2010**, pp. 531–542.
- [6] Pantell, Matthew, David Rehkopf, Douglas Jutte, S. Leonard Syme, John Balmes, & Nancy Adler, "Social Isolation: A Predictor of Mortality Comparable to Traditional Clinical Risk Factors," *Am. J. Public Health*, 103(11), **2013**, pp. 2056–2062.
- [7] Yang, Yang Claire, Courtney Boen, Karen Gerken, Ting Li, Kristen Schorpp, & Kathleen Mullan

- Harris, *"Social Relationships and Physiological Determinants of Longevity across the Human Life Span,"* Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 113(3), **2016**, pp. 578–583.
- [8] Kim, Joongsub, & Rachel Kaplan, *"Physical and Psychological Factors in Sense of Community,"* Environ. Behav., 36(3), **2004**, pp. 313–340.
- [9] Goldhagen, Sarah Williams, *Welcome to Your World : How the Built Environment Shapes Our Lives.*
- [10] Burton, Hugh, & Chaterine Tsourou, *"La Salute Umana,"* Obiett. Salut. 12 obiettivi chiave per i Progett., **2013**, p. .
- [11] Courtemanche, François, Pierre-Majorique Léger, Aude Dufresne, Marc Fredette, Élise Labonté-LeMoyne, & Sylvain Sénécal, *"Physiological Heatmaps: A Tool for Visualizing Users' Emotional Reactions,"* Multimed. Tools Appl., 77(9), **2018**, pp. 11547–11574.
- [12] Crosby, Freya, & Frouke Hermens, *"Does It Look Safe? An Eye Tracking Study into the Visual Aspects of Fear of Crime,"* Q. J. Exp. Psychol., **2018**, p. 174702181876920.
- [13] Li, Qian, Zhuowei Joy Huang, & Kiel Christianson, *"Visual Attention toward Tourism Photographs with Text: An Eye-Tracking Study,"* Tour. Manag., 54, **2016**, pp. 243–258.
- [14] Pieters, Rik, & Luk Warlop, *"Visual Attention during Brand Choice: The Impact of Time Pressure and Task Motivation,"* Int. J. Res. Mark., 16(1), **1999**, pp. 1–16.
- [15] Santos, Rene De Oliveira Joaquim dos, Jorge Henrique Caldeira de Oliveira, Jessica Bonaretto Rocha, & Janaina De Moura Engracia Giraldi, *"Eye Tracking in Neuromarketing: A Research Agenda for Marketing Studies,"* Int. J. Psychol. Stud., 7(1), **2015**, p. .
- [16] Schiessl, M, S Duda, A Thölke, & R Fischer, *"Eye Tracking and Its Application in Usability and Media Research,"* MMI Interakt. -- Eye Track., 1(6), **2003**, pp. 41–50.
- [17] Weichbroth, Paweł, Krzysztof Redlarski, & Igor Garnik, *"Eye-Tracking Web Usability Research,"* **2016**, p. .
- [18] Kim, Mintai, Sanghyun Cheon, & Youngeun Kang, *"Use of Electroencephalography (EEG) for the Analysis of Emotional Perception and Fear to Nightscapes,"* (September), **2018**, pp. 1–15.
- [19] Mavros, Panagiotis, Richard Coyne, Jennifer Roe, & Peter Aspinall, *"Engaging the Brain: Implications of Mobile EEG for Spatial Representation,"* Proc. 30th eCAADe Conf., 2, **2012**, pp. 647–656.
- [20] Yadava, Mahendra, Pradeep Kumar, Rajkumar Saini, Partha Pratim Roy, & Debi Prosad Dogra, *"Analysis of EEG Signals and Its Application to Neuromarketing,"* Multimed. Tools Appl., 76(18), **2017**, pp. 19087–19111.
- [21] Sharma, Greeshma, Yash Kaushal, Sushil Chandra, Vijander Singh, Alok P. Mittal, & Varun Dutt, *"Influence of Landmarks on Wayfinding and Brain Connectivity in Immersive Virtual Reality Environment,"* Front. Psychol., 8(JUL), **2017**, p. .
- [22] Badcock, Nicholas A., Petroula Mousikou, Yatin Mahajan, Peter de Lissa, Johnson Thie, & Genevieve McArthur, *" Validation of the Emotiv EPOC ® EEG Gaming System for Measuring Research Quality Auditory ERPs,"* PeerJ, 1, **2013**, p. e38.
- [23] Lynch, Kevin, *The Image of the City*, Harvard-MIT , Cambridge.
- [24] Boehm, Gottfried., Maria Giuseppina. Di Monte, & Michele. Di Monte, *La Svolta Iconica*, Meltemi.
- [25] Posner, Jonathan, James A. Russell, & Bradley S. Peterson, *"The Circumplex Model of Affect,"* Dev Psychopathol, 17(3), **2008**, pp. 715–734.

- [26] Wioleta, Szwoch, *"Using Physiological Signals for Emotion Recognition,"* 2013 6th Int. Conf. Hum. Syst. Interact. HSI 2013, **2013**, pp. 556–561.
- [27] Zhong, Ning, Jeffrey M. Bradshaw, Jiming Liu, & John G. Taylor, *"Brain Informatic,"* IEEE Intell. Syst., 26(5), **2011**, pp. 16–21.
- [28] Neale, Chris, Peter Aspinall, Jenny Roe, Sara Tilley, Panagiotis Mavros, Steve Cinderby, Richard Coyne, Neil Thin, Gary Bennett, & Catharine Ward Thompson, *"Correction to: The Aging Urban Brain: Analyzing Outdoor Physical Activity Using the Emotiv Affectiv Suite in Older People (J Urban Health, (2017), 94, 6, (869–880), 10.1007/S11524-017-0191-9),"* J. Urban Heal., 94(6), **2017**, p. 881.
- [29] Bianconi, Fabio, Marco Filippucci, & Marco Seccaroni, *"Rappresentare La Percezione: Ricostruzione d'ambiente e Algoritmi per La Valutazione Dell'impatto Delle Forme Nel Paesaggio,"* 3D MODELING & BIM. Nuove Frontiere, **2018**, p. .

Figura 4. Strumenti utilizzati per la sperimentazione.

Figura 5. Modello *circumplex* ogni emozione verrà rappresentata nella mesh attraverso rispettivo colore.

Figura 6. Pissignano Alto: mesh fotorealistica con l'attributo di colore in funzione del diagramma circumplesso.

Figura 4. Perugia: mesh fotorealistica con l'attributo di colore in funzione del diagramma circumplesso

Figura 5. Terni: mesh fotorealistica con l'attributo di colore in funzione del diagramma circumplesso.

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Fermentation strategies for microbial biodiesel production using orange peel extract and glycerol as growth substrates

Eleonora Carota ^{1,*}, Silvia Crognale ¹, Alessandro D'Annibale ¹, Danilo Monarca ², Maurizio Petruccioli ¹, Stefano Ubertini ³

¹ Department for Innovation in Biological, Agro-food and Forest Systems (DIBAF), University of Tuscia, Via San Camillo de Lellis, Viterbo, Italy

² Department of Agriculture and Forest Sciences (DAFNE), University of Tuscia, Via San Camillo de Lellis, Viterbo, Italy

³ Department of Economics, Engineering, Society and Business Organization (DEIM), University of Tuscia, Via del paradiso 47, Viterbo, Italy

* Author to whom correspondence should be addressed. E-Mail: carota@unitus.it

Abstract: The development of processes for the production of microbial oils aimed at second-generation biodiesel manufacturing, is crucial as a more sustainable alternative to plant oil-based fuel. Among the various microorganisms able to accumulate significant amounts of intracellular oils, oleaginous yeasts offer significant advantages over algae and filamentous fungi thanks to their substrate versatility, fast growth, and ease of cultivation. In this work, different fermentative strategies for microbial oil production, using *Rhodospiridium toruloides* as the producer yeast, were investigated. In order to increase the economic and environmental sustainability of the process, an orange peel-based medium was used as the production medium. All the bioprocesses were conducted in a stirred tank reactor, operated with different strategies, different C/N ratios and different blends of OPE and glycerol. Among the conditions under study, the highest volumetric lipid concentration was achieved in the fed-batch mode, with a blend (15:85, v/v %) of glycerol:orange peel extract, and when lower C/N ratios were used. Under these conditions, 4799 mg L⁻¹ d⁻¹ of microbial oil were produced. The determination of the fatty acid profiles and the derivation of performance indicators for biodiesel showed the suitability of the oil produced for biodiesel manufacturing, according to the Standard EN14214 for biodiesel.

Keywords: biodiesel; orange peels; oleaginous yeasts; lipid production; agro-industrial byproducts; fed-batch; circular economy.

1. Introduction

The progressive depletion of fossil fuels and the environmental problems associated with their use, have highlighted the need to find alternative, sustainable and renewable sources of oils for the oleochemical and biodiesel industry. In this regard, the use of microbial oils as alternative feedstock, could have many advantages, being renewable, sustainable and non-competitive with food or arable lands [1].

Microbial oils are produced by the so-called oleaginous microorganisms, which are characterized by the ability of producing and accumulating intracellular lipids over the 20% of their dry weight, when subjected to an environmental stress such as the lack of a key nutrient [1].

However, the production of biodiesel from oleaginous microorganisms is still economically unfeasible, mainly due to operational costs associated with the fermentative process, among which the substrate used can impact up to 35% on the overall costs [2].

For more than a century, numerous synthetic growth media have been evaluated for their ability to support the growth of oleaginous yeasts and the production of intracellular oils. However, given the need to lower production costs, the focus was shifted towards cheap or zero-cost growth media, such as agro-industrial by-products or wastes [3].

Several feedstocks have been tested so far, depending also on local availability, including rice straw hydrolysate, starch hydrolysate, raw glycerol and molasses [4].

Orange peel waste (OPW), the solid byproduct of the orange juice extraction process, might represent, as well, a potential feedstock for this purpose. OPW is a widespread waste derived from juice manufacturing, the production of which amounts to 21 million tons per year [5]. In the context of microbial oil production, orange peels have been poorly studied as a growth substrate [6-7] although they contain easily assimilable sugars such as glucose, sucrose and fructose, along with all the major minerals necessary for the growth of yeasts, thus avoiding the addition of supplements and reducing the costs of preparation of the growth medium. Raw orange peels also contain D-limonene, a volatile compound constituting citrus peel oil, which is reported to have an inhibitor effect on yeast fermentation. However, having D-limonene a wide range of commercial uses (e.g., flavoring agent, solvent, moistener of water-free cleansers, cancer-preventing agent), different recovery approaches have been developed [8].

In this work limonene-free OPW was used as the starting material for the formulation of a growth medium, aimed to assess the suitability of this feedstock in supporting the growth and microbial oil production by oleaginous yeasts. OPW was subjected to high-temperature extraction in water, in order to obtain an extract, referred to as orange peel extract (OPE).

The research activity and the present paper have been divided into two main parts: a first one consisting of an initial wide screening aimed at assessing the potential of OPE in supporting the growth of oleaginous yeasts and selecting the most promising strain in terms of lipid productivity [9]. The subsequent part has been mainly focused on the investigation of different fermentation strategies and growth medium implementation to increase the productivity of the selected strain [10].

2. Methodology

2.1 Microbial strains

The strains used in this work, belonging to oleaginous species, are listed below. *Candida rugosa* NRRL Y-95, *Cryptococcus curvatus* NRRL Y-1511, *Lipomyces starkeii* NRRL 11557, *Rhodospiridium torouloides* (NRRL Y-1091 and NRRL Y-17902), *Trichosporon fermentans* NRRL Y-1492, *Yarrowia lipolytica* (NRRL YB-423, NRRL Y-1095, NRRL Y-7208) were a gift of the ARS Culture Collection (NRRL, Peoria, IL). *Cryptococcus albidus* (UCD 68-150 and UCD 68-174), *Cryptococcus laurentii* UCD 68-201, *Rhodotorula glutinis* UCD 68-255 and *Rhodotorula minuta* UCD 68-280 were purchased from the UCD Collection (Davis, California), while *R. glutinis* DBVPG 3853 from the DBVPG Collection (Perugia, Italy). During the study, the strains were maintained on potato dextrose agar (PDA) slants at 4 °C and sub-cultured every month.

2.2 Preparation of the growth medium

Limonene-free OPW, used as the starting material, was obtained by drying the residue in rotary kilns at about 400 °C (Agrumigel, Barcellona Pozzo di Gotto, Italy). The residue was mechanically ground and extracted with distilled water (ratio 15:100, w/v) in a water bath at 90 °C for 30 min. After cooling, the liquid suspension was centrifuged (6000 x g, 15 min) and filtrated under vacuum through Whatman n. 41, to obtain the OPE-based medium. OPE, had a pH equal to 4.7 and a dry weight residue equal to $19.8 \pm 0.5 \text{ g L}^{-1}$, composed of $40.36 \pm 0.2\%$ total carbon and $0.58 \pm 0.0\%$ total nitrogen determined on lyophilised OPE samples by the FlashEA® 1112 nitrogen and carbon analyzer (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA). For both screening and reactor experiments, the pH was increased to 5.5 by addition of 0.5 M NaOH and nitrogen was supplemented by addition of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in order to lower the C/N ratio from 70.1 to 33.0. Sugar composition of OPE was as follows (g L^{-1}): glucose, 5.7 ± 0.2 ; sucrose, 6.0 ± 0.2 ; fructose, 5.0 ± 0.2 ; mannose, 1.1 ± 0.2 , and pectin, 1.8 ± 0.1 . The total phenols content amounted to 1.2 g L^{-1} .

2.3 Screening of the oleaginous yeasts in shaken flask

The oleaginous strains under study were first tested comparatively for their biomass and lipid production capacities on the OPE-based growth medium in shaken culture. Regardless of the strain, inocula were obtained by suspending 72-h-old PDA slants with sterile physiological solution. Erlenmeyer flasks (250 ml), containing 50 ml of the OPE-based medium, were added with the inocula to yield an initial value of absorbance at 600 nm of 0.20, and then incubated at 30 °C under orbital shaking (185 rpm) for five days. The experiments with each strain were performed in triplicate, and culture samples were withdrawn daily.

2.4 Bioreactor experiments

Reactor experiments were performed in a 3-L bench-top stirred tank reactor (STR) (Applikon, Schiedam, NL) with a working volume of 2 L under batch conditions. The reactors were provided by

three baffles, two six-blade Rushton-type turbines driven by a top stirrer and a bottom perforated pipe sparger for the air inlet. The following probes were used to monitor the fermentation: dissolved oxygen (DO) and pH sensors (Applikon) and a PT100 temperature sensor. Cultivation conditions were as follows: aeration rate, 1.5 vvm; temperature, 30 °C; impeller speed, 500 rpm for batch fermentations and between 600-700 rpm for fed-batch processes by means of an adaptive control acting on the impeller speed to keep the DO levels above 30% saturation. Silicon Antifoam was added to the OPE-based medium after sterilization, and an additional amount was added when needed during fermentation. Fermentation parameters (Temperature, pH, and DO) were monitored by an ADI 1030 (Applikon) adaptive/PID digital controller.

In fed-batch fermentations, the initial working volume was 1.2 L and the feeding was started when the culture reached the end of the exponential phase, as determined by the abrupt increase in the DO levels in the liquid medium. Feedings were added by a peristaltic pump, in continuous mode, at a dilution rate (D) equal to 0.01 or 0.02 h⁻¹, depending on the process.

Specifically, in the dual-stage feeding (DSF), both feeding solutions were added at a D equal to 0.01 h⁻¹. The former solution was a glycerol-OPE blend (20:80, v/v) with a C/N ratio of 20, increased, in the second feeding solution to 80 by addition in both cases of (NH₄)₂SO₄.

In the single-stage feeding (SSF), a D equal to 0.02 h⁻¹ was adopted, with a glycerol-OPE blend (15:85, v/v) adjusted to a C/N ratio of 20 by addition of (NH₄)₂SO₄.

Pre-inocula derived from 24 h-old liquid cultures grown on Potato Dextrose Broth, were added to the reactor to yield an initial value of absorbance at 600 nm equal to 0.2. Reactor experiments were performed in duplicate and culture samples collected every 12 h.

2.5. Analytical methods

2.5.1. Analysis on cell biomass

Biomass was obtained by centrifugation (8000 x g for 10 min) of 4 and 10 mL of cell suspension from shaken and STR cultures, respectively, in pre-weighed Falcon tubes followed by 3 washing steps with distilled water. After 48 h of freeze-drying, dry cell weight was determined gravimetrically. Quantification of total lipids was performed spectrophotometrically [11] on fresh biomass pellet derived from 2 ml of cell suspension, after centrifugation.

Lipid profiles were characterized by a direct transesterification on lyophilised cells [12] to obtain FAMES. The mixture obtained was injected in a GC gas chromatograph and run using the following program: 89 °C for 2 min; temperature gradient from 89 to 280 °C at a 6 °C min⁻¹; 280 °C for 5 min. The injector and flame ionization detector were set at 280 and 300 °C, respectively. Each FAME was identified by comparison of its retention time with that of authentic standards contained in the FAME Mix C8-C24 (Sigma Aldrich, 18918-1AMP, USA). For quantification of each FAME, an internal standard was added to each sample before transesterification.

2.5.2. Analysis on the supernatant

Supernatants were recovered after centrifugation at 8000 x g for 10 minutes. Total sugar content was determined by phenol-sulphuric acid method [13], while nitrogen was estimated by a modified Kjeldahl method [14] involving a microwave digestion in the presence of 37% HCl and 30% H₂O₂, followed by a spectrophotometric determination of the ammonium thus obtained [15]. In bioreactor fermentations, glycerol consumption was evaluated by means of a specific enzymatic kit (K-GCROLGK kit, Megazyme International Ireland Ltd, Wicklow, Ireland).

2.6. Empirical equations for the calculation of biodiesel parameters

Saponification and iodine values (SV and IV, respectively) were calculated applying the empirical equations developed by Kalayasiri et al. [16]. Cetane number (CN) and higher heating value (HHV) were predicted using the empirical equations developed by Krisnangkura [17] and Demirbaş [18], respectively. The predicted values were compared to the *Standard EN14214*, to assess the suitability of lipids produced for biodiesel.

2.7 Statistical analysis

Data were analyzed by the ANOVA test, and the means compared by the post-hoc Tukey's test using the SigmaStat Software package version 3.5 (Jandel Scientific, Germany). A principal component analysis (PCA) was used to compare the FAME profiles of microbial oils obtained in the current studies and those of conventionally employed plant oils. Hotelling(T²) of t-scores and squared prediction errors of residuals allowed the identification of strong and moderate outliers, respectively, in observations [19].

3. Results and discussion

3.1 Screening on OPE-based medium

As shown in Table 1, the OPE-based medium could support the growth of all the strains under investigation, with values of biomass productivity (r_x) ranging from 44.56 mg L⁻¹ h⁻¹ with *Y. lipolytica* NRRL YB-423, up to 175.48 mg L⁻¹ h⁻¹ for *C. albidus* UCD 68-174.

Besides *C. albidus* UCD 68-174, the strains that reached the highest r_x were *R. minuta* UCD 68-280, *C. laurentii* UCD 68-201 and *R. toruloides* NRRL 1091 with r_x values equal to 139.41, 134.44 and 103.32 mg L⁻¹ h⁻¹, respectively. Except for *R. glutinis* UCD 68-255 and *T. fermentans*, all the strains could accumulate lipids over the 20 % of their cell dry weight. The highest lipid content was observed in *R. toruloides* NRRL 1091 (77%), which also exhibited the highest lipid productivity, with 79.69 mg L⁻¹ h⁻¹ of lipids produced.

R. toruloides is a species already known in the literature for its wide metabolic versatility towards various carbon sources; however, there are no studies that specifically investigated the behaviour of *R. toruloides* on orange peel extract. Furthermore, there are few studies concerning the production of lipids from this strain in bioreactor, in fed-batch mode, which is the most suitable fermentation strategy

for obtaining high cell densities and lipid productions. Therefore, the deepening of the physiological behaviour and on how the fatty acids produced are influenced by fermentation conditions, can represent useful advances in the development of a production process based on *R. toruloides*.

Table 1. Biomass and lipid production rates (r_x , r_p , respectively) and lipid content calculated at time of maximal lipid accumulation (t) obtained for each of the yeast strains grown on OPE-based medium [9-10].

Yeasts	r_x (mg L ⁻¹ h ⁻¹)	r_p^* (mg L ⁻¹ h ⁻¹)	Lipid content on cell dry weight (%) *	t (h)
<i>C. rugosa</i> NRRL Y-95	64.08±1.45	22.56±1.30	35.20±1.23	72
<i>C. albidus</i> UCD 68-150	84.20±2.59	20.97±1.11	24.90±2.09	72
<i>C. albidus</i> UCD 68-174	175.48±3.22	53.19±4.62	30.31±3.19	72
<i>C. curvatus</i> NRRL Y-1511	72.04±2.95	18.12±1.23	24.54±2.54	96
<i>C. laurentii</i> UCD 68-201	134.44±5.17	62.68±0.34	24.18±0.81	72
<i>L. starkeii</i> NRRL 11557	58.72±9.14	26.45±2.83	45.21±2.12	72
<i>R. toruloides</i> NRRL 1091	103.32±0.46	79.69±0.63	77.13±0.96	72
<i>R. toruloides</i> NRRL Y-17902	65.00±2.90	28.36±1.62	43.63±0.54	72
<i>R. glutinis</i> DBVPG 3853	95.05±2.17	46.20±5.31	48.60±6.70	72
<i>R. glutinis</i> UCD 68-255	44.58±0.13	18.48±0.19	11.27±0.08	72
<i>R. minuta</i> UCD 68-280	139.41±8.42	43.82±5.06	31.43±1.73	96
<i>T. fermentans</i> NRRL Y-1492	99.72±6.68	16.51±1.23	16.56±0.13	72
<i>Y. lipolytica</i> NRRL Y-1095	74.71±0.71	29.78±1.95	39.87±2.23	72
<i>Y. lipolytica</i> NRRL Y-7208	85.45±3.01	23.17±2.79	27.11±2.31	72
<i>Y. lipolytica</i> NRRL YB-423	44.56±0.97	24.49±0.97	54.95±0.98	72

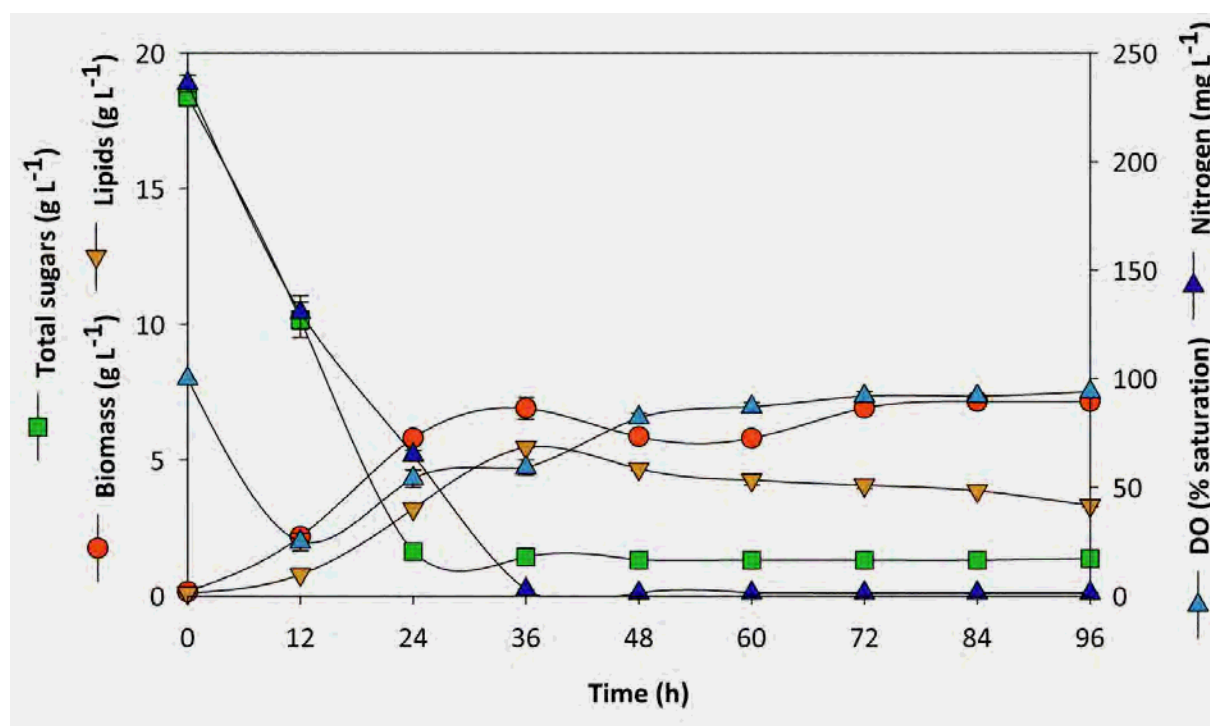
*: r_p and lipid content on cell dry weight were calculated from the values of volumetric lipid amount obtained by Izard and Limberger [11] method. Values are the mean±SD of three replicates.

3.2 Batch bioreactor experiment

A process transfer to bioreactor scale, in batch mode, was assessed for *R. toruloides*, using the OPE-based medium as growth substrate. In Fig. 1 the kinetics of volumetric biomass and lipid production

are shown. A high-speed consumption rate of all the sugar components of the medium was observed, along with an anticipation of the peak of maximum lipid production compared to the shaken flask test, reaching 5.47 g L^{-1} after 36 hours, with a r_L equal to 3646 mg L d^{-1} . The latter value of productivity appear to be similar to or even higher than those of other studies on oleaginous yeasts, with some exceptions represented in particular by two strains of *R. toruloides* (i.e., DSM 4444 and Y4) that showed lipid productivities far superior to those of the strains employed in the current study [20-21].

Figure 1. Time courses of lipid and biomass productions by *R. toruloides* NRRL 1091 grown on the OPE-based medium in a stirred tank reactor and the residual medium's concentrations of total sugars and total nitrogen and profile of dissolved oxygen (DO, % saturation) in the growth medium. Data are the means $\pm$ standard deviations of duplicate reactor experiments [9].



3.3 Fed-batch bioreactor experiments

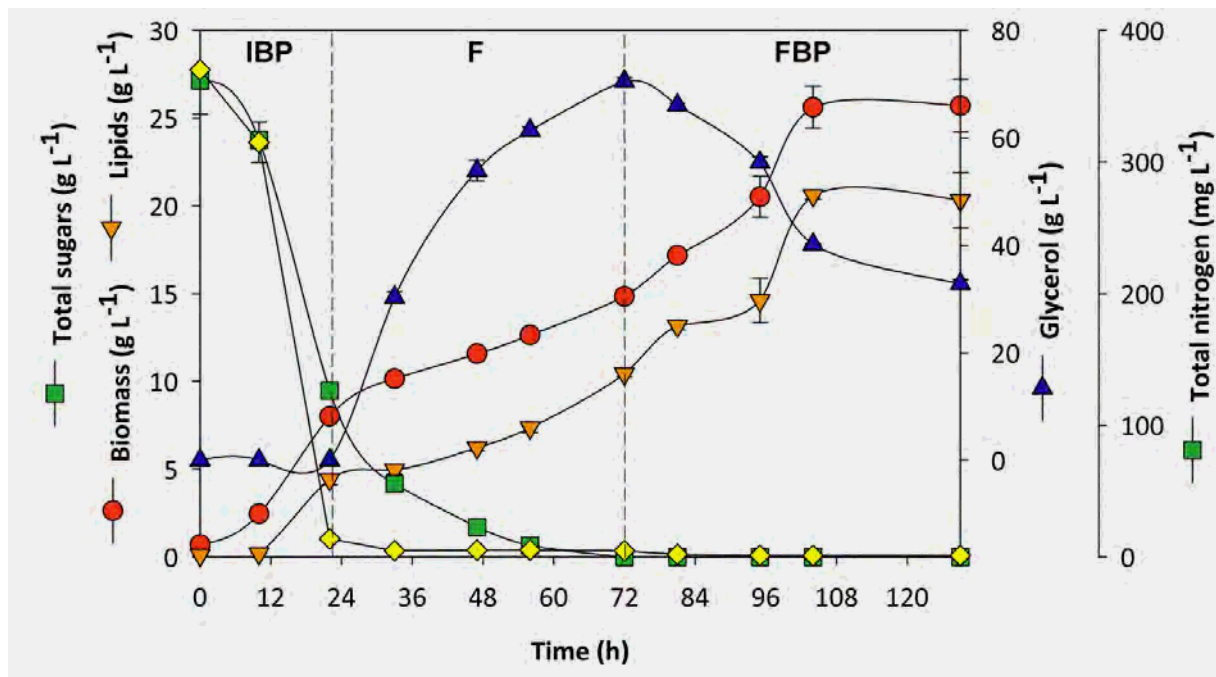
Several studies have proved that the fed-batch feeding strategies can allow the achievement of higher lipid productivities compared to the batch mode [22-23], by eliminating substrate-associated growth inhibition and/or achieving high cell density culture [20-21].

In this work [10], fed-batch experiments were set-up starting the fermentation with the only OPE-based medium, to enable a rapid exponential growth phase. Subsequently, different feeding mixtures composed of OPE-based medium and glycerol were introduced into the fermenter. The assumption for the supplementation of the feeding solution with glycerol relied on the evidence provided by some studies that glycerol might promote lipid accumulation in oleaginous yeasts [24-25].

Different glycerol:OPE formulations, dilution rates and C/N ratios were investigated, in order to find the most suitable conditions for lipid accumulation.

Among the conditions under study, the highest volumetric lipid concentration was achieved with a blend (15%:85%, v/v) of glycerol: orange peel extract, and when a lower C/N ratio (20) were used. In Fig. 2, the main kinetics of fermentation are represented. With these conditions, the lipid production peak was achieved during the final batch phase, namely after the end of feeding, during which an increased consumption of glycerol compared to the initial times was also observed. At 104 hours from the beginning of the fermentation, the maximum lipid production peak being was reached, with a lipid productivity of $4799 \text{ mg L}^{-1} \text{ d}^{-1}$.

Figure 2. Time courses of lipid and biomass production and nitrogen, total sugars and glycerol consumption by *R. toruloides* NRRL 1091 grown in a stirred tank reactor, operated in single-stage fed-batch mode. Vertical dashed lines separate the following phases of the process: initial batch phase (IBP), feeding (F) and the final batch (FBP). Data are the means $\pm$ standard deviations of duplicate reactor experiments [10].

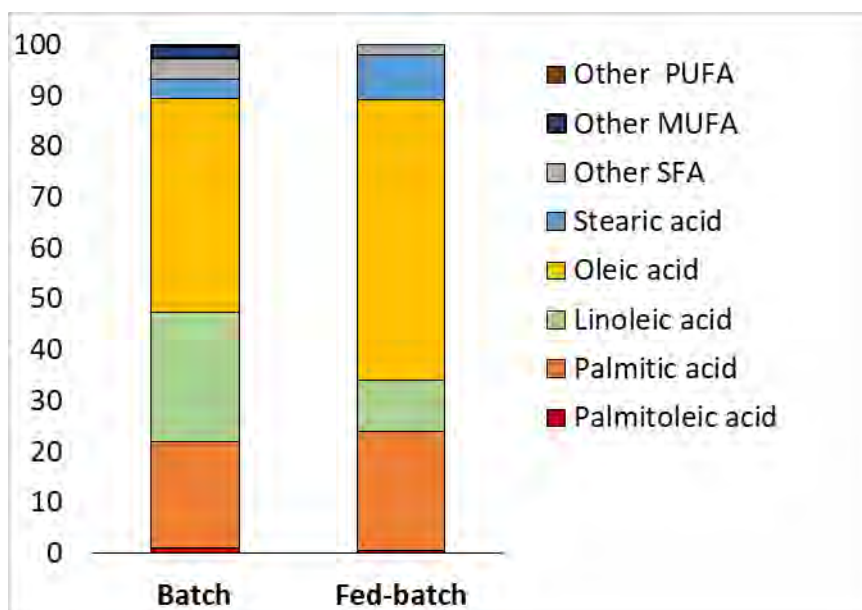


3.4 Prediction of biodiesel quality parameters

As shown in Fig. 3, the characterization of the FAME profiles in *R. toruloides*, both in batch and fed-batch cultivations, showed that 16- and 18-carbon chain saturated and monosaturated fatty acids were the most represented fatty acids, as also found in other studies [4]. Lipid feedstocks characterized by a high content of oleic acid and long-chain saturated fatty acids are ideal candidates for biodiesel, since this composition positively affects its performance [26].

Although the fatty acid composition of *R. toruloides* NRRL 1091 lipids changed significantly between batch and fed-batch processes, the estimated biodiesel values of SV, HHV, IV and CN were always within the limits set by the Standard EN14214, with a high resemblance to *Jatropha* (*Jatropha curcas* L.) and palm (*Elaeis guineensis* Jacq.) oils, conventionally used for biodiesel production.

Figure 3. Percent fatty acid composition of the microbial oils produced in batch and fed-batch cultivations of *R. toruloides* [9-10].



4. Conclusions

The present work demonstrated the suitability of OPE substrate for the production of microbial oils. In fact, in addition to proving to be an easily metabolizable substrate for all the yeasts investigated during the screening phase, in the case of *R. toruloides* it was able to stimulate also a significant production of lipids. Furthermore, the transfer of the process to bioreactor scale, in the batch mode, gave positive outcomes, leading to the subsequent development of a fed-batch strategy. In the latter case, the continuous feeding of an OPE-glycerol mixtures supplemented with a nitrogen sources, resulted in the achievement of higher productivities than those observed in batch mode. Therefore, these results can be of support for the development of a biorefinery based on orange peels

5. Acknowledgements

This study was funded by the Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca (MIUR) within the project "Piano Operativo Nazionale Biofeedstock" (grant n°. ARS01_00985).

6. References

1. Ageitos, J.M.; Vallejo, J.A.; Veiga-Crespo, P.; Villa, T.G. Oily yeasts as oleaginous cell factories. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2011**, *90*, 1219-1227.
2. Koutinas, A.A.; Chatzifragkou, A.; Kopsahelis, N.; Papanikolaou, S.; Kookos, I.K. Design and techno-economic evaluation of microbial oil production as a renewable resource for biodiesel and oleochemical production. *Fuel* **2014**, *116*, 566-577.
3. Li, Q.; Du, W.; Liu, D. Perspectives of microbial oils for biodiesel production. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2008**, *80*, 749-756.

4. Papanikolaou, S., Aggelis, G. Lipids of oleaginous yeasts. Part II: Technology and potential applications. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2011**, *113*, 1052–1073.
5. Balu, A.M.; Budarin, V.; Shuttleworth, P.S.; Pfaltzgraff, L.A.; Waldron, K.; Luque, R.; Clark, J.H. Valorisation of orange peel residues: waste to biochemicals and nanoporous materials. *Chem. Sus. Chem.* **2012**, *5*, 1694–1697.
6. Gema, H.; Kavadia, A.; Dimou, D.; Tsagou, V.; Komaitis, M.; Aggelis, G. Production of γ -linolenic acid by *Cunninghamella echinulata* cultivated on glucose and orange peel. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2002**, *58*, 303–307.
7. Park, W.K.; Moon, M.; Kwak, M.S.; Jeon, S.; Choi, G.G.; Yang, J.W.; Lee, B. Use of orange peel extract for mixotrophic cultivation of *Chlorella vulgaris*: Increased production of biomass and FAMES. *Bioresour. Technol.* **2014**, *171*, 343–349.
8. Santi, G.; Crognale, S.; D'Annibale, A.; Petruccioli, M.; Ruzzi, M.; Valentini, R.; Moresi, M. Orange peel pretreatment in a novel lab-scale direct steam-injection apparatus for ethanol production. *Biomass and Bioenergy* **2014**, *61*, 146–156.
9. Carota, E.; Petruccioli, M.; D'Annibale, A.; Gallo, A.M.; Crognale S. Orange peel waste-based liquid medium for biodiesel production by oleaginous yeasts. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2020a**. In press
10. Carota, E.; Petruccioli, M.; D'Annibale, A.; Crognale, S. Mixed Glycerol and Orange Peel-Based substrate for fed-batch microbial biodiesel production. **2020b**. Under review.
11. Izard, J.; Limberger, R.J. Rapid screening method for quantitation of bacterial cell lipids from whole cells. *J. Microbiol. Methods* **2003**, *55*, 411–418.
12. Schutter, M.E.; Dick, R.P. Comparison of Fatty Acid Methyl Ester (FAME) Methods for Characterizing Microbial Communities. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2000**, *64*, 1659–1668.
13. Dubois, M.; Gilles, K.A.; Hamilton, J.K.; Rebers, P.A.; Smith, F. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. *Anal. Chem.* **1956**, *28*, 350–356.
14. Domini, C.; Vidal, L.; Cravotto, G.; Canals, A. A simultaneous, direct microwave/ultrasound-assisted digestion procedure for the determination of total Kjeldahl nitrogen. *Ultrason. Sonochem.* **2009**, *16*, 564–569.
15. Anderson, J.M.; Ingram, J.S.I. *A handbook of methods*, 2nd ed; CAB International: Wallingford, United Kingdom, **1993**, p. 221.
16. Kalayasiri, P.; Jeyashoke, N.; Krisnangkura, K. Survey of seed oils for use as diesel fuels. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1996**, *73*, 471–474.
17. Krisnangkura, K. A simple method for estimation of cetane index of vegetable oil methyl esters. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1986**, *63*, 552–553.
18. Demirbaş, A. Fuel properties and calculation of higher heating values of vegetable oils. *Fuel*. **1998**, *77*, 1117–1120.
19. MacGregor, J.F.; Kourti, T. Statistical process control of multivariate processes. *Control Eng. Pract.* **1995**, *3*, 403–414,
20. Zhao, X.; Wu, S.; Hu, C.; Wang, Q.; Hua, Y.; Zhao, Z.K. Lipid production from Jerusalem artichoke by *Rhodospiridium toruloides* Y4. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2010**, *37*, 581–585.

21. Fei, Q.; O'Brien, M.; Nelson, R.; Chen, X.; Lowell, A.; Dowe, N. Enhanced lipid production by *Rhodospiridium toruloides* using different fed-batch feeding strategies with lignocellulosic hydrolysate as the sole carbon source. *Biotechnol Biofuels* **2016**, 9(1), 130.
22. Zhao, X.; Hu, C.; Wu, S.; Shen, H.; Zhao, Z.K. Lipid production by *Rhodospiridium toruloides* Y4 using different substrate feeding strategies. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2011**, 38, 627–632.
23. Soccol, C.R.; Dalmas Neto, C.J.J.; Soccol, V.T.; Sydney, E.B.; Da Costa, E.S.F.; Medeiros, A.B.P.; Vandenberghe, L.P. de S. Pilot scale biodiesel production from microbial oil of *Rhodospiridium toruloides* DEBB 5533 using sugarcane juice: Performance in diesel engine and preliminary economic study. *Bioresour. Technol.* **2017**, 223, 259–268.
24. Galafassi, S.; Cucchetti, D.; Pizza, F.; Franzosi, G.; Bianchi, D.; Compagno, C. Lipid production for second generation biodiesel by the oleaginous yeast *Rhodotorula graminis*. *Bioresour. Technol.* **2012**, 111, 398–403.
25. Rakicka, M.; Lazar, Z.; Dulermo, T.; Fickers, P.; Nicaud, J.M. Lipid production by the oleaginous yeast *Yarrowia lipolytica* using industrial by-products under different culture conditions. *Biotechnol. Biofuels* **2015**, 8, 104.
26. Knothe, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Process. Technol.* **2005**, 86, 1059–1070.

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

La programmazione di piani e strumenti territoriali per contenere il consumo energetico globale.

Gastone Ave

Dipartimento di Architettura, Università di Ferrara, Via Quartieri, 8 – 44121 Ferrara, Italy

Autore di riferimento: Gastone Ave, email: gastone.ave@unife.it

Abstract: È nell'interesse pubblico definire due misure di carattere territoriale per rendere più efficienti le città e contribuire all'obiettivo di neutralità climatica della UE per il 2050. La prima è la creazione di parchi fotovoltaici a servizio dei consumi energetici pubblici delle città (illuminazione, riscaldamento, ecc.). La proposta è quella di sviluppare una rete di parchi fotovoltaici localizzati all'interno e nei pressi dei grandi centri urbani, su aree dismesse di proprietà pubblica e sulle aree non utilizzate all'interno degli svincoli autostradali. Il testo indica una selezione di ex caserme e di svincoli autostradali nelle città di Torino, Milano e Roma per complessivi 240 ettari di superficie fondiaria, adatti per la produzione di circa 150 GWh/anno. Con una selezione di ex caserme in tutta Italia, si avrebbe una disponibilità fondiaria di 420 ettari, idonea per una capacità energetica di circa 262 GWh/anno. L'installazione proposta dei parchi fotovoltaici andrebbe fatta come misura "temporanea" delle aree pubbliche, in parallelo allo studio per la riqualificazione definitiva delle stesse aree, che si potrà attuare solo in pochi casi, come l'esperienza insegna. La seconda misura consiste nel definire lo strumento della certificazione energetica delle città (CEC), oggi inesistente, e di renderne obbligatorio l'uso nei procedimenti di assegnazione di alcune tipologie di finanziamenti pubblici, nazionali ed europei. La proposta muove dalla considerazione che le città in quanto tali sono tra i principali attori dei consumi energetici su scala globale. Occorre definire un "certificato APE" per le città, da rendere obbligatorio dopo un periodo di sperimentazione.

Keywords: certificato energetico delle città; parchi fotovoltaici; riuso ex caserme; svincoli autostradali; dispersione urbana; pianificazione strategica.

1. Il consumo energetico indotto dalla struttura urbana, una relazione poco esplorata.

Questo contributo propone di introdurre la dimensione spaziale nelle analisi e nelle soluzioni tecniche volte a sostenere la produzione e la diffusione di energie rinnovabili, in alternativa alle energie

da fonti fossili. Questa proposta è fatta nell'interesse pubblico perché è volta a colmare alcuni dei limiti fino ad oggi riscontrati, derivanti da approcci non sufficientemente multidisciplinari al problema, la riconversione energetica, che non può essere visto come una mera questione energetica o tecnica di questa o quella disciplina. La dimensione spaziale delle aree metropolitane, qui intesa come spazio urbano e spazio extraurbano, è solitamente assente nelle analisi sulla sostenibilità economica di nuovi modelli di sviluppo centrati su energie rinnovabili. Anche la dimensione territoriale, regionale e nazionale, non trova molto riscontro, quasi che produzione e consumo di energia avvengano in un luogo metafisico senza spazio e tempo, o in una pianura senza tratti caratteristici come nelle ipotesi preliminari di certi modelli economici.

Questo contributo nasce con l'intento di contribuire a diffondere l'idea che anche nel caso della ricerca di energie alternative realmente applicabili nel "qui e ora" del nostro tempo, sia necessario avere un approccio multidisciplinare, sia sul lato delle analisi sia sul lato delle proposte per quanto attiene ad ambedue i lati del problema, la produzione di energia e il consumo di energia.

Si sostiene che solo un approccio multidisciplinare può consentire di vedere il problema con occhi nuovi ed avere più possibilità di fare nel tempo dei progressi significativi. Forse il problema maggiore che abbiamo di fronte è che noi stessi ragioniamo su un futuro radioso in cui vi sarà la prevalenza di energie rinnovabili, ma abbiamo una mentalità incrementale che ci fa ricercare ed accettare solo piccoli cambiamenti alla volta.

Ad esempio, l'Unione Europea all'inizio del 2020 si è data l'obiettivo della neutralità ambientale entro il 2050. È un traguardo molto ambizioso quello di diventare il primo continente sul pianeta in cui sia possibile una standard di vita elevato come quello che conosciamo oggi in Europa, senza per questo avere impatti negativi sull'ambiente. Ma di fronte a un tale obiettivo epocale le lancette dell'orologio hanno già iniziato a scorrere e quando questo contributo sarà stampato saremo probabilmente già a metà, se non oltre, dell'anno 2020, avendo consumato quindi già una metà del primo dei 30 anni a disposizione per rendere possibile l'obiettivo anzi detto. Urge quindi mettere in campo analisi e soluzioni sicuramente non esaustive in sé stesse, ma che siano concepite con il metro della rapidità di intervento, della fattibilità e dell'efficacia.

2. La dimensione spaziale nei programmi per l'energia sostenibile dell'Unione Europea.

L'Unione Europea nei suoi numerosi programmi e progetti volti a sostenere la transizione verso una economia basata su energie sostenibili ha fatto spesso riferimento alla dimensione spaziale delle iniziative, lasciando la sua attuazione ai singoli stati. Qui di seguito una breve rassegna di alcune delle maggiori iniziative intraprese con riferimento alla dimensione spaziale dei programmi.

Il Consiglio Europeo ha fissato nel 2007 gli obiettivi "20-20-20" cioè ridurre entro il 2020 del 20 per cento le emissioni di gas serra, raggiungere il 20 per cento di energie rinnovabili, aumentare del 20 l'efficienza energetica. L'obiettivo per il 2050 è un taglio dei gas serra non inferiore all'80 per cento. Nel 2008 la Commissione ha istituito il "Patto dei Sindaci" per sostenere gli sforzi delle amministrazioni locali nell'attuare politiche di energia sostenibile. Il programma è identificato con i termini, oggi abusati, di "*smart cities and communities*" (città e comunità intelligenti), e mira a rendere le città più efficienti, attrattive, compatte e meno inquinate.

La partecipazione prevede tre fasi: 1. adesione al “Patto dei Sindaci”; 2 piano d’azione per l’energia sostenibile (PAES); 3. rapporti di monitoraggio. Il piano d’azione deve essere adottato entro un anno dalla firma e deve essere frutto di un processo partecipato e condiviso tra i principali portatori di interessi locali. La partecipazione e la condivisione da parte dei soggetti economici e sociali del territorio sono il cardine di questo programma, così come di tutte le politiche dell’Unione Europea rivolte allo sviluppo locale. Ed bene che sia così, visto che la partecipazione e la condivisione sono le radici della democrazia. Su questi fattori le città europee possono aumentare il loro livello di competitività sulla scena internazionale. Occorre quindi un ruolo più attivo, non una minore presenza, dei governi locali attraverso la pianificazione del territorio.

Parte centrale dei PAES è la scelta di attuare uno sviluppo urbano compatto con zero consumo di suolo. Questo è un punto qualificante, che unisce in una unica strategia di sviluppo sostenibile le decisioni urbanistiche e le politiche energetiche locali. Inizialmente, nelle linee guida *“Come sviluppare un piano di azione per l’energia sostenibile – PAES”* [7] era stato indicato che il 1990 fosse l’anno di riferimento per confrontare *i risultati della riduzione delle emissioni nel 2020*, oppure l’anno di riferimento doveva essere il primo anno utile in cui fossero disponibili i dati necessari relativi alle emissioni ed ai consumi energetici dell’area. La lista delle città che hanno aderito al “Patto dei Sindaci” conta oltre 2.500 località, è in continua evoluzione ed è aperta a città di altri continenti, rafforzando così il ruolo guida dell’Europa sul tema ambientale. Le città italiane occupano quasi la metà delle 50 pagine della lista. Roma ha aderito nel 2009 ma a lungo è stata in ritardo nel presentare il suo piano. Milano ha aderito nel 2008. Il suo piano indica il 2005 come anno di riferimento invece del 1990, il che rende probabilmente meno stringente lo sforzo di riduzione della anidride carbonica del 20 per cento da compiere entro il 2020.

Quanto allo sviluppo urbano compatto e a zero consumo di suolo, la scelta fatta per la sede di Expo 2015 va in direzione opposta. Idem per la nuova sede della Regione Lombardia, edificata su un terreno che doveva essere destinato a verde pubblico. Nel 2011 Genova e Torino erano ancora le uniche grandi città italiane, tra quelle del “Patto dei Sindaci”, ad aver presentato un proprio piano d’azione secondo le modalità previste ed avendone ricevuto l’approvazione in sede europea già nel 2010. Bari ha aderito al “Patto” nel luglio 2010, ed ha indicato il 2002 come anno di riferimento rispetto a cui intende ridurre l’anidride carbonica del 30 per cento entro il 2020.

Il piano di Torino (*Tape-Turin Action Plan for Energy*) mira a realizzare per il 2020 il funzionamento del sistema urbano (residenze, industrie, terziario, trasporti) con un costo annuo per l’energia pari a 1 miliardo e 623 milioni di euro, rispetto ai circa 2,4 miliardi di euro richiesti nel 1991 preso come anno di riferimento, visto che per il 1990 i dati erano incompleti [4]. Il piano, in attuazione, mira a un funzionamento più efficiente del sistema urbano, con un risparmio annuo di circa 800 milioni di euro, che significa minori emissioni in atmosfera, minori oneri per famiglie e imprese, un vantaggio localizzativo da spendere in chiave di marketing urbano. La città ha rinverdito quanto fece nel 1865, quando per contrastare gli effetti negativi della perdita del ruolo di capitale diffuse un invito in quattro lingue agli industriali italiani e stranieri a investire a Torino perché luogo in grado di offrire energia elettrica in modo efficiente ed economico.

La storia si è in parte ripetuta. Infatti, in base al secondo “Rapporto di monitoraggio del Piano di

azione per l'energia sostenibile" (Tape, Turin Action Plan for Energy) approvato dal Comune di Torino nell'ottobre del 2019, le emissioni di CO₂ sono diminuite del 33 per cento tra il 1991 e il 2017 e l'obiettivo di arrivare ad una riduzione del 35 per cento, sempre rispetto al 1991, per la fine del 2020 sembra possibile [10].

Nel 2010 il Consiglio Europeo ha approvato la "Strategia Europea 2020" per uno sviluppo sostenibile, intelligente ed inclusivo, anche attraverso il "SET-Plan" che promuove la diffusione di tecnologie energetiche strategiche. In questo quadro la Commissione europea ha lanciato una serie di programmi rivolti direttamente alle città, dimostrando una attenzione apprezzabile per la componente territoriale nella attuazione della Strategia Europea 2020. L'idea nel 2010 è che la battaglia per contrastare i cambiamenti climatici sarà vinta o persa nelle aree urbane, dato che è qui che si produce oltre l'80 per cento della anidride carbonica.

Si può segnalare, tra le altre, anche la campagna di sensibilizzazione dell'Unione Europea denominata "Energia Sostenibile per l'Europa" avviata nel 2005, che ha dato spunto al Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare (MATM) e all'Istituto Nazionale di Urbanistica (INU) per abbinare a Urbanpromo nel 2008 un concorso di progettazione denominato "Energia sostenibile per le città". A partire dalla nona edizione di Urbanpromo, svoltasi nel novembre del 2012, si è svolto un concorso rivolto a due categorie di progetti: A) Piani urbanistici per l'uso sostenibile dell'energia, cioè progetti di scala comunale o di area vasta; B) Progetti urbani energeticamente sostenibili, cioè progetti di scala minore, singoli edifici o comparti.

Le intenzioni erano ottime. E i risultati? Buoni, ma c'è ancora moltissimo da fare. Il vincitore del premio 2012 per la sezione dei progetti di scala maggiore, è stato l'intervento del consorzio Coseam Italia di Modena, riguardante la demolizione e ricostruzione di 93 alloggi nella zona Ovest di Modena. Il progetto è stato premiato come esempio di intervento di demolizione e di ricostruzione secondo i principi che la Carta Aniem 2012 [1] ha indicato per l'edificazione della città sostenibile. Secondo il consorzio Coseam Italia 93 alloggi in classe G saranno sostituiti da altrettanti alloggi in classe A, con un risparmio di oltre € 2.000 euro / anno di riscaldamento per alloggio. La bolletta energetica complessiva vedrà un minor consumo di 2.092.500 kW·h annui per l'energia elettrica e un risparmio di 313.342 metri cubi di metano. Dal punto di vista ambientale si avrà una riduzione di emissioni in atmosfera pari a 259.135 tonnellate equivalenti di petrolio all'anno. Senza contare il beneficio dell'aumentato verde del comparto.

In un contesto di scarsa qualità, tipico di molte periferie urbane, il metodo della demolizione e ricostruzione presenta molti vantaggi rispetto alla riqualificazione edilizia. Quest'ultima produce spesso come risultato finale edifici rinnovati nell'apparenza, ma non resi più sicuri né dal punto di vista strutturale ordinario né tantomeno dal punto di vista dei requisiti antisismici, ed energivori dal punto di vista impiantistico.

A partire dal 2012 nelle varie edizioni del premio a Urbanpromo vi è stato un gran numero di concorrenti con progetti di singoli edifici a basso consumo, e solo pochi progetti di scala maggiore. Sembra che l'attenzione per l'efficienza energetica si fermi ancora alla porta di ingresso del singolo immobile e non riguardi, come invece dovrebbe essere, la disposizione dei volumi degli edifici, con la loro varietà di funzioni, rispetto alle reti dei servizi. Manca, in definitiva, l'attenzione a due dei fattori

fondamentali che producono l'effetto città: la densità dei residenti per chilometro quadro e la presenza di una varietà di funzioni nello stesso comparto di progetto urbano [3].

Nel presentare il progetto di Modena premiato a Urbanpromo nel 2012, Mario Lucenti, del Collegio Edile di Modena, aveva sostenuto che le imprese in un mercato in crisi dovrebbero abbandonare logiche meramente speculative sulle aree edificabili per assumere appieno le modalità di intervento tipiche dell'industria, cioè basando il proprio operato sulla efficienza e sul profitto piuttosto che sulla ricerca della rendita fondiaria. Per rendere interventi come quello di Modena non dei casi isolati sarebbe meglio affidarsi non alle buone intenzioni dei singoli ma a decisioni collettive quali sono le politiche di settore. Serve cioè una politica industriale nazionale per il settore delle abitazioni che faccia propri i principi della costruzione della città sostenibile.

Va rivisto il sistema delle deduzioni fiscali per il risparmio energetico. Il governo dovrebbe valutare l'estensione delle deduzioni fiscali anche alle operazioni di demolizione e sostituzione edilizia, una misura in molti casi più efficace della riqualificazione per la costruzione della città sostenibile e per rimettere in modo la crescita del Paese. Magari ponendo un limite temporale alla misura fiscale, ad esempio i prossimi 5 anni. Ricordiamoci, ad esempio, che nel 1949 l'esenzione fiscale per 25 anni concessa dalla legge Tupini alle nuove costruzioni iniziate entro il 1953 e terminate entro il 1955 ebbe un così alto successo economico e sociale che venne rinnovata più volte fino a includere gli edifici completati entro il 1970.

Come si è visto, nei programmi sostenuti dall'Unione Europea non è mancata una certa attenzione alla dimensione spaziale per i progetti rivolti al risparmio energetico. Con il 2020 la UE ha posto il 2050 come una data obiettivo per la neutralità climatica. Per centrare tale obiettivo, la dimensione spaziale dovrebbe essere sempre più integrata in un approccio multidisciplinare. Vediamo l'esempio del riuso ai fini energetici di una parte del patrimonio immobiliare pubblico.

3. Il patrimonio immobiliare pubblico dismesso, una risorsa per la transizione energetica.

Il vasto patrimonio immobiliare pubblico dismesso non è stato fino ad oggi considerato come un mezzo per contribuire a diffondere la produzione di energie rinnovabili e il loro utilizzo laddove più serve: nelle grandi aree metropolitane del Paese. Esiste un filone di studi, a cavallo tra la finanza locale, l'estimo, l'urbanistica e l'architettura, che da tempo ha prodotto analisi e progetti per il riutilizzo del patrimonio immobiliare pubblico [2]. Dopo decenni di sperimentazioni di ogni sorta si può trarre la conclusione che il numero dei grandi beni immobiliari pubblici riportati a nuovi utilizzi per la collettività da una precedente situazione di abbandono, sono pochi in rapporto alla numerosità dei casi progettati e soprattutto del numero assoluto dei casi disponibili.

Vi sono due ragioni per la scarsità dei casi di riqualificazione portati a buon fine, la scarsa conoscenza del patrimonio immobiliare pubblico e la complessità delle procedure di riqualificazione. La prima mancanza è stata in parte colmata nel 2005-08 quando l'Agenzia del Demanio ha portato a termine una complessa catalogazione dei beni immobiliari di proprietà dello Stato facenti capo alla Agenzia stessa. Il censimento ha evidenziato l'esistenza di circa 30.000 beni, divisi a metà tra edifici e terreni. Dei 15mila edifici censiti, quelli indisponibili perché classificati come monumenti sono circa 2mila, il resto è costituito da immobili in buon parte disponibili per nuovi utilizzi. Ma soprattutto, l'indagine ha

evidenziato il possesso di 15mila terreni, una parte dei quali all'interno dei perimetri urbani delle maggiori città [14].

La seconda mancanza (la lentezza delle procedure burocratiche per il riutilizzo) è stata in parte ridotta alla fine dello scorso decennio con l'introduzione dei PUV-Programmi Unitari di Valorizzazione. La legge n. 410 del 23/11/2001 "Disposizioni urgenti in materia di privatizzazione e valorizzazione del patrimonio immobiliare pubblico e di sviluppo dei fondi comuni di investimento immobiliare" ed altre norme seguenti hanno consentito al secondo governo Prodi (dal maggio 2006 al maggio 2008) di varare uno strumento di partenariato tra l'Agenzia del Demanio e le amministrazioni locali e regionali al fine di stipulare accordi per la valorizzazione dei beni immobiliari pubblici di proprietà dei vari livelli dell'amministrazione pubblica. Lo strumento, denominato PUV-Programma Unitario di Valorizzazione, indica passo dopo passo la procedura per arrivare ad un accordo tra Stato, regioni e amministrazioni comunali al fine di concordare un programma di riutilizzo di un paniere di beni immobiliari localizzati all'interno dei confini dei comuni firmatari l'accordo.

L'introduzione del PUV è stata una innovazione rispetto alle due forme prevalente utilizzate in precedenza per il riuso dei beni immobiliari pubblici: la vendita tramite asta pubblica e la cartolarizzazione. L'asta pubblica si è rivelata spesso uno strumento poco produttivo di risultati. La cartolarizzazione, spinta in particolar modo dal ministro delle finanze Tremonti, è stata un esempio da manuale di applicazione della cosiddetta finanza creativa che ha dato luogo a una partita di giro finanziario al termine del quale allo Stato sono andati più costi che benefici [3].

Il PUV è stato innovativo perché ha messo in chiaro che l'utilizzo dei beni immobiliari dismessi è possibile solo in accordo con le amministrazioni comunali che possono cambiare le destinazioni d'uso degli immobili stessi. Lo strumento ha avuto una rapida diffusione iniziale, ma nel giro di pochi anni è stato sempre meno usato per ragioni che è qui non interessa approfondire. Ad esempio, nel 2008 è stato avviato lo studio del PUV Ferrara riguardante 32 immobili tra cui tutte le più estese ex-caserme della città. Nel 2012 è stato avviato il PUV Bologna comprendente 19 beni immobili anche in questo caso erano incluse tutte le maggiori caserme presenti nel territorio cittadino. Tra il 2008 e il 2010 sono stati avviati anche i PUV della regione Liguria, della regione Lazio (limitatamente ad alcuni cespiti del comparto sanità). Nel 2012 viene approvata la legge n. 135, (che converte il decreto legge 6 luglio 2012, n. 95) che trasforma lo strumento PUV in PUVaT, ovvero un "programma unitario di valorizzazione territoriale". Il nuovo strumento (PUVaT) ha la finalità della definizione di progetti per la migliore gestione del patrimonio immobiliare pubblico presente. Tale programma ha lo scopo di coinvolgere tutte le istituzioni che, a vario titolo, hanno competenze o interessi nella riqualificazione del patrimonio immobiliare, nella rigenerazione urbana, nella tutela e valorizzazione delle importanti presenze storico. Ad esempio, il nuovo strumento è applicato alla città di Palmanova, in Friuli a partire dal 2012.

Possiamo dire, in sintesi, che si dispone sia delle conoscenze (la catalogazione fatta dalla Agenzia del Demanio), che degli strumenti (il programma unitario di valorizzazione territoriale-PUVaT ed altri) per intervenire. In modo altrettanto realistico, però, va osservato che i casi di recupero degli immobili pubblici dismessi di grande taglia sono rari. Lo Stato, a fronte di un vasto patrimonio di edifici e terreni, continua a pagare affitti passivi per circa 1 miliardo di euro all'anno [8].

3.1 Il riuso “temporaneo” della rete delle ex caserme.

La fine della guerra fredda negli anni Ottanta ha portato alla abolizione della leva ed alla dismissione di un grande numero di infrastrutture militari in Italia come negli altri paesi europei e negli Stati Uniti. Non esiste città capoluogo di provincia che non annoveri entro i suoi confini almeno qualche ex caserma, polveriera, deposito, poligono di tiro o altra immobile usato in precedenza per scopi militari. Si tratta di un patrimonio presente in tutta la penisola, con particolare concentrazione nel nord del Paese dove sono anche maggiormente concentrate le esigenze di energia a scopo produttivo e per attività residenziali, visto che la metà della popolazione è residente nelle regioni settentrionali.

Un unico elenco esaustivo di tutte le caserme ed edifici militari dismessi non esiste. Una buona parte dei cespiti sono inclusi nel censimento fatto dall’Agenzia del Demanio, altri immobili sono ancora parte del Demanio Militare o del Demanio marittimo, qualche caserma (come la Pozzuolo del Friuli di Ferrara, la più grande della città) è passata nella disponibilità della Cassa Depositi e Prestiti. Infine ci sono casi di proprietà di enti locali. Nel 2014 è stato pubblicato dal Sole 24 ore un elenco di 14 pagine di caserme messe in vendita [16]. Questo elenco era il frutto di una “task force”, istituita dal Ministero della Difesa, a seguito del D.M. del 14 aprile 2014, finalizzata alla valorizzazione e dismissione degli immobili non residenziali [8, 19]. In quella sede il Ministero aveva dichiarato che dei 6.700 immobili a disposizione, 1.500 unità erano edifici non più necessari ai fini istituzionali delle Forze Armate [19]. Ma molti di questi immobili non più necessari erano stati oggetto già dagli anni Ottanta di proposte e progetti di riutilizzo o tentativi di vendita, regolarmente non andati a buon fine per le ragioni più varie, dalla crisi economica alle lungaggini burocratiche, al conflitto di ipotesi di riutilizzo contrastanti.

A distanza di 30 anni dai primi convegni in cui il riutilizzo delle ex-caserme sembrava imminente e in molti casi cosa praticamente già decisa, non si può non constatare la differenza tra i progetti e la realtà. A fronte dei pochi casi in cui il riutilizzo è stato realizzato in concreto, non solo sulla carta, vi è una grande maggioranza dei casi in cui le ex-caserme sono ancora nello stesso stato in cui le hanno lasciate i militari, anzi peggiorate visto che nel frattempo il tempo e la manutenzione zero hanno avviato il degrado delle strutture.

Il mancato utilizzo per 30 anni di un grande numero di aree di ex-caserme è un costo economico e sociale che non dovrebbe essere ripetuto. Un modo per evitare questo spreco è disporre d’ufficio di un uso “temporaneo” di una selezione di ex-caserme per ospitare parchi fotovoltaici destinati ad alimentare la rete energetica pubblica locale e/o a vendere energia sul mercato. Questa idea andrebbe approfondita partendo dai seguenti presupposti:

- Le ex caserme riutilizzabili hanno una dimensione minima di 1-2 ettari di superficie fondiaria, fino a 10 ettari ed oltre in diversi casi;
- Le ex caserme sono spesso localizzate all’interno dei perimetri edificati delle città, in prevalenza nel Nord del Paese;
- Il terreno necessario per ospitare un parco fotovoltaico in grado di produrre 1 GWh ha una estensione che varia in base alla localizzazione, alla esposizione, alla tecnologia impiegata, ma non è irrealistico assumere le conclusioni di uno studio effettuato negli Stati Uniti nel 2013. In base a tale studio servono in media 1,6 ettari di suolo per 1 GWh/anno [6, 18].
- Visto il progresso tecnico che ha aumentato l’efficienza dei pannelli solari attuali rispetto a

quelli del 2013 possiamo ipotizzare che a parità di suolo la produzione energetica sia oggi superiore rispetto al dato appena riportato [18].

La destinazione d'uso a parco fotovoltaico sarebbe "temporanea", mentre in parallelo si dovrebbe andare avanti con la normale procedura di valorizzazione attraverso il cambio di destinazione d'uso e accordi tra il Demanio e potenziali investitori. Negli ultimi 30 anni si è tenuto bloccato l'intero parco delle aree militari dismesse in attesa di realizzare vendite o valorizzazioni che solo in pochi casi si sono concretizzate. Le ragioni sono diverse ed ogni caso è una storia a sé, ma c'è una costante: si è ricercata il riuso attraverso progetti architettonici definiti in ogni dettaglio, trascurando il fattore tempo. Un approccio diverso porta a considerare il tempo un elemento da considerare, sia come elemento interno nel calcolo del rendimento atteso dal processo di investimento, sia come elemento esterno nel rapporto costi/opportunità rispetto alla comunità urbana in cui le ex caserme sono localizzate.

Il metodo proposto prevede la destinazione immediata di una selezione di ex caserme a parco fotovoltaico come destinazione temporanea. Tale destinazione ha valenza limitata nel tempo, cioè è reversibile, ed è destinata a cadere al manifestarsi di accordi vincolanti tra i soggetti pubblici e privati per la trasformazione delle aree secondo progetti di lungo termine. Vista l'esperienza degli ultimi 30 anni, il rischio che si manifestino tali accordi vincolanti per il paniere di ex caserme selezionate è limitato. Al manifestarsi di tali accordi, che andrebbero ricercati in parallelo all'uso come parco fotovoltaico delle proprietà, scatterebbe un periodo da concordare (ad es. 6-12 mesi), per restituire l'area libera da persone e impianti installati, in modo da avviare il progetto di trasformazione immobiliare che potrebbe considerare "definitivo". Gli impianti per la generazione di energia verrebbero trasferiti in altra area pubblica dismessa, o verrebbero venduti o rottamati a seconda di quanto tempo è passato dalla loro installazione. I costi sopportati per tali operazioni sarebbero ben sopportabili all'interno del progetto complessivo, perché si tratterebbe di pochi casi. I costi verrebbero compensati da un lato dalla rapidità dell'ammortamento che hanno oggi gli impianti fotovoltaici, e dall'altro lato dai profitti generati dagli impianti sulle altre aree dismesse in cui i parchi fotovoltaici, ancorché con destinazione temporanea, potrebbero operare indisturbati per 20-30 anni.

Nel 2014 le ex caserme presentate per il riutilizzo dal Ministero della Difesa nelle città di Torino, Milano e Roma assommavano a 1,4 milioni di metri quadri, 140 ettari [16], come indicato in dettaglio nella Tabella 1. Nelle stesse tre città sono presenti numerosi svincoli autostradali in prossimità dei centri abitati delle dimensioni medie di 2,2 ettari, tale dimensione è tratta da uno studio sul riutilizzo degli svincoli [13] che indica una dimensione variabile da 1,25 ha a 2,2 ha, quest'ultimo dato sembra più consono a rappresentare la media degli svincoli delle 3 tra le città italiane con più incroci autostradali. È plausibile che si possano utilizzare un totale di 45 svincoli, per un totale di circa 100 ettari. In totale, si dispone di 240 ettari di terreno, sufficiente per installare 149 parchi fotovoltaici da 1,6 ha ciascuno. Nel loro insieme tali parchi, in base alle ipotesi sopra indicate, potrebbero produrre 149GWh/anno, più che sufficienti per le esigenze di illuminazione pubblica delle rispettive aree urbane, con l'eccedenza vendibile sul mercato.

Estendendo la proposta a una selezione di ex caserme in tutta Italia, non sarebbe difficile metter insieme un pacchetto di aree che potrebbe essere pari al doppio delle caserme dismesse di Torino,

Milano e Roma elencate in Tabella 1. La superficie fondiaria disponibile passerebbe quindi da 140 ettari a 420 ettari (140 ha nelle tre città citate + 280 ha nel resto d'Italia), pur scegliendo di includere solo le proprietà più vicine ai maggiori centri abitati e alle aree produttive del Paese. L'ipotesi da approfondire è che si ripeta in questi casi quanto avvenuto nei precedenti 30 anni, ovvero a fronte di tanti progetti di riutilizzo solo in pochi rari casi si concretizzino le disponibilità di investitori e utilizzatori finali ad avviare i cantieri per realizzare le trasformazioni progettate sulla carta. Per evitare altri 30 anni di spreco, si dovrebbe quindi promuovere un riutilizzo "temporaneo" degli spazi individuati per installare dei parchi fotovoltaici.

Una disponibilità fondiaria complessiva di 420 ettari sarebbe sufficiente per produrre 262 GWh/anno che darebbero un contributo importante a diminuire il costo della illuminazione pubblica delle città italiane che è dell'ordine dei 2 miliardi di euro/anno, per fare funzionare le reti dei trasporti locali più vicini agli impianti e per vendere sul mercato le eccedenze nei picchi estivi di produzione. Data la più alta efficienza dei pannelli attuali, l'energia prodotta sarebbe probabilmente maggiore di una percentuale da definire. Inoltre, il costo di ammortamento degli impianti sarebbe più veloce e con questo si abbasserebbe il rischio di dover smantellare un parco fotovoltaico non ancora ripagato perché nel frattempo il progetto di riutilizzo "definitivo" è andato in porto.

Tabella 1. Potenziale di energia rinnovabile su alcuni terreni di proprietà pubblica (ex caserme e svincoli autostradali) nelle aree metropolitane di Torino, Milano, Roma.

	Nome o numero	Dimensione reale (ex caserme) o media (svincoli)	Numero parchi fotovoltaici da 1,6 ha	Energia producibile con il rapporto 1,6 ha = 1 GWh/anno
Torino ex caserme	Caserma Cesare di Saluzzo	19.445 mq		
	Caserma La Marmora	383.445 mq		
	M.Ar.Di.Chi.	43.461 mq		
Totale Torino ex caserme		446.351 mq	28	27 GWh
Milano ex caserme	Caserma Cadorna, Legnano	69.000 mq		
	Caserma Magenta Aliquota	71.718 mq		
	Caserma Mameli	16.066 mq		
	Caserma Montello	101.501 mq		
	Caserma XXIV Maggio	28.500 mq		
	Magazzini Baggio	58.000 mq		
	Piazza D'armi	36.000 mq		
Totale Milano ex caserme		380.785	23	23 GWh
Roma ex caserme	Ex Deposito Carburanti G.C.	497.000 mq		
	Caserma De Carolis, Civitavecchia	64.250 mq		
	Magazzini Am, via Del Porto Fluviale e via Papareschi	10.094 mq		
Totale Roma ex caserme		571.344	35	36 GWh
Torino. svincoli	10	22.000 mq		
Totale Torino svincoli autostradali		220.000	14	14 GWh
Milano. svincoli	15	22.000 mq		
Totale Milano svincoli autostradali		330.000 mq	21	21 GWh

Roma. svincoli	20			
Totale Roma svincoli autostradali		440.000 mq	28	28 GWh
Totale ex caserme sopra indicate		1.398.480 mq		
Totale svincoli		990.000 mq		
Totale generale		2.388.480 mq	149	149 GWh

Fonte: elaborazione su dati del Sole 24 Ore [16]. Il rapporto tra numero dei parchi da 1,6 ha e superficie fondiaria totale è per eccesso nel caso degli svincoli e per Torino/caserme e per difetto per le caserme di Milano e Roma.

3.2 Il riuso degli svincoli autostradali nelle aree metropolitane

L'utilizzo temporaneo degli spazi pubblici è un filone degli studi urbani e regionali che, in generale, non appare sufficientemente approfondito dalla letteratura del settore. Ancor meno approfondito è lo studio dell'uso temporaneo degli spazi pubblici ai fini della generazione di energie rinnovabili per l'interesse collettivo. Al contrario, il contenimento dell'uso del suolo sembra raccogliere consensi unanimi, ed appare come il filo rosso comune alle proposte di modifica in corso di alcune leggi urbanistiche regionali [11]. È questo, ad esempio, uno dei criteri conduttori di alcune leggi urbanistiche regionali (ad es. la L.R. 20 del 2000 della regione Emilia-Romagna). Spesso però le leggi urbanistiche regionali vogliono predeterminare ogni possibile trasformazione del territorio, scaricando sugli enti locali un eccesso di procedure, che insieme alla scarsa conoscenza dei meccanismi che regolano il mercato edilizio finiscono con il provocare spesso rallentamenti nella approvazione e gestione degli strumenti urbanistici, incompatibili con le aspettative degli investitori [3].

Oltre al contenimento nell'uso del suolo per le nuove costruzioni, occorre rivedere l'uso del suolo già occupato. Il tema della demolizione e ricostruzione, per quanto non sia più un tabù come anni fa, è ancora poco praticato [1]. Vi è una apparente convergenza di opinioni che va dalle associazioni dei costruttori (in primo luogo l'Ance-Associazione Nazionale Costruttori Edili) agli ordini professionali e agli enti locali, fino all'Anci (Associazione Nazionale Comuni Italiani). Ma nella pratica spesso le leggi urbanistiche regionali, pongono così tanti ostacoli burocratici e costi da scoraggiare l'uso della demolizione e ricostruzione. Con il risultato di incrementare la pressione sui terreni esterni, dove i processi edificatori appaiono più snelli, più veloci e inspiegabilmente più leggeri di oneri comunali per i permessi di costruzione.

In questo quadro, sommariamente richiamato perché già estesamente argomentato [3], si sviluppa l'idea di una visione estesa al sistema delle infrastrutture e del territorio ad esse connesso. Nel 2016 l'allora presidente dell'Anci, Piero Fassino, aveva dichiarato che intendeva proporre ai comuni aderenti l'applicazione di una ricerca fatta presso l'Università di Perugia sul territorio improduttivo occupato dagli svincoli della rete viaria autostradale. La ricerca, coordinata da Angelo Frascarelli [13], fa emergere che il territorio impermeabilizzato è passato dal 2,7% al 7,0% tra gli anni Cinquanta e il 2014 e che le infrastrutture viarie hanno contribuito per oltre il 41% del totale a tale fenomeno. Ma oltre allo spazio occupato direttamente, le infrastrutture stradali frammentano le estensioni del territorio in piccoli ritagli, che rimangono privi di qualsiasi utilizzo.

La ricerca citata è stata sviluppata nell'ambito disciplinare "Economia ed estimo rurale" all'interno del Dipartimento di Scienze Agrarie Alimentari ed Ambientali dell'Università di Perugia. Inoltre è stata

sviluppata in collaborazione con la Cassa Italiana di Previdenza e Assistenza Geometri (Cipag). Ciò dimostra, se ve ne fosse bisogno, l'utilità di approcci multi disciplinari al tema del riuso del patrimonio fondiari pubblico per individuare riutilizzi innovativi di utilità pubblica sia di tipo economico che sociale.

La ricerca ha preso in esame cinque svincoli stradali (Orte, Seriate, Val Vibrata, Capalbio e Ponte San Giovanni) ed ha poi esteso l'analisi alla autostrada A1 e alla superstrada E45, ed infine a tutta la rete autostradale italiana. In quest'ultimo caso emerge che il territorio compromesso, cioè non occupato direttamente, dalla rete ammonta a 1.413 ettari di superficie libera. Attualmente tali spazi generano solo costi per la loro manutenzione, pari a circa 1,1 milioni di euro/anno. Per tali aree la ricerca ha ipotizzato 5 riusi alternativi: 1. piantagioni per la produzione di biomassa legnosa; 2. piantagioni per la produzione di legname da opera; 3. isole di conservazione della biodiversità vegetale; 4. isole di bellezza paesaggistica; 5. centri per la produzione di energia fotovoltaica. Il ventaglio di soluzioni sopra indicate porterebbe ad evidenti vantaggi ambientali ed economici, oltre che occupazionali.

Ad esempio, nel caso si attuasse su tutta la rete autostradale italiana il riuso n. 1 (piantagioni di biomassa) si otterrebbe una compensazione di anidride carbonica per una misura pari a 24.837t per anno. Nel caso le aree compromesse dagli svincoli fossero interamente riusate secondo la soluzione n. 5 (fotovoltaico), si avrebbe una produzione di energia pulita tale da evitare l'immissione in atmosfera di 114.725t di anidride carbonica all'anno, oltre che generare 2,5 milioni di euro di ricavi all'anno. L'occupazione salirebbe dalle 10.000 ore/anno di lavoro per l'attuale manutenzione delle aree, che non produce valore aggiunto, fino alle 40.000 ore/anno nel caso della soluzione 5 (fotovoltaico).

Ritengo che la soluzione migliore dal punto di vista energetico ed urbanistico sia un mix tra tutte le 5 opzioni elencate, con una preferenza per i due riutilizzi che darebbero un migliore contributo all'ambiente, le piantagioni di biomassa legnosa e il fotovoltaico. Il presidente dell'Anci ha sostenuto che per il riuso degli spazi citati occorre prevedere convenzioni con gli enti locali all'interno della legge sul consumo del suolo. Ma se i comuni italiani interessati dal problema fossero lasciati soli a definire il testo della convenzione, si potrebbe creare un rallentamento dei tempi ed anche una certa confusione, visti i tanti enti da coinvolgere. Sarebbe più utile, a mio avviso, procedere per fasi. In un primo tempo l'Anci potrebbe produrre una convenzione tipo, da adattare caso per caso, sulla base dei suggerimenti operativi raccolti tramite una simulazione (non una sperimentazione) della applicazione di una prima bozza di convenzione con un campione di comuni rappresentativo dei diversi tipi di aree da riutilizzare. In un secondo tempo si potrebbe avviare una sperimentazione su un piccolo campione di casi, rappresentativo delle diversità delle infrastrutture di trasporto e della diversità dei gestori della rete da coinvolgere.

Ciò che serve è una visione strategica nazionale del riutilizzo degli spazi compromessi dagli svincoli della rete autostradale italiana, visti fino ad ora in una ottica frammentaria. La convenzione tipo dovrebbe favorire una progettazione unitaria del riuso di tali aree, con una unica cabina di regia guidata dal Ministero delle Infrastrutture e Trasporti (MIT), con l'Agenzia del Demanio e l'Anci.

Per quanto evidenziato nella sezione precedente, il riutilizzo delle ex caserme e delle aree di risulta negli svincoli autostradali andrebbe visto come una unica opportunità da ingegnerizzare nell'interesse pubblico, con una attenzione costante ai tempi di realizzazione del progetto di messa reddito di questo vasto patrimonio di aree pubbliche inutilizzate.

4. La certificazione energetica delle città (CEC).

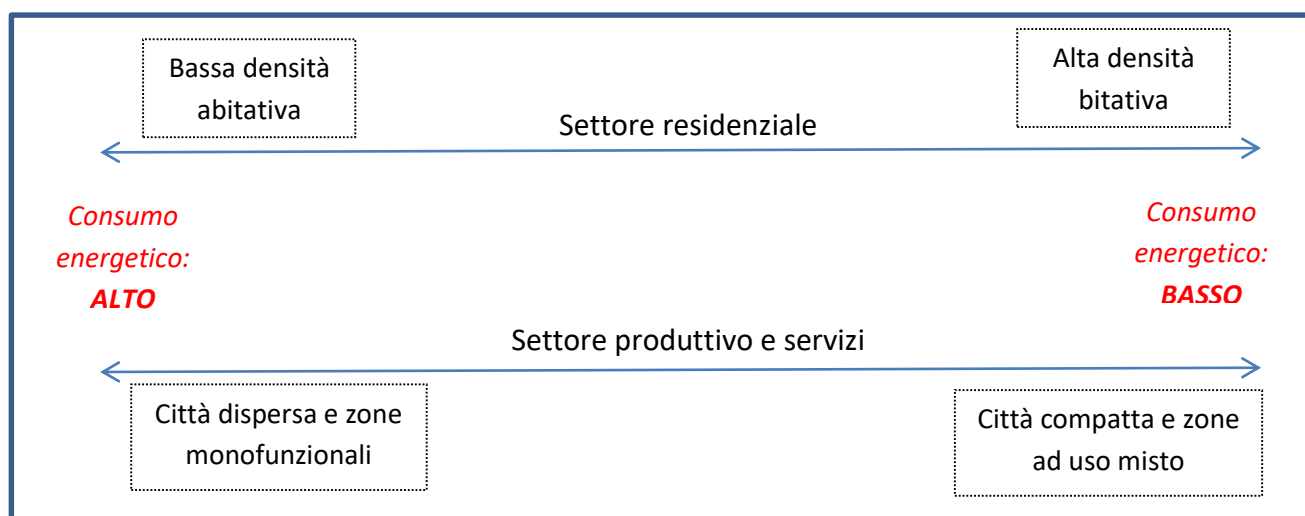
La certificazione energetica delle città (CEC) è un indicatore oggi inesistente. La messa a punto di un tale indicatore sarebbe di grande utilità per misurare il consumo energetico che i sistemi urbani hanno la forza di indurre nei residenti ed utilizzatori delle città, al di là dei gusti e preferenze dei singoli individui. Un tale indicatore potrebbe essere usato in sede di programmazione degli interventi pubblici sul territorio e potrebbe diventare uno strumento ordinario di aiuto alla pianificazione urbana strategica del XXI secolo.

4.1 Dall'attenzione per l'ambiente e per il risparmio del suolo al binomio città-energia.

L'alluvione di Venezia del 12 novembre 2019 ha chiuso un anno segnato dalle manifestazioni dei "Venerdì per il futuro" e dal successo del libro di Greta Thunberg (con altri) sull'ambiente. L'acqua alta a Venezia non è stata, purtroppo, una novità, e il libro non ha aggiunto nulla di nuovo alle conoscenze sul cambiamento climatico. Ma i due fatti hanno focalizzato l'attenzione dei media, che nel 2019 hanno dato spazio alle proposte di azione nella lotta al cambiamento climatico. Il primo ministro dell'Etiopia, Abiy Ahmed, ha avviato il progetto di piantare circa 200mila piante per arginare il deserto, ed ha invitato il mondo a replicare su grande scala. Alla conferenza delle Nazioni Unite "Climate Action Summit 2019" del 23 settembre 2019, l'architetto Stefano Boeri ha proposto una "Grande Muraglia Verde delle Città" consistente in 500mila ettari di nuove foreste urbane e 300mila ettari di foreste naturali intorno a 90 città dell'Africa e dell'Asia Centrale, entro il 2030. I progetti di Boeri a Cancun (Messico) e Liuzhou (Cina) replicano su vasta scala il concetto non nuovo di verde verticale. Anche in Italia vi è la proposta di un piano nazionale di "città verdi". Milano, tra le meno verdi d'Italia, ha avviato il progetto "ForestaMI" per piantare 3 milioni di alberi entro il 2030 [3].

Sono tutte iniziative di medio-lungo termine, ma iniziare subito a piantare alberi anche attorno e nelle città è la direzione giusta, non solo per contrastare i cambiamenti climatici su scala planetaria, ma anche per diminuire il particolato dell'aria e mitigare le isole di calore delle grandi città [9]. Va contrastato non solo l'uso prevalente dei combustibili fossili nelle attività produttive, ma anche la dispersione a bassa densità degli insediamenti urbani. Tra il 1900 e il 2011 la popolazione urbana è cresciuta dal 13 per cento del totale mondiale al 52 per cento. Oggi la Cina è un Paese con più cittadini che contadini. L'urbanizzazione in sé non è un problema, anzi è la soluzione migliore per ospitare sul pianeta un numero crescente di persone. Il problema è la dispersione urbana, un modello di città che è energivoro [15].

La forma urbana dispersa è incompatibile con il trasporto pubblico, impone ogni giorno spostamenti lunghi e frequenti con l'auto, con tutto ciò che ne deriva. Inoltre, la città dispersa rende impossibile la costruzione di reti di tele riscaldamento e tele raffrescamento, oltre che rendere più onerosi anche dal punto di vista energetico la gestione dei normali servizi a rete (elettricità, gas, acqua, ecc.).

Figura 1. Relazioni tra densità abitativa, dispersione urbana e consumi energetici indotti.

La Figura 1. può dare una idea di primo impatto delle relazioni esistenti tra densità abitativa, dispersione degli insediamenti produttivi e dei servizi e consumo energetico indotto dalla struttura urbana di una data città su residenti e utilizzatori della città stessa. Per fare un esempio, sul lato sinistro della figura si potrebbe iscrivere la tipica città nord americana (ad es. Toronto, Los Angeles ecc.) con la sua estensione di “sobborghi” residenziali a bassissima densità e alto consumo di suolo, tenuti insieme da una ragnatela di autostrade urbane. In questo contesto, le zone produttive e le zone dedicate ai servizi si estendono su vaste superfici monofunzionali ben distanti tra loro. In questo contesto, l’uso dell’automobile privata è imperativo, la rete della mobilità pubblica riesce a coprire solo una piccola parte della città, l’area urbana è dilatata nello spazio al punto da rendere improponibile alcuni servizi energetici a rete come il teleriscaldamento. Sul lato destro della figura si situa la tipica città europea (ad es. Parigi, Milano ecc.), che ha caratteristiche speculari a quella nord americana, ed è una città che consente a residenti e utilizzatori di scegliere la modalità di trasporto, tra pubblico e privato, e in definitiva impone una impronta energetica inferiore all’ambiente circostante.

I progressi della tecnologia motoristica ci sono, ma sono lenti e di impatto limitato. Prendiamo, ad esempio, quella che è una delle automobili più diffuse nel nostro Paese, la Fiat Punto. Il modello più diffuso nel 2003-2004 (motore a benzina di 1,2 litri di cilindrata con 60 cv), dichiarava emissioni di CO₂ pari a 136 g/km. Il modello successivo della stessa auto, rimasto in vendita tra il 2011 e il 2018, (motore a benzina di 1,2 litri, con 69 cv) aveva emissioni pari a 124 g/km. Il modello comparabile disponibile dal 2020 (la 500 ibrida benzina, di 1,0 litri, con 75 cv), ha emissioni per 88 g/km. Una quindicina di anni per ridurre le emissioni di anidride carbonica del 35 per cento (da 136 g/km a 88 g/km). Solo il modello “full electric” della 500, previsto nella seconda metà del 2020, porterà le emissioni di CO₂ a zero durante il funzionamento dell’auto, ma le emissioni non saranno zero se si considera il ciclo del prodotto, compreso la produzione, ricarica e smaltimento delle batterie. Sui livelli di inquinamento urbano sembrano avere una grande influenza la frequenza, la durata e la lunghezza dei viaggi con il mezzo privato, non solo la capacità di inquinamento dei veicoli [17].

Il progresso nella mutazione verso una forma urbana più efficiente è lento ma strutturale e con benefici permanenti. Contrastare le scelte di pianificazione che portano alla dispersione urbana, rende possibile il rapporto quotidiano tra casa, lavoro e servizi entro un raggio urbano in cui residenti e

utilizzatori della città possono avere una scelta nelle modalità di movimento (non solo auto privata ma anche mezzi pubblici, spostamenti a piedi, in bicicletta ecc.). Agire sulla dispersione consente di ottenere risultati permanenti nell'abbattimento dei consumi energetici, e di conseguenza nell'inquinamento atmosferico ed acustico [5].

Nel 2010 c'erano 27 città con oltre 10 milioni di abitanti, le megalopoli. A queste si doveva il 9 per cento del consumo di elettricità e il 10 per cento del consumo di carburante globali [12]. Lo studio ha riscontrato una correlazione inversa tra dispersione urbana e consumi energetici: maggiore dispersione significa maggiori consumi pro capite. Lo studio confronta città in paesi ricchi e poveri e nota che nel primo caso si hanno consumi di energia molto alti: New York consuma 28 volte più energia pro capite di Calcutta. Il paragone in sé non spiega molto, dato che l'obiettivo è portare gli abitanti delle città povere ai livelli di sviluppo economico e sociale dei paesi più avanzati, non viceversa. La sfida è diminuire i consumi energetici delle città mantenendo i benefici che solo la vita urbana dei paesi avanzati può offrire.

In questo quadro, è necessario prendere coscienza che il territorio urbano e lo spazio extra urbano hanno una influenza determinante sui profili di consumo energetico della popolazione. Si tratta di una influenza permanente sugli stili di vita di residenti e utilizzatori di una data città, che alla fine dei conti pesa sui fabbisogni energetici molto più su quanto si possa risparmiare con le modifiche del mix dei trasporti o con l'avanzamento tecnologici dei motori. Per quanto sopra, ritengo che si debba mettere a punto uno strumento nuovo, la certificazione energetica delle città (CEC). Una volta testato e calibrato con successo, il nuovo indicatore andrebbe applicato come normale procedura per misurare il consumo energetico pro capite che ogni città induce su residenti ed utilizzatori per mezzo della struttura dei suoi insediamenti e la sua rete viaria e di mobilità pubblica e privata. L'uso di un tale indicatore andrebbe con il tempo reso obbligatorio, sulla falsariga dei certificati energetici già esistenti per elettrodomestici, pneumatici e immobili.

4.2 Verso la definizione del certificato energetico delle città.

Nel 1992 l'Unione Europea ha introdotto con la direttiva 92/75/CEE un sistema di etichette energetiche agli elettrodomestici. Nel 2010 la direttiva 2010/30/UE ha esteso il sistema a tutti i prodotti atti a consumare o conservare energia. Le etichette energetiche della UE hanno spinto i consumatori a scegliere prodotti con un minore impatto ambientale, e i produttori ad investire nella produzione di elettrodomestici sempre più efficienti. Nel settore delle costruzioni da tempo vi sono diversi sistemi per classificare le prestazioni energetiche degli edifici. I certificati APE ("Attestati di Prestazione Energetica") attribuiti agli immobili sono divenuti obbligatori.

Occorre quindi definire un "certificato APE" per le città, da rendere obbligatorio dopo un periodo di sperimentazione. Il compito è complesso perché le città si evolvono e l'analisi dovrebbe essere rinnovata nel tempo, ad esempio ogni 3-4 anni, per evidenziare i cambiamenti intervenuti. Si tratta di investire le risorse adeguate per definire un unico indice capace di esprimere il peso pro capite di parametri quali, tra il resto, la presenza di linee di mobilità pubblica, i servizi di teleriscaldamento e reti energetiche, i consumi di carburante fatti in città per mobilità privata e pubblica. Una etichettatura energetica delle città potrebbe essere uno strumento della UE per l'assegnazione dei fondi pubblici e

per simulare in anticipo gli effetti sul consumo energetico di una città dei progetti di grande scala e dei nuovi piani urbanistici. La certificazione energetica della città (CEC) può diventare parte della pianificazione strategica urbana volta a migliorare, nell'arco di 10-15 anni, l'efficienza energetica delle città e delle metropoli.

Sul lato della produzione di energie rinnovabili, usare il patrimonio pubblico dismesso (ad es. le ex caserme, gli spazi inutilizzati degli svincoli autostradali ecc.) localizzato all'interno o a ridosso delle grandi città del Nord Italia (i maggiori centri energivori del Paese), è una opzione troppo rilevante per non essere approfondita. L'utilizzo temporaneo di una selezione di aree dismesse militari, insieme ad alcuni selezionati svincoli autostradali, potrebbe consentire in pochi anni dei risultati economici ed ambientali di rilievo. Sul lato dell'uso delle energie rinnovabili e delle risorse pubbliche che sostengono il processo epocale di riconversione da energie fossili a energie pulite, lo spazio pubblico è un fattore fino ad oggi trascurato ma che potrebbe diventare un potente fattore coadiuvante la riconversione sostenibile dell'economia.

Città dense e multifunzionali consumano meno di città disperse e monofunzionali. Sì, ma quanto? Serve un indicatore che sappia fotografare la situazione a priori, in modo da indirizzare gli interventi pubblici verso la transizione verso modelli urbani a più alta efficienza energetica. La certificazione energetica delle città (CEC) è uno strumento per dare una fotografia del modello di consumo attuale di una città. Allo stesso tempo, è un indicatore che potrebbe sostenere e migliorare la razionalità del processo decisionale dell'operatore pubblico. Ad esempio, la CEC potrebbe essere utilizzata per fare simulazioni sui diversi impatti offerti da scenari alternativi di sviluppo urbano, ad esempio tra progetti di espansione e progetti di riqualificazione urbanistica da attuarsi anche con il metodo dell'abbattimento e ricostruzione dei volumi, per riciclare al 100 per cento il suolo già edificato in precedenza.

5. Conclusioni: parchi fotovoltaici in una selezione di ex caserme e svincoli autostradali e sviluppo dell'indicatore "certificazione energetica delle città" (CEC).

In conclusione, questo contributo sostiene che è nell'interesse pubblico mettere punto due misure di carattere territoriale per rendere più efficienti le città e contribuire in modo significativo al programma pluridecennale dell'Unione Europea annunciato a inizio 2020 per contrastare i cambiamenti climatici. La prima misura è la creazione di parchi fotovoltaici a servizio dei consumi delle città per l'illuminazione pubblica, il riscaldamento e in qualche misura per i trasporti pubblici. L'uso dell'energia fotovoltaica fa capo a tecnologie ormai ben consolidate, che però sono applicate più in modo puntuale che territoriale, su misura per i singoli edifici non per le singole città. La proposta è quella di sviluppare una rete di parchi fotovoltaici localizzati all'interno e nei pressi dei grandi centri urbani (consumatori di energia), su aree dismesse di proprietà pubblica come le ex caserme, sulle aree libere degli svincoli autostradali, ed anche su aree confiscate alla criminalità organizzata. In subordine, anche su terreni privati inutilizzati previa convenzione.

La seconda misura consiste nel mettere a punto lo strumento della certificazione energetica delle città (CEC), oggi inesistente, e di renderne obbligatorio l'uso nei procedimenti di assegnazione di alcune tipologie di finanziamenti pubblici nazionali ed europei. La proposta muove dalla considerazione che le

città in quanto tali sono tra i principali attori dei consumi energetici su scala globale. Diversi studi hanno riscontrato una correlazione inversa tra dispersione urbana e consumi energetici: maggiore dispersione significa maggiori consumi pro capite, a parità di livello di reddito ed altri macro fattori.

Si tratta di definire un “certificato APE” per le città, da rendere obbligatorio dopo un periodo di sperimentazione. Il compito è complesso perché le città si evolvono e l’analisi dovrebbe essere semplificata e poco onerosa in modo da essere replicabile periodicamente, per evidenziare i cambiamenti intervenuti. Si tratta di investire le risorse adeguate per definire un unico indice capace di esprimere il peso pro capite di parametri quali, tra il resto, la presenza di linee di mobilità pubblica, i servizi di teleriscaldamento e reti energetiche, i consumi di carburante fatti in città per mobilità privata e pubblica. Una etichettatura energetica delle città potrebbe essere uno strumento della UE per l’assegnazione dei fondi pubblici e per simulare in anticipo gli effetti sul consumo energetico di una città dei progetti di grande scala e dei nuovi piani urbanistici. La certificazione energetica della città può diventare parte della pianificazione strategica urbana volta a migliorare l’efficienza energetica delle città e delle metropoli. Questo miglioramento dovrebbe essere ritenuto come parte integrante del percorso che l’Unione Europea ha deciso di intraprendere per rendere l’Europa il primo continente a impatto ambientale nullo entro il 2050

Riferimenti

1. Aniem-Associazione Nazionale Imprese Edili Manifatturiere, *ANIEM Informazioni*, nuova serie, n. 4, giugno 2012, p. 16.
2. AA.VV., *Beni demaniali e patrimoniali dello Stato*, Collana: Collana: L'Amministrazione Finanziaria al servizio della collettività Italiana, Editore: Istituto Poligrafico dello Stato, Roma, 1956., pp.1-94.
3. Gastone Ave, *Città e interesse pubblico. Analisi e proposte per le città italiane, 1989-2020*, Editore: Gangemi Editore, Roma, 2020, pp. 1-304.
4. Città di Torino, *Piano d’azione per l’energia sostenibile. TAPE- Turin Action Plan for Energy*, 1 marzo 2010, pp. 1-112, consultabile in: <http://www.comune.torino.it/ambiente/bm~doc/tape-3.pdf> (ultimo accesso: 10 marzo 2020).
5. Greg Clark, Tim Moonen, *The Density Dividend: solutions for growing and shrinking cities*, Editore: Urban Land Institute, London, 2015, pp.1-36.
6. Alessandro Codegoni, “Fotovoltaico e consumo del suolo: per un GWh servono 1,6 ettari”, in: QualEnergia.it, 17 settembre 2013, consultabile in: <https://www.qualenergia.it/articoli/20130917-fotovoltaico-e-consumo-del-suolo-un-gwh-servono-16-ettari/> (ultimo accesso: 21 marzo 2020).
7. Commissione Europea, *Linee guida del Patto dei Sindaci per il Clima e l’Energia per la presentazione dei rapporti di monitoraggio*, luglio 2016, pp. 1-71, consultabile in: https://www.pattodeisindaci.eu/IMG/pdf/Reporting_Guidelines_Final_IT.pdf (ultimo accesso: 18 marzo 2020).
8. Alberto Custodero, Le caserme dismesse tornano alle città. è un record in Europa, in: *La Repubblica*, 7 agosto 2014.

9. Rob McDonald, Timm Kroeger, Tim Boucher, Wang Longzhu, Rolla Salem (2016), *Planty Healthy Air. A global analysis of the role of urban trees in addressing particulate matter pollution and extreme heat*, Editore: The Nature Conservancy, Arlington, VA, 2016, pp.1-136.
10. Eco dalle Città, Piano di azione per l'energia sostenibile di Torino, 31 ottobre 2019, in: <http://www.ecodallecitta.it/notizie/391964/piano-di-azione-per-lenergia-sostenibile-di-torino-il-comune-le-emissioni-di-co2-si-sono-ridotte-del-33-tra-il-1991-e-il-2017> (ultimo accesso: 27 marzo 2020).
11. Francesco Forte, *Napoli metropolitana, consumo di suolo, politica urbana*, Editore: relazione dell'Autore, Napoli, 2015, pp. 1-81, in: www.fforteprof.net (ultimo accesso: 10 marzo 2020).
12. Christopher A. Kennedy, et al., Energy and material flows of megacities, in: *PNAS*, Vol. 112, no. 19, 12 maggio 2015, pp. 5985-5990.
13. Angelo Frascarelli, et al., "Modello di sviluppo delle aree infrastrutturali", presentazione (pp.1-21) fatta a Milano il 28 ottobre 2015, reperibile in: <http://www.ilnuovocantiere.it/files/2016/05/Presentazione-ricerca.pdf>, (ultimo accesso: 28 febbraio 2020).
14. Aurelio Magistà (a cura di), *Tesoro Italia. Edifici e terreni dello Stato*, Editore: Gruppo Editoriale L'Espresso, Roma, 2005, pp.1-544.
15. Richard Rogers, *Cities for a small planet*, Editore: Faber & Faber, London, 1997, p.1-180.
16. Il Sole 24 Ore, L'elenco delle caserme della Difesa che saranno messe in vendita, aggiornato al 20 agosto 2014, in: http://www.disponibile.org/files/pdf-news/CA_elenco_caserme_in_vendita.pdf (ultimo accesso: 10 febbraio 2020).
17. Giacomo Talignani, "Blocco traffico per smog, il direttore del Cnr: "Il fermo alle auto non serve, le misure dei sindaci sono inutili", in: *La Repubblica*, 15 gennaio 2020.
18. Sean Ong, Clinton Campbell, Paul Denholm, Robert Margolis, Garvin Heath, *Land-Use Requirements for Solar Power Plants in the United States*, Technical Report NREL- National Renewable Energy Laboratory /TP-6A20-56290, June 2013, pp.1-47.
19. Ministero della Difesa, Task Force per la valorizzazione e dismissione degli immobili non residenziali del Ministero della Difesa, 2014, pp. 1-6, in: <https://st.ilfattoquotidiano.it/wp-content/uploads/2015/02/Task-force-vendita-caserme-2014.pdf>, (ultimo accesso: 20 marzo 2020).

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Urban regeneration and acoustic climate of the Campoleone-Aprilia railway axis and the hub of Campoleone

Costanza Vittoria Fiorini ^{1,*}

¹ CIRIAF, Centro Interuniversitario di Ricerca sull'Inquinamento e sull'Ambiente "M. Felli", Università degli Studi di Perugia, Via G. Duranti 63, 06125 Perugia

* Author to whom correspondence should be addressed. E-Mail: costanzavittoria.fiorini@gmail.com

Abstract: It's known that noise is one of the main causes of the disqualification of life today: the tendency to reach the regulatory thresholds and the extension of noisy areas lead to increase the exposed population. Significant is the contribution of the railway and road sources. The railway infrastructure that crosses the territory straddling the municipalities of Campoleone and Aprilia plays an important role in the national social and economic scenario. Its track, however, appears to conflict with the structure of the city which development is fragmented and strongly afflicted by unauthorized buildings; constitutes a break in the urban environment and, together with the essential Pontina and Nettunense arteries, condemns the area to landscape and social degradation, subjecting the population that lives in the vicinity to various problems, including noise pollution. This study aims to assess the sound levels generated by the aforementioned infrastructures when crossing an urbanized area, considering a possible optimization of the railway service and a parallel improvement of the settlement in view of its expansion. The solutions that can be adopted to mitigate noise pollution are then addressed. To this end, four scenarios have been developed and two possible noise control alternatives have been simulated using SoundPLAN software: the burial of a railway section nearby the railway station and the management of the new building in terms of geometry and destinations, and a more traditional construction of acoustic barriers (L_{eq} reduction=3÷13dB(A)). For the optimal one, urbanistically and technically, an economic analysis was carried out.

Keywords: railway noise; traffic noise; urban areas; railway stations; acoustic simulations; noise mapping; noise predictions; urban setting; annoyance evaluation; exposed people.

1. Introduction

According to the European Commission, in 2003 the European population exposed to long term noise levels over 65 dB(A) was 29% of the total [1]. In 2012, railways were identified as the second most

dominant source of environmental noise, with around 22 million people exposed to L_{den} levels above 55 dB(A) [2]. From what emerges from the European Union Green Book on Noise Pollution, noise emissions from railways have decreased in recent years, thanks to various factors including transition from thermal to electric traction, the replacement of joined tracks with welded tracks and diffusion of rolling stock with disc brakes [3]. Despite these measures, however, a new increase can be expected, related to the development of high-speed trains. It therefore seems necessary to take noise protection measures directly in planning and building phases of future infrastructure lines. This makes an analysis of the infrastructural network indispensable to identify the sections in which it is necessary to take action and, consequently, to establish a ranking of intervention priorities that orients the remediation activity in temporal and economic terms, in compliance with the provisions of the Framework Law 447/95. The prospect towards which the development of the European infrastructure system is aimed is that of creating a High Capacity (HC)-High Speed (HS) network, which will ensure that the Italian high-speed lines, inserted in the main corridors of the TEN-T network (Trans European Network-Transport), play a fundamental role in enhancing the centrality, accessibility and integration of the Italian territory and its production and logistics system in the international context. Italy is interested by 4 axes of the TEN-T network: 1) Milan-Verona-Bologna-Florence-Rome-Naples-Salerno line; 2) Turin-Milan-Verona-Venice line; 3) Milan-Genoa line (III Valico dei Giovi); 4) Core Corridor 1 "Baltic-Adriatic". The lines, closely integrated with the existing railway network through numerous interconnections, will be connected to the European HS network through the infrastructures being designed and built along the Alpine Arc. The new high-speed lines are designed in such a way as to allow the circulation, in conditions of maximum safety, of a number of trains almost double that of the previous one, while the existing ones will be dedicated to local and regional traffic of passengers and goods. The Italian railway network consists of 16777 km of lines in operation for a total tracks length of 24477 km of which 23010 of conventional line and 1467 of HS line. The lines are classified by hierarchy (fundamental, complementary and node), typology (double track, simple track) and power supply (electrified and non-electrified with diesel). Fundamental lines (6491 km) are characterized by a high traffic density and by a high quality of the infrastructure, they include the international routes and the axes connecting the main Italian cities. Complementary lines (9334 km) are characterized by lower levels of traffic density, constitute the link in the context of regional basins and thickly connect the main routes with each other. Node lines (952 km) are developed within large areas of exchange and connection between the fundamental and complementary lines located within metropolitan areas. The double track lines are 7700 km against 9077 km with simple track; those electrified 12015 km, against 4762 km of non electrified. To reduce the consumption of soil and the inevitable impacts on the territory due to construction of new lines and stations, the trend to create as much as possible side by side routes is adopted, including the study of impact mitigation and, as far as possible, improvement of the existing conditions. In this context, in addition to the acoustic reclamation [4], is also included general environmental reclamation. Railway lines that are no longer in operation, for instance, are increasingly transformed into cycle paths or green routes open to all non-motorized citizens, the "Greenways", recovering to the community tracks surrounded by nature and portions of the historical-engineering heritage. A significant example of environmental attention comes from Turin Porta Susa station and

the related "quadrupling" interventions of the railway section up to Turin Stura, with development for 4.5 km underground, which together with the noise barriers along the superficial segment, drastically limits the acoustic impact [5].

The doubling of the Campoleone-Aprilia railway section, scheduled by RFI for 2021, was an opportunity to investigate the relationship between infrastructural evolution and settlement development, and to propose an integrated urban planning aimed at ensuring well-being in cities. The area in question, straddling the municipalities of Lanuvio (Rome) and Aprilia (Latina), is crossed by the Rome-Formia-Naples line, one of the five fundamental confluent in the capital, and is seat of the complementary branch towards Nettuno, single-track line but with high commuter turnout (Figure 1, Figure 2). The present study concerns the acoustic impact produced by the operation of the Campoleone-Aprilia and Rome-Formia-Naples lines at present and following the modernization and enhancement of the railway infrastructure, closely related to the project to make the branch station of Campoleone a gate of the metropolitan city of Rome [6]. Two are the relational goals: High Capacity, functional to favor rail transport for short moves or for reaching on the fundamental network and as support to the local industrial system (doubling of the Campoleone-Aprilia section); High Speed, functional for the development of speed outside the metropolitan center, reachable with smaller and more frequent trains, coming from decentralized polarities on which the incoming traffic towards the capital is discharged. of an expansion of the building in support of the evident housing demand, founded on the cornerstones of overcoming the barrier role of infrastructure and of managing Campoleone station as hub: intermodal transport node and attraction pole that integrates spaces and services functional to travelers and citizens. The environmental benefits are pursued with the reduction of impact and congestion due to infrastructure. By means of SoundPLAN calculation code the acoustic climate was assessed in correspondence with the polarity of Campoleone and along the Campoleone-Aprilia connection, identified as study areas in relation to the specific problems that concern them: unauthorized building and lack of polarity, the former and settlement fragmentation along a historically industrial line, the latter. Starting from the simulations on the "ante operam", three scenarios, which concerned of optimization of the railway service were developed, in terms of both capacity and speed, first on the current settlement, then on urban sprawl. On the basis of the daytime and night-time L_{eq} obtained with the simulations, and of their conflicts with the zoning, various acoustic mitigation solutions have been proposed and analysed: on the source by burying a stretch of railway and managing the competition with the roadways, on the receivers by choosing appropriate destinations of use for the existing buildings and dictating guidelines on the preferable layout to be given to the new buildings in terms of orientation, heights and distances, on further surpluses by planting green barriers. More traditional interventions such as acoustic barriers along the line were also considered, leaving the adoption of passive systems to the receiver as "extrema ratio". The exceeding regulatory levels at the receiver and environmental and façade noise maps, allowed to evaluate the effectiveness of the solutions proposed for the mitigation of railway and road noise pollution, the exposed population and the priority indices associated with the infrastructures in the various scenarios. For the optimal one, urbanistically and technically, an economic analysis was carried out.

Figure 1. Commuting flows: **a), b)** Isochrones ; **c)** Equidistant areas from Campoleone and Aprilia.



2. Materials and methods

2.1. The SoundPLAN software

For the processing SoundPLAN® 7.2 software [7] was used, which allows acoustic modeling in accordance with the regulatory standards required by the European Directive 2002/49/EC for the calculation of L_{den} , L_{day} , $L_{evening}$ and L_{night} . The assessment of the equivalent day and night sound pressure level is carried out respectively in the time bands 06-22 and 22-06. The software presents a module that manages the geographic database, through which it is possible to import all the available georeferenced and georeferenceable data. In particular, using regional cartography [8], the following were imported: contour lines, railway axes, road axes, built fabric, processing limits, areas of railway and road pertinence, municipal zoning, competition areas, railway and road traffic data. SoundPLAN allows to create a DGM starting from contour lines and quoted points, by converting the three-dimensional contour lines into elevation lines. Once the DGM has been created, it is possible to import buildings, which can be attributed number of floors, single floor and overall height, reflection indexes and other data that allow them to be three-dimensionalised. On them it is then necessary to define the acoustic receptors by attributing to each building "building type" and "area of use" within which it falls according to areas of pertinence and acoustic zoning; to them (type and area) the limits L_d and L_n imposed by regulations have been previously associated, in the project library, also in consideration of the possible competitions (Table 1).

2.2. Acoustic limits and application of competition

The sound pressure levels obtained as output of the ante operam (AO) and post operam (PO) simulation models were compared with the limits imposed by Acoustic Zoning and by D.P. 459/1998 on railway traffic pollution [9-10-11], also considering the reduction due to the presence of competing road infrastructures, as required by recent regulatory provisions [12-13]. As regards railway noise, the regulation on "existing infrastructures, variants and new constructions with project speeds below 200 km/h alongside existing lines" is considered [11]. Indeed the planned doubling towards Aprilia will be crossed by trains with v_{max} 160 km/h, while for the trains on Rome-Naples line, although the expected v_{max} is 250 km/h, a high speed has been assumed, but still within 200 km/h when crossing the inhabited

center. Likewise for the roads [14] reference was made to the indications relating to the existing infrastructures [12]. The verification of competition [15] is geometric and is carried out within the acoustic area of the railway infrastructure, considering secondary, and therefore potentially competitor, road transport infrastructures, specifically SR 148 Pontina (B-mai suburban), SR 207 Nettunense (Cb-secondary suburban, in the extra-urban stretch; Db-fast urban, in the urban stretch). Outside the railway acoustic areas, the limits are normally dictated by the Acoustic Zoning Plan of the Municipalities involved. The considered limit values are summarized in (Table 1), where in the areas called with double letter the first refers to the railway infrastructure, the second to the road infrastructure. Depending on the type, some receptors assume limits both in the daytime and in the night, others in the daytime only, in relation to the actual stay of people. The levels, as per regulations, are assessed on the facade of the buildings, 1 m from the same, at the points of greatest exposure.

Table 1. Acoustic limits.

Acoustic area	Description	Acronym	L _d [dB(A)]	L _n [dB(A)]
A	Residential, Industrial/Tertiary*	A Res, A Ter	70	60
	Hospital, School*	A Hsp, A Sc	50	40
B	Residential, Industrial/Tertiary*	B Res, B Ter	65	55
	Hospital, School*	B Hsp, B Sc	50	40
AA	Residential, Industrial/Tertiary*	AA Res, AA Ter	67	57
	Hospital, School*	AA Hsp, AA Sc	47	37
AB	Residential, Industrial/Tertiary*	AB Res, AB Ter	68.8	58.8
	Hospital, School*	AB Hsp, AB Sc	47	37
BA	Residential, Industrial/Tertiary*	BA Res, BA Ter	63.8	53.8
	Hospital, School*	BA Hsp, BA Sc	47	37
BB	Residential, Industrial/Tertiary*	BB Res, BA Ter	62	52
	Hospital, School*	BB Hsp, BB Sc	47	37
Z1	Class I	Z1	50	40
Z2	Class II	Z2	55	45
Z3	Class III	Z3	60	50
Z4	Class IV	Z4	65	55
Z5	Class V	Z5	70	60
Z6	Class VI	Z6	70	70

* L_d only must be respected, in relation to the period of actual stay of people

2.3. Sound sources characterization

In SoundPLAN the railway is modeled as a "source object", represented by an emission line for each railway axis characterized by progressive, direction (ascending or descending), type and number of convoys in transit during the day and night (06-22, 22-06). It was decided to insert new convoys in the project libraries, in order to be more faithful to the transit data of the actual operating model (Table 2, Table 3). To define these parameters, we started with the trains circulating in the Campoleone and Aprilia stations respectively on 06/06/2018 and 10/10/2017 - 11/10/2017. From a measurement campaign L_{eq10}, SEL₁₀ and L_{max} levels, corresponding to the transits that actually took place during the

24 hours of measurement, were obtained in three significant points, one on the receptor and two on the source (PR, PS1, PS2). These informations have been normalized and averaged to obtain for each type of railway train transited: number of transits during day and night, average transit speed, average SEL. Starting from the data thus processed, it was also possible to obtain the value of the equivalent day and night level both in the PR and in the two PS. The measuring points have been introduced in the model as "control receptors" and used for its calibration (Par 2.5). The proposed transits in the optimization scenario are the result of urban considerations on user demand and infrastructural capacity, in which it has been taken into account that a double track line has a capacity of about 200-220 trains/day and a single track line of about 85 trains/day (Table 3).

Figure 2. Railway infrastructure **a)** Current situation; **b)** Planned situation.

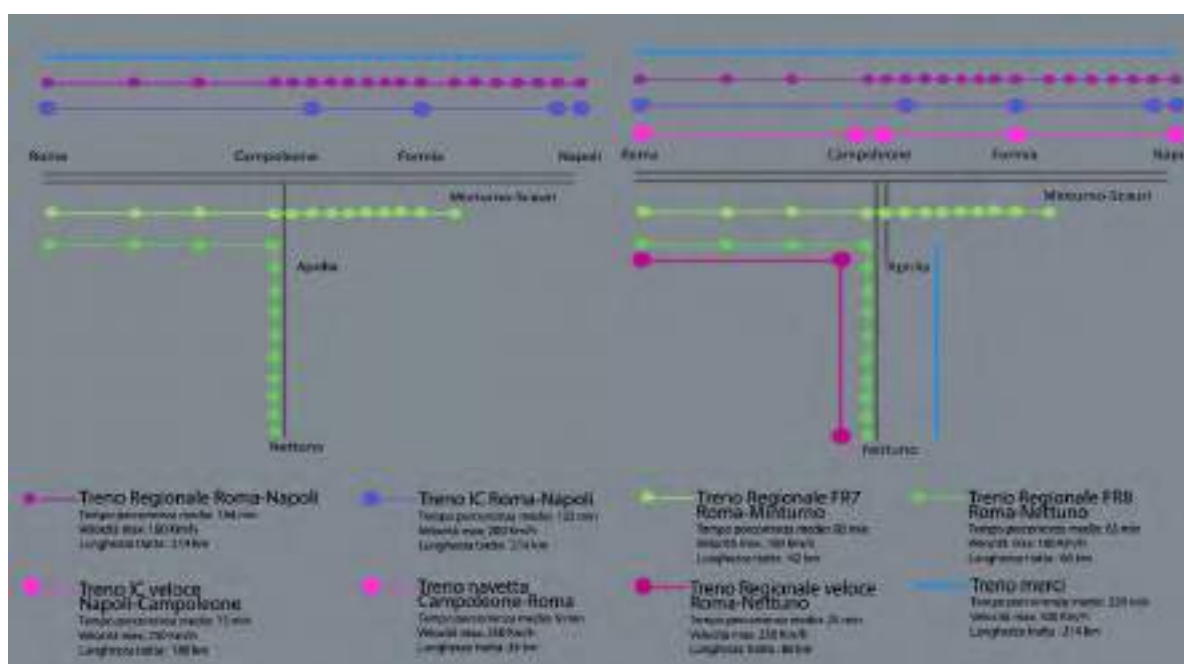


Table 2. Traffic data for Campoleone-Nettuno and Roma-Gaeta lines: current situation.

Line	Long-distance				Regional								Freight		TOTAL		
	ES*		IC		FR8		FR7		RM-LT		RM-NA Cle		D	N	D	N	Tot
Campoleone-Nettuno	0	0	0	0	46	4	0	0	0	0	0	0	0	0	46	4	50
Roma Termini-Formia-Gaeta															167	21	188
SEGMENT A	4	0	31	5	46	4	27	1	17	1	26	2	16	8			
SEGMENT B	4	0	31	5	0	0	27	1	17	1	26	2	16	8			

Table 3. Traffic data for Campoleone-Nettuno and Roma-Gaeta lines: planned situation.

Line	Long-distance				Regional								Planned						Freight		TOTAL		
	ES*		IC		FR8		FR7		RM-LT		RM-NA Cle		C.leone-NA Cle		C.leone-RM		RM-Nettuno		D	N	D	N	Tot
	D	N	D	N	D	N	D	N	D	N	D	N	D	N	D	N	D	N					
Campoleone-Nettuno	0	0	0	0	68	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20	0	4	3	92	11	103
Roma Termini-Formia-Gaeta																					210	33	243
SEGMENT A	4	0	16	5	68	8	27	4	17	4	20	2	0	0	22	2	20	0	16	8			
SEGMENT B	4	0	16	5	0	0	27	4	17	4	20	2	15	2	0	0	0	0	16	8			

Assuming the railway as the primary source and any competition, only the most relevant roads were considered: SR 148 Pontina, SR 207 Nettunense. In SoundPlan the road source is defined by an emission line by direction of travel. The Nettunense was characterized [16] starting from the traffic data collected by a fixed control unit inside the urban center of Aprilia [17]; the road has a single carriageway (9 m wide), with one lane per direction of travel; being a road axis of crossing and distribution (TGM=15843 vehicles/day, TGM_{day}=10275 vehicles/day) is traveled by an important share of heavy vehicles, with the highest vehicle flows in the afternoon; an average speed for light vehicles of 60 km/h, for heavy vehicles of 50 km/h was considered. In the absence of specific traffic measures, similar data were considered for Pontina.

2.4. Buildings characterization and assignment of receivers

As part of ante operam analysis, a detailed census of the receptors was carried out, which covered a range of 300 m per side starting from the external track on all sections of the railway line, detecting the intended use (three categories - Residential, Commercial-Industrial, School-Kindergarten-University - in noise maps arranged in residential-civil and non-residential) and the height (in terms of number of floors above ground, each with a standard height of 3.00 m) of all receivers. The "receiver", at least one for each exposed facade, is located at a distance of 1 m from the façade and 1.50 m above the upper surface of the floor slab, for each floor of the building.

2.5. Model validation

By inserting the emission values as experimentally detected and the actual operating model (number of transits actually occurred in the 24 hours of measurement) associated with the existing railway line in the simulation model library, the equivalent daily and nightly levels were calculated in measuring and control points PR, PS1 and PS2, obtaining the values in Table 4.

Table 4. Measured and simulated railway noise levels (L_{eq}) at control points.

Control points	Lmeas [dB(A)]		Lsim [dB(a)]		Difference Lmeas-Lsim [dB(a)]	
	Leq,d	Leq,n	Leq,d	Leq,n	Leq,d	Leq,n
PR1	65.2	58.6	64.8	58.8	-0.4	0.2
PS1	51.4	45.2	52.4	46.4	1.0	1.2
PS2	53.4	47.4	56.1	50.0	2.7	2.6

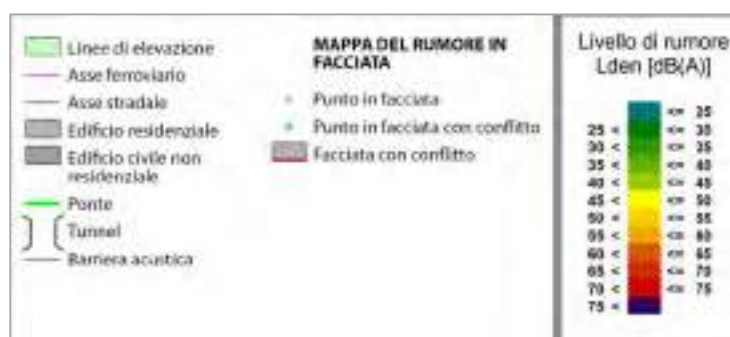
Both at Reference Point PR1 (in free field at 4.9 m from the track axis), and at Significant Points PS1 and PS2 (associated with buildings respectively 34.3 m and 21.1 m from the axis of the binary) all located at an altitude of 3.00 m from the ground level, there is an excellent correspondence between simulated and measured values, with average deviations of less than 2dB(A). Therefore the simulation model implemented can be considered calibrated and validated and can be used for forecasting studies in different development scenarios.

2.6. Data processing and acoustic elaborations

Through the calculation module of the SoundPLAN, the data entered in the geographic database have been used for different elaborations: table of sound levels at single receiver, facade noise map (FNM), environmental map and sections on selected buildings, whose results are shown below. Atmospheric conditions were considered favorable for the propagation of sound, in favor of safety.

3. Results and discussion

For the interpretation of the colors of the maps and for the key, refer to Figure 3.

Figure 3. Key

3.1. Simulation 1 – actual railway and urban setting - **Scenario AO**

Figure 4 and Figure 5 show the day and night noise maps ante operam in the two examined areas. As for Campoleone (Figure 4 a and b) it is observed that the noise level 50 m from the railway axis in the daytime is 70-75 dB(A), at 100 m around 65 dB(A) and at 200 m of 55-65 dB (A), while at night it is at 50 m of 65 dB A), at 100 m of 60-65 dB A) and at 200 m of approximately 55 dB(A). Furthermore, in the area in which the four most exposed residential buildings of this configuration fall, immediately to

the right of the branch, the daytime levels exceed 75 dB(A), while the nighttime levels are around 70-75 dB(A). For Vallelata (Figure 5 a and b) the noise level 50 m from the railway axis during the daytime is about 60 dB(A), at 100 m of 50-55 dB(A) and at 200 m of 40-45 dB(A), while at night it is at 50 m around 45 dB(A), at 100 m of 40-45 dB(A) and at 200 m between 35 and 40 dB(A).

Using façade noise map, it is possible to detect buildings that exceed the regulatory levels and to identify their critical facades. As can be deduced from Figures 4 and Figure 5, the area of Campoleone is more sensitive: in fact, the buildings along the line are reported, with a particular concentration nearby Rome-Gaeta branch in the south of bifurcation point: all the facades of buildings included by the two lines in the branch area exceed levels, with slight improvements at night. This should act as a warning of the criticality of the area for any future expansion, also considering its potential in this sense, being in the immediate vicinity of the consolidated fabric. The Campoleone-Aprilia rail segment, where only three are the highlighted facades, is not particularly problematic. Although what has been said finds a slight improvement during the night, this is not enough to fall within the limits of the law.

Table 5 summarizes data relating to levels at single receiver in the areas of Campoleone and Vallelata in Ante Operam scenario.

Figure 4. Campoleone AO_Acoustic mapping in current situation **a)**Daytime; **b)**Night-time.

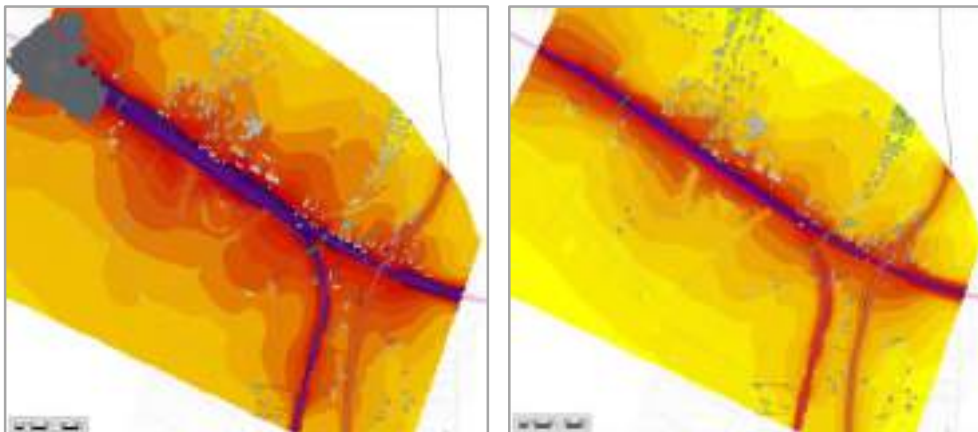


Figure 5. Vallelata AO_Acoustic mapping in current situation **a)**Daytime; **b)**Night-time.

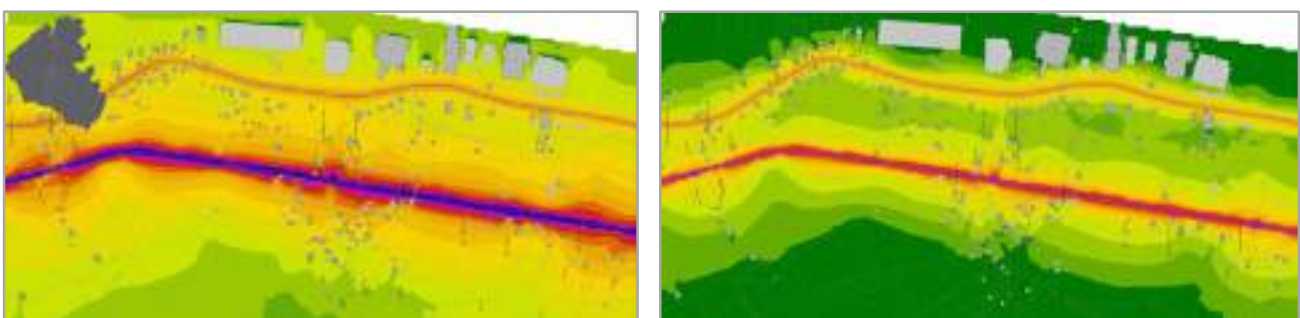


Table 5. Campoleone and Vallelata AO_ Overall evaluation of levels at single receiver.

AO		Value	Building ID	Area	Use	Floor	Orientation
n of buildings		709					
n of receivers		1709					
n of rec. subject to d* limits		1709					
n of receivers exceeding d* limits	> -0.5	123					
	> 0	113					
Max d* exceedance	+ 12.27 dB(A)		3001	Z4	Residential	1st	S-W
	+ 10.16 dB(A)		3001	Z4	Residential	1st	S-W
	+ 11.02 dB(A)		1215	A	Residential	1st	S-E
n of rec. subject to n* limits		1620					
n of receivers exceeding n* limits	> -0.5	317					
	> 0	298					
Max n* exceedance	+ 14.75 dB(A)		1215	A	Residential	1st	S-E
	+ 14.24 dB(A)		1050	A	Residential	1st	S-E
	+ 13.02 dB(A)		1062	A	Residential	2nd	S-E

*d is for daytime; n is for night-time.

3.2. Simulation 2 – railway optimization - **Scenario PO 0.0**

Campoleone station identifies the opportunity to develop a new hub with a commercial-exhibition center. The High Capacity railway service is optimized with interventions on the Campoleone-Nettuno line: doubling of the FR8 section (the project route, 6 km long, is developed entirely in the municipality of Aprilia) and introduction of freight trains (Figure 2). This allows the resolution of the vehicular congestion of the historic urban route of the Nettunense. The High Speed service is improved by distinguishing part of the Rome-Naples transits on the Naples-Campoleone long distance line, with increased speed, and the Campoleone-Rome shuttle line, and introducing the Rome-Campoleone-Nettuno fast line. Access to the Campoleone junction is increased with exchange parking and strengthening of road transport (Figure 2) (Table 2, Table 3).

In this PO scenario, from the maps of Figure 6 and Figure 7, an increase in the levels of about 10 dB(A) compared to the ante operam configuration, with the same distance from the source, can be observed. The maps of Figure 6 a and b, related to the polarity of Campoleone, show that in the daytime period the area affected by a level equal to or greater than 75 dB(A) extends up to a width of 100 m. Furthermore, the noise level 50 m from the railway axis during the daytime is close to 75 dB(A), at 100 m of 65-70 dB(A) and at 200 m of 60-65 dB(A), while in nightly hours it is at 50 m of 65-70 dB(A), at 100 m of 60-65 dB(A) and at 200 m around 60 dB(A). In the area within which the four residential buildings that the previous configuration identified as the most exposed fall, to the right of the branch, the daytime and nighttime levels are attributable to the same bands produced in the previous situation, respectively above 75 dB(A) and around at 70-75 dB(A), but the obtained values are closer to the higher extremes. The maps of Figure 7 a and b, related to Vallelata, show that the infrastructure changes subject the area to severe noise levels: 50 m from the railway axis during the day the level is equal to 70-75 dB(A), at 100 m about 60 dB(A) and at 200 m around 55 dB(A), while at night it is at 50 m around 55 dB(A), at 100 m of 50 dB(A) and at 200 m between 40 and 45 dB(A).

Therefore the area of Campoleone continues to be the most suffering, with facade levels of most critical buildings increased on average by 1 dB(A) compared to the ante operam scenario. The slight improvements at night, however, leave a wide gap with respect to the limits. Along the rail segment Campoleone-Aprilia, where buildings are more distant from the infrastructure, the façades with exceedings remain only three, but the average increase in the façade levels compared to the AO is 3.5 dB(A). This scenario shows that the improvement of the service involves an inevitable worsening in acoustic climate, with significant conflicts with respect to the regulatory limits, which makes mitigation and reclamation measures necessary.

Table 6 summarizes data relating to levels at single receiver in the areas of Campoleone and Valledata in Post Operam 0.0 scenario.

Figure 6. Campoleone PO 0.0_ Acoustic mapping of railway optimization **a)**Daytime; **b)**Night-time.

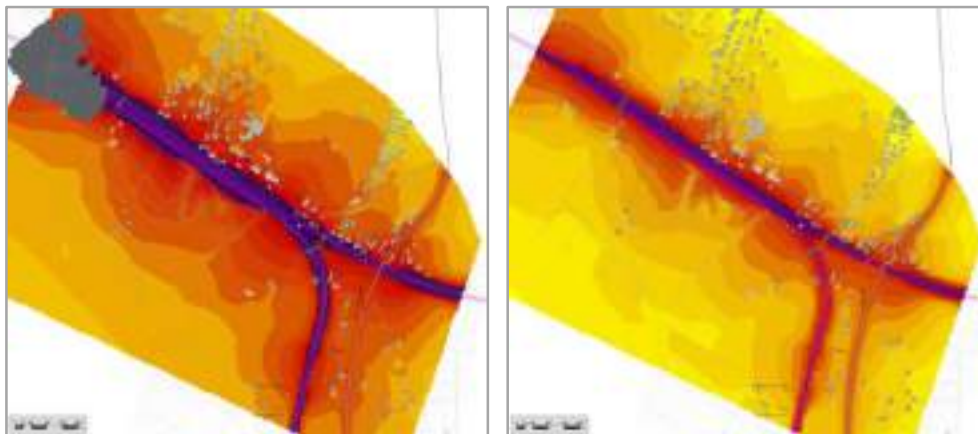


Figure 7. Valledata PO 0.0_ Acoustic mapping of railway optimization **a)**Daytime; **b)**Night-time.

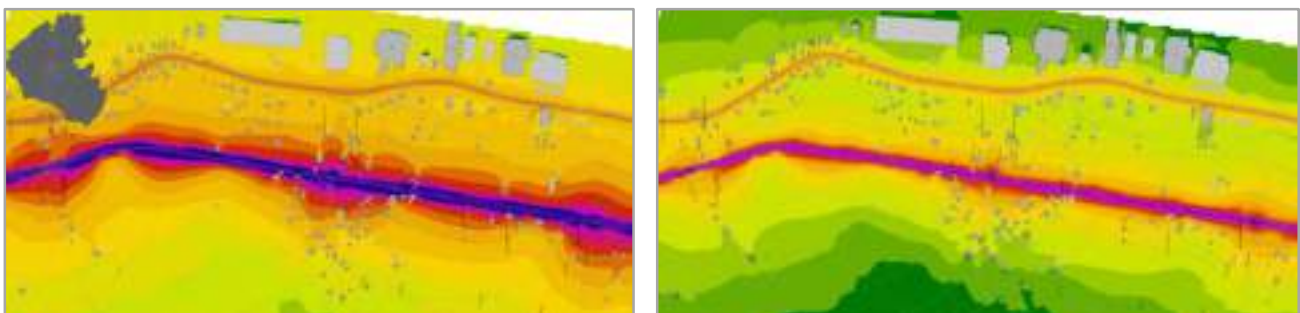


Table 6. Campoleone and Vallelata PO 0.0_Overall evaluation of levels at single receiver.

PO 0.0		Value	Building ID	Area	Use	Floor	Orientation
n of buildings		709					
n of receivers		1709					
n of rec. subject to d* limits		1709					
n of receivers exceeding d* limits	> -0.5	244					
	> 0	210					
Max d* exceedance	+ 13.02 dB(A)		3001	Z4	Residential	Ground	S-W
	+ 11.11 dB(A)		3001	Z4	Residential	Ground	S-W
	+ 10.76 dB(A)		1050	A	Residential	Ground	S-W
n of rec. subject to n* limits		1620					
n of receivers exceeding n* limits	> -0.5	603					
	> 0	543					
Max n* exceedance	+ 15.19 dB(A)		1050	A	Residential	1st	S-W
	+ 15.07 dB(A)		1215	A	Residential	Ground	S-W
	+ 14.28 dB(A)		1062	A	Residential	2nd	S-W

*d is for daytime; n is for night-time.

3.3. Simulation 3 – construction of acoustic barriers - **Scenario 3_PO 2 (DO MINIMUM)**

Residential buildings and other structures included in the urban project are introduced into the scenario. On the basis of the urban project, a first simulation was carried out for the reduction of noise levels through the construction of acoustic barriers [18-19], having determined an optimal height of 6 m. This height was thought constant along the entire railway track, in order to facilitate from the construction point of view, ensuring adequate mitigation.

At a first observation of the maps (Figure 8, Figure 9) the noise appears significantly reduced. In Figure 8 a and b we note high levels in the south of the railway track and in the western area of the Campoleone settlement; this is for the contribution of the new Nettunense route, diverted to marginal areas to discharge congestion and noise pollution in less sensitive contexts. The maps show that in the daytime case the noise level 50 m from the railway axis is 60-65 dB(A), at 100 m of 60-63 dB(A) and at 200 m of 55-60 dB(A), at night it is at 50 m of 55-60 dB(A), at 100 m close to 55 dB(A) and at 200 m of 50-55 dB(A). In the area within which the four residential buildings identified in all configurations as the most exposed fall, to the right of the branch, daily levels are between 60 and 65 dB(A), while nightly ones are around 60 dB(A). From the maps of Figure 9 a and b, relating to the area of Vallelata, we see that, in addition to the barriers, the new buildings, with their fronts, act as obstacles towards noise propagation, creating a rather silent environment behind the courtyard buildings. In daytime, 50 m from the railway axis there are 45-50 dB(A), at 100 m about 45 dB(A) and at 200 m 43-45 dB(A), at night there are 50 m 40-45 dB(A), at 100 m of 30-35 dB(A) and at 200 m between 25 and 30 dB(A). Bulbs with higher levels are noticeable in the presence of constructions with the narrowest fronts and, of course, at the limits of the new settlement. On the opposite front, mitigation is exclusively due to barriers, which is why, although still limited, the levels remain higher.

From the façade noise maps (FNMs) the surpluses that affected the buildings along the line appear resolved, with the exception of some slight residues which can be mitigated with interventions on the receiver, such as replacement of fixtures that guarantee compliance with the internal levels required

by law [11-12]. The large complex destined to host the services belonging to the Hub, is also reclaimed and residential buildings and other structures included in the urban project fall within the limits.

Table 7 summarizes data relating to levels at single receiver in the areas of Campoleone and Valledata in Post Operam 2 scenario.

Figure 8. Campoleone PO 2_ Acoustic mapping in planned situation, solution with acoustic barriers
a)Daytime; b)Night-time.

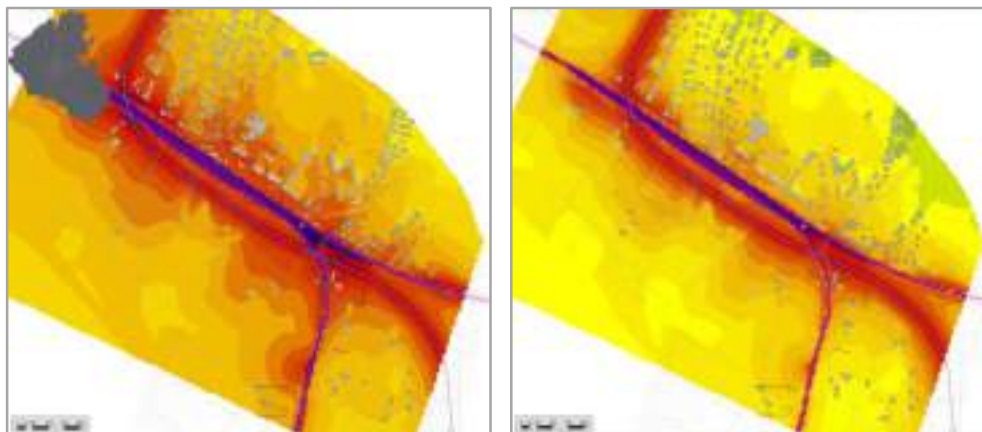


Figure 9. Valledata PO 2_ Acoustic mapping in planned situation, solution with acoustic barriers
a)Daytime; b)Night-time.

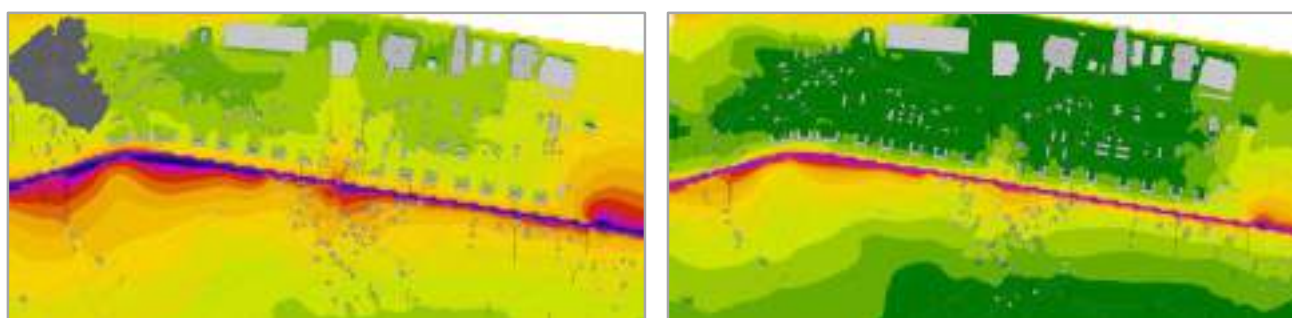


Table 7. Campoleone and Valledata PO 2_ Overall evaluation of levels at single receiver.

PO 2			Value	Building ID	Area	Use	Floor	Orientation
n of buildings			921					
n of receivers			2660					
n of rec. subject to d* limits			2660					
n of receivers exceeding d*		> -0.5	128					
limits		> 0	105					
Max d* exceedance			+ 10.60 dB(A)	3247	B	School	Ground	N-W
			+ 10.20 dB(A)	3247	B	School	Ground	N-W
			+ 9.80 dB(A)	3247	B	School	Ground	N-W
n of rec. subject to n* limits			2573					
n of receivers exceeding n*		> -0.5	395					
limits		> 0	347					
Max n* exceedance			+ 13.20 dB(A)	2132	AA	Residential	2nd	N-E
			+ 12.70 dB(A)	1174	A	Residential	1st	W
			+ 12.01 dB(A)	2132	AA	Residential	1st	N-E

*d is for daytime; n is for night-time.

3.4. *Simulation 4 – Burial of a stretch of railway in station zone and management of urban setting (geometries and destinations) - Scenario 4_PO 3 (DO EVERYTHING)*

The aim pursued with the solution shown below is to allow the return to the city of a large territorial area, with benefits for mobility made possible by the urban re-stitching of areas previously separated from the railway line. The project foresees that the two lines, each with double track, will develop for 4.5 km underground, inside tunnels for some sections obtained by excavation, for others artificially made covering sections of the line already at lower altitudes with respect to the surrounding territory, to which, in this way, unity is restored. The tracks will run on two levels: four at -8 m, reserved for slow-moving trains, two at -16 m reserved for long-distance and faster trains. On the rail segment of Vallelata, an alternative to the introduction of acoustic barriers is provided by an urban planning that foresees optimal geometries and intended use that safeguard the population from critical exposures.

The maps of Figure 10 a and b show the environmental noise in Campoleone area following the burial of the railway line. In creating the model, in favor of safety, the 0.6 km section that runs in trench to reach the altitude of -8.00m from which the burying will be total, was considered as on the surface, therefore in the acoustic mapping the distribution of sound waves will be similar to that of the AO situation, with the exception of the contributions due to new buildings. In correspondence with the section where the complete burial begins, a "tunnel entrance" has been positioned: here the sound does not stop abruptly at the tunnel, but creates a sort of bulb that surrounds the access, due to the reflections generated by the tunnel surface. Therefore, the central section of the underground is subject to moderate noise levels: 50-55 dB(A) at 50 m, 45-50 dB(A) at 100 m and 45-50 dB(A), with many areas that attest around 45 dB(A), at 200 m during daytime; around 50 dB(A) at 50 m, between 45 and 50 dB(A) at 100 m, falling below 45 dB(A) in the internal areas, at 100 m, and with average values of approximately 40-45 dB(A) at 200 m at night. With regard to the levels in the areas 200 m far from the railway infrastructure we have spoken of average values, because there are canalizations in which the noise remains higher and areas that are around 35-40 dB(A). At the tunnel entrances, over 75 dB(A) during the day and around 70 dB(A) during the night are recorded at a distance of 25 m. For the central section we talked about "moderate levels", this because, as we can see in particular in correspondence with the burial of the branch towards Aprilia, the distribution of sound continues to suggest the presence of the railway line. This fact makes us ascertain like the noise, although decreases with the increase of the depth reached with the burial under the ground level, can never be completely canceled. In the area where the four residential buildings to the right of the branch fall, the daytime levels are around 60-65 dB(A), the nighttime levels approximately 60 dB(A). Despite having lost the railway contribution, these buildings do not present substantial reductions in levels as elsewhere. This is due to the relative distance from the new Nettunense route, the emissions of which are not indirectly shielded, as in the previous scenario, by the railway noise barriers. From the maps of Figures 11 a and b, relating to the area of Vallelata, we see that without barriers the levels that reach first built fronts are high, especially in the daytime hours. 50 m from the railway axis in the daytime there are about 70 dB(A), at 100 m the situation is distinct for the "open" areas compared to those protected by courtyards: in the former there are 50-60 dB(A), in the latter less than 55 dB(A). At night, at 50 m there

are around 55 dB(A), at 100 m in open areas 50 dB(A), while in protected areas less than 45 dB(A), and at 200 m between 40 and 45 dB(A) with areas in which levels decrease to 35-40 dB(A).

Table 8 summarizes data relating to levels at single receiver in the areas of Campoleone and Valledata in Post Operam 3 scenario.

Figure 10. Campoleone PO 3_ Acoustic mapping in planned situation, solution with burial of the railway **a)**Daytime; **b)**Night-time.

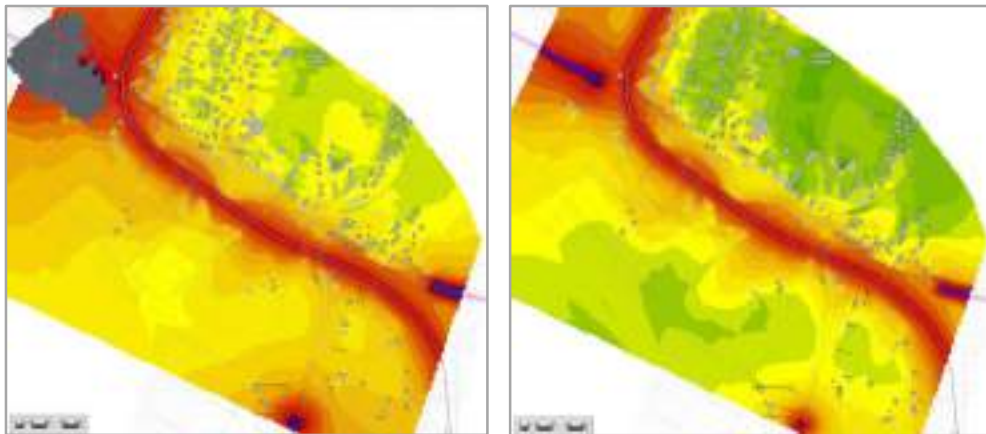


Figure 11. Valledata PO 3_ Acoustic mapping in planned situation, solution with management of urban setting **a)**Daytime; **b)**Night-time.

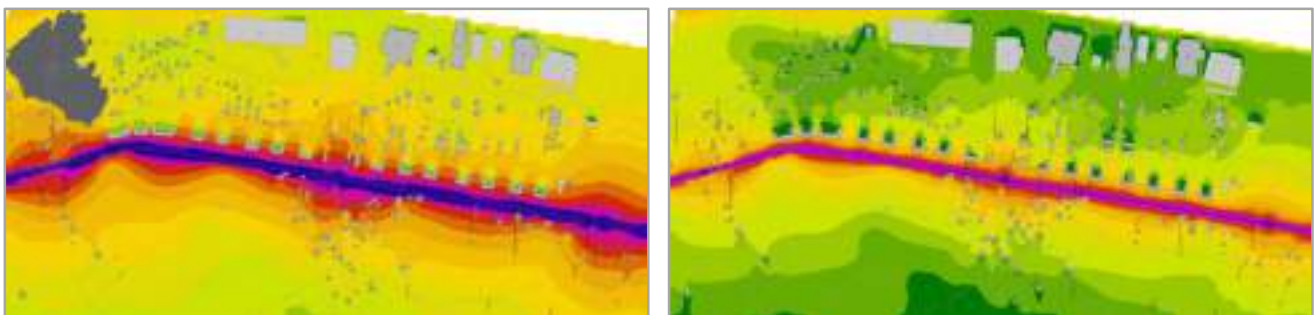


Table 8. Campoleone and Valledata PO 3_ Overall evaluation of levels at single receiver.

PO 3	Value	Building ID	Area	Use	Floor	Orientation
n of buildings	921					
n of receivers	2660					
n of rec. subject to d* limits	2660					
n of receivers exceeding d* limits	> -0.5	104				
	> 0	81				
Max d* exceedance	+ 9.30 dB(A)	3247	B	School	2nd	N-W
	+ 8.90 dB(A)	3247	B	School	1st	N-W
	+ 8.60 dB(A)	1174	A	Residential	1st	W
n of rec. subject to n* limits	2573					
n of receivers exceeding n* limits	> -0.5	386				
	> 0	345				
Max n* exceedance	+ 12.10 dB(A)	1174	A	Residential	1st	W
	+ 10.50 dB(A)	2036	A	Residential	1st	E
	+ 10.30 dB(A)	2046	A	Residential	1st	E

*d is for daytime; n is for night-time.

3.5. Annoyance evaluation and Priority Indices

The estimate of exposed population was carried out by assigning the number of inhabitants to each floor of each surveyed building, considering an average housing stock of 70 m² per person, rather high but compliant with statistical surveys and the prevailing building typology, that of “palazzina”. The numbers of people relating to plans exceeding regulatory levels have been added together. For the assessment of annoyed inhabitants, it was considered sufficient to resort to the areas used for the acoustic simulation (300 m on each side of the railway infrastructure), without further extending the detailed analyses; this is because above 300 m distance from the infrastructure axes, there are no longer any exceedances of the regulatory levels. Instead, the population of the entire areas of Campoleone and Vallelata was considered as total population, in order to provide significant results for urban areas. The inhabitants settled in Campoleone were deduced from specific analyses on the settlement; since an analysis of equal detail has not been carried out in the Municipality of Aprilia, the settled inhabitants have been estimated using the ISTAT population density of the aforementioned Municipality (415 inhab. / Km²) [20]. These data have been updated with the number of expected inhabitants based on the planned usable gross floor area (UGFA): 1250 inhabitants in Campoleone, 850 inhabitants in Vallelata Nord.

Knowing sound pressure level corresponding to each receptor, and therefore the maximum level to which each building is exposed (associating the level of the most exposed facade to each building), it is possible to calculate the priority indices (IP) for the different scenarios, indicative of the need for remediation and the effectiveness of mitigation measures relating to noise sources.

In accordance with Italian law [21], the IP on each building is assessed multiplying the maximum exceeding of sound pressure level with respect to the limit imposed by the zoning, by the number of inhabitants of the building. The overall IP of an intervention is given by the sum of the IP of the individual buildings. By exporting the data obtained from the acoustic mapping on the facade to a spreadsheet, the priority indices associated with the two studied infrastructures were assessed. The results are shown in Figure 12 and Table 9.

Figure 12. Exposed population (HA, highly annoyed) **a) Daytime; b) Night-time.**

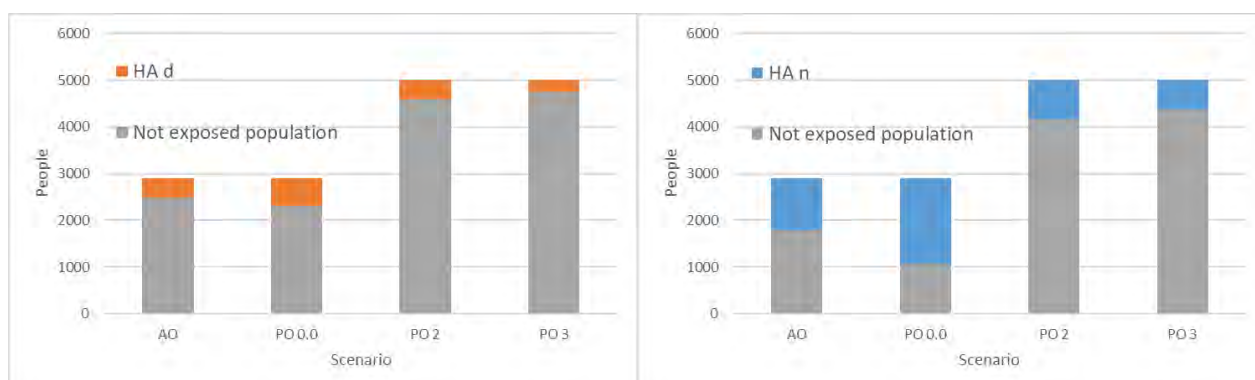


Table 9. IP calculated for the different scenarios relating to infrastructures that cause conflict.

	IPd	IPn
AO	1847.8	3667.7
PO 0.0	2423.3	5727.5
PO 2	1575.6	2747.3
PO 3	323.4	1457.2

The enhancement of the railway service increases the index of priority by about 1.3 times compared to the current one, finding in the exposed population growth a 25% increase in individuals subject to levels above the threshold during the night. With the introduction of barriers, the percentage in the daytime period decrease by 12%, the nighttime one by 46%, despite the greater number of potential exposed due to urban expansion. The most effective intervention is, however, the one that involves the burial of the railway section with a reduction of the exposed by 15% in the daytime period and by 50% in the nighttime one.

4. Discussion of simulated scenarios

After evaluating each scenario and abatement measure adopted separately, a comparative view of the results is needed to understand their benefits and feasibility. The facade levels of two typical buildings were therefore compared: one (along line building) in the Campoleone area and one (courtyard building) in the Vallelata Nord area (Table 10).

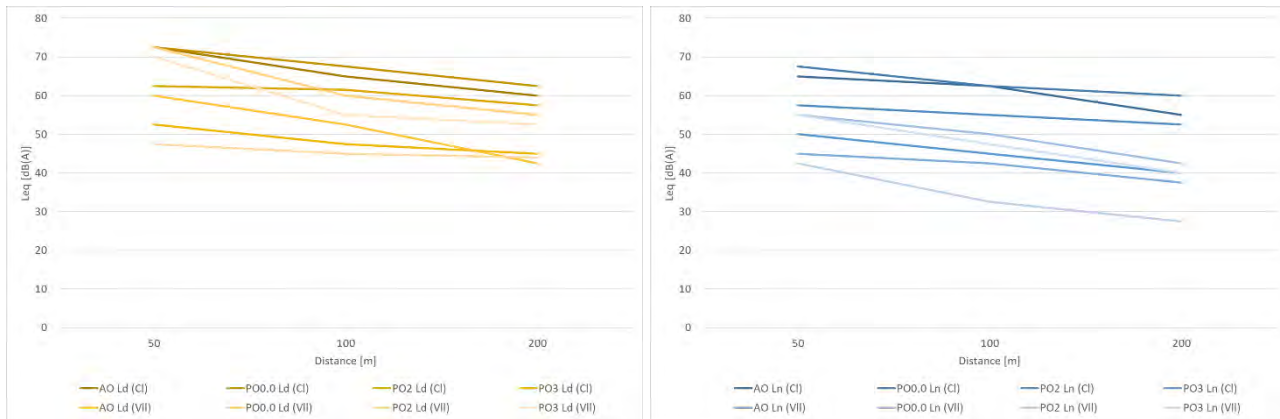
Table 10. Overall evaluation of the reduction in noise levels as a function of the scenario studied.

		AO		PO 0.0		Increase of noise levels		PO 2		Reduction of noise levels		PO 3		Reduction of noise levels	
		Ld	Ln	Ld	Ln	Ld	Ln	Ld	Ln	Ld	Ln	Ld	Ln	Ld	Ln
	Floor	[dB(A)]	[dB(A)]	[dB(A)]	[dB(A)]	[dB(A)]	[dB(A)]	[dB(A)]	[dB(A)]	[dB(A)]	[dB(A)]	[dB(A)]	[dB(A)]	[dB(A)]	[dB(A)]
Campoleone building n 1049)	0	72.26	66.64	73.62	67.92	1.36	1.28	65.70	60.80	-7.92	-7.12	58.70	58.10	-7.00	-9.82
	1	76.85	71.23	77.94	72.49	1.09	1.26	68.20	63.60	-9.74	-8.89	60.20	59.60	-8.00	-12.89
	2	77.45	71.81	78.33	73.09	0.88	1.28	70.90	65.50	-7.43	-7.59	60.90	60.40	-10.00	-12.69
	3	77.55	71.70	78.35	72.99	0.80	1.29	73.00	67.20	-5.35	-5.79	61.40	60.90	-11.60	-12.09
Vallelata building n 1121)	0	65.80	58.21	68.98	62.16	3.18	3.95	64.10	57.10	-4.88	-5.06	52.60	45.30	-16.38	-16.86
	1	66.60	59.00	69.85	62.99	3.25	3.99	64.90	57.90	-4.95	-5.09	53.80	46.50	-16.05	-16.49
	2							65.90	58.90			55.00	47.60		

First of all, the upgrade of the railway service generates an average increase in daytime levels of 1.03 dB(A) and nighttime levels of 1.28 dB(A) in Campoleone; in Vallelata the increase is more consistent and stands at 3.22 dB(A) during the day, while at 3.97 dB(A) at night. The intervention with acoustic barriers gives to Campoleone a daytime improvement of 7.61 dB(A), a nighttime improvement of 7.35 dB(A), this time higher than that obtained in Vallelata with -4.92dB(A) during the day and - 5.08 dB(A) at night. The most effective solution is easily identifiable in burying of the railway track in areas

close to dwellings: in Campoleone the levels decrease during the day by 9.15 dB(A) and during the night by 11.87 dB(A). In Vallelata, the configuration of the buildings with the courtyard facing the opposite side from the railway, lead to an improvement in daytime levels of 16.22 dB(A) and nighttime levels of 16.68 dB(A). The graph below (Figure 13) shows the trend of environmental noise levels with the distance from the noise sources in the locality of Campoleone and Vallelata in day and night cases.

Figure 13. Trend of environmental noise levels with the distance from the noise sources both in day and night cases a) Campoleone ; b) Vallelata Nord



5. Economic analysis

The burying of the railway provided the best results, but the solution with acoustic barriers was considered a good compromise between effectiveness and speed of construction, therefore an economic analysis of the relative scenario was carried out. Given the complexity of the intervention, due to the co-presence of different functions and destinations and the relevance at the urban level, it was thought to realize it through the Integrated Program (PRINT). Using the parametric costs [22] the costs of public works were analyzed, divided into primary urbanizations, secondary urbanizations and equipment, and greenery, making acoustic barriers fall into the latter category. We did not take into account, in this estimate, the railway station, attributing its competence to the state railways. The total cost is therefore € 59,498,519.00. To this must be separated construction contribution and extraordinary contribution related to the residential project. We have considered building residences “ex novo”, therefore belonging to a prestigious category, for this reason we have increased the data relating to the sales quotations provided by the OMI to € 2,000.00/m² [23]. Considering that the project involves an increase of usable gross floor area (UGFA) of 45,384 m², the sale value of the urban intervention is € 90,768,000; 20% of it is the value of the area on which it is calculated the extraordinary contribution of the PRINT (considering an index of 50%), which amounts to € 9,076,800.00. Then adding to the planned UGFA the one available ante operam (5,000 m²), and considering a construction cost for residences in the high segment of 1,000.00 €/m² [23] we obtain a construction cost of € 55,384.00. This, multiplied by an index of 0.15, corresponds to a construction contribution of € 8,307,600.00. Considering therefore, as mentioned, that the urban level facilities (station and exhibition center) together with the largest local level (cinema, auditorium, etc.) are subject to dedicated funding, the construction costs for the intervention in question amount to € 19 085 211.00.

6. Conclusions

As in the majority of Italian territories, also in the municipalities of Aprilia and Lanuvio vehicular and rail traffic are certainly among the main causes of noise pollution. In the management of this problem, opposing needs come into conflict: that of satisfying the demand for movement, and that of guaranteeing a sustainable environmental noise for the health of the residents. This document contains the results of the study relating to the noise impact produced by the operation of the Campoleone-Aprilia and Rome-Formia-Naples lines. With the aid of the SoundPlan simulation model, the acoustic levels were assessed at present and in future scenarios, diversified by infrastructure and settlement. The outputs of the simulation model (environmental noise maps, facade noise maps and individual receiver levels) were compared with the acoustic limits imposed by zoning and the railway sector. The reduction of the latter was considered, due to the presence of competing road infrastructures as required by recent regulatory provisions (D.M. 29/11/2000, D.P.R. 30/03/2004 n 142). The simulations indicated the existence of noise pollution which makes it necessary to adopt noise abatement measures, especially in view of an improvement in the railway service and expansion of urban setting. Although apparently more invasive compared to a traditional insertion of acoustic barriers (average L_{eq} reduction=6÷7dB(A)), the option that provides for the burial of the section of the railway track closest to the settlements (average L_{eq} reduction=13÷14dB(A)) represents the solution that brings the best benefits both from an acoustic and urban liveability point of view. Sometimes even with the application of the proposed solutions, the levels still exceed the regulatory limits. This confirms that the solution to the problem requires the implementation of more than one alternative and the intervention, as well as on the infrastructure, on the receivers, as with the replacement of the fixtures.

References

1. Licitra, G.; Fredianelli, L.; Petri, P.; Vigotti, M.A. Annoyance Evaluation due to overall railway noise and vibration in Pisa urban areas. *Science of the Total Environment* **2016**, 568, 1315-1325.
2. EEA, European Environmental Agency, 2014. EEA report no 10/2014. Noise in Europe 2014. Available online: <http://www.eea.europa.eu/publications/noise-in-europe-2014> (accessed on 30 April 2018).
3. Asdrubali, F. Criteri per l'esecuzione dei piani di contenimento e abbattimento del rumore prodotto dalle infrastrutture ferroviarie. In *Collana Tecnico Scientifica Tutela dell' Ambiente dall' Inquinamento Acustico*; Morlacchi Editore: Perugia, Italia, **2010**; Volume II.
4. Firmi, P.; Mele, R. L'analisi dello stato di inquinamento acustico sulla rete delle FFSS. In *Atti del XXV Congresso Nazionale dell'Associazione Italiana di Acustica*-Volume II, Perugia, **1997**.
5. Brochure Torino Porta Susa. Available online : <http://www.italferr.it/content/dam/italferr/expertise/attivita%20design-e-architettura/stazioni/BROCHURE-TORINO-PORTA-SUSA.pdf> (accessed on 30 April 2018).
6. Roma Mobilità. Piano Generale del Traffico Urbano (PGTU), Roma Mobilità. Available online: <https://romamobilita.it/it/progetti/piano-generale-traffico-urbano-pgtu> (accessed on 26 February 2018)

7. Spectra. SoundPLAN Software. Available online: <https://www.spectra.it/prodotti/fonometri-vibrometri-copy/soundplan/> (accessed on December 2017)
8. Regione Lazio, Open Data. Available online: <http://dati.lazio.it/catalog/it/dataset/carta-tecnica-regionale-2002-2003-5k-roma> (accessed on 16 December 2017)
9. L. 26/10/**1995**, n. 447. Legge Quadro sull' inquinamento acustico (s.m.i. DLGS 42/**2017**)
10. D.P.C.M. 14/11/**1997**. Determinazione dei valori limite delle sorgenti sonore e classificazione del territorio comunale.
11. D.P.R. 18/11/**1998**, n. 459. Regolamento recante norme di esecuzione dell'articolo 11 della legge 26 ottobre 1995, n. 447, in materia di inquinamento acustico derivante da traffico ferroviario.
12. D.P.R. 30/03/**2004**, n. 142. Disposizioni per il contenimento e la prevenzione dell'inquinamento acustico derivante dal traffico veicolare.
13. D.P.C.M. 29/11/**2000**, n. 142. Criteri per la predisposizione, da parte delle società e degli enti gestori dei servizi pubblici di trasporto o delle relative infrastrutture, dei piani degli interventi di contenimento e abbattimento del rumore.
14. D.Lgs 30/04/**1992**, n.285. Codice della Strada.
15. Norme CNR 28/07/1980, n. 78. Norme sulle caratteristiche geometriche delle strade extraurbane.
16. Buratti, C. Criteri per l' esecuzione dei piani di contenimento ed abbattimento del rumore prodotto dalle infrastrutture stradali. In *Collana Tecnico Scientifica Tutela dell' Ambiente dall' Inquinamento Acustico*; Morlacchi Editore: Perugia, Italia, **2010**; Volume I.
17. C140909-UrbanMobilityCenter-Comune di Aprilia, Flussi di traffico. Report relativo alla campagna di monitoraggio eseguita. Available online: http://www.plusaprilia.it/cras/public/Relazione_campagna_mon.pdf (Accessed on 26 February 2018)
18. Moncada Lo Giudice, G. Tecniche di misura ed abbattimento del rumore. In *Collana Tecnico Scientifica Tutela dell' Ambiente dall' Inquinamento Acustico*; Morlacchi Editore: Perugia, Italia, **2010**; Volume VIII.
19. Latrofa, E.M.; Latrofa, R. Criteri per la valutazione degli interventi di bonifica acustica. In *Collana Tecnico Scientifica Tutela dell' Ambiente dall' Inquinamento Acustico*; Morlacchi Editore: Perugia, Italia, **2010**; Volume VII.
20. ISTAT data, Demographic Statistics. Available online: <https://www.tuttitalia.it/statistiche/> (Accessed on 30 April 2018).
21. D.M. 29/11/**2000**, Allegato 4. Criterio di valutazione dell'attività di risanamento da ascrivere a più sorgenti sonore che immettono rumore in un punto.
22. Collegio di Ingegneri e Architetti di Milano. *Prontuario DEI*; Tipografia del Genio Civile: Milano, Italia, **2018**.
23. Osservatorio del Mercato Immobiliare. Available online: <https://www.agenziaentrate.gov.it/portale/schede/fabbricatiterreni/omi/banche-dati/quotazioni-immobiliari> (Accessed on September 2018)

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Valorization of *Cynara Cardunculus* L. to chemicals and biofuels

Serena Ciorba¹, Claudia Antonetti¹, Marco Martinelli¹, Ylenia Lubrano¹, Valentina Coccia^{2,3}, Franco Cotana^{2,3} and Anna Maria Raspolli Galletti^{1,*}

¹ Department of Chemistry and Industrial Chemistry, University of Pisa, Via G. Moruzzi 13, 56124, Pisa, Italy

² CIRIAF - Interuniversity Research Center on Pollution and Environment "M. Felli", Via G. Duranti 67, 06125, Perugia, Italy

³ Department of Engineering, University of Perugia, Via G. Duranti 63, 06125, Perugia, Italy

* Author to whom correspondence should be addressed. E-Mail: anna.maria.raspolli.galletti@unipi.it

Abstract: Hydrolysis of lignocellulosic biomass is an efficient way to produce valuable bio-based platform chemicals, such as levulinic acid, whose derivatives find increasing applications as bio-fuels, intermediates for chemical and pharmaceutical industries, food additives, surfactants, solvents and polymers. In this research, the acid-catalyzed hydrolysis of waste residue of *Cynara Cardunculus* L. (cardoon), remaining after seeds removal for oil exploitation, was investigated. The cardoon residue was employed as received and after steam explosion treatment, being the last a feedstock enriched in cellulose. Since both types of cardoon represent material with low value, the investigation was carried out adopting the *High Gravity* approach, using biomass loadings as higher as possible in order to achieve the maximum levulinic acid concentration in the hydrolyzates with an appreciable yield. Also the effect of main reaction parameters, such as catalyst type and loading, reaction time, temperature and heating methodology, on the hydrolysis performance was assessed. Levulinic acid molar yields up to 53mol% and levulinic acid concentrations up to 62 g/L were reached. In addition, formic acid, which is also a valuable compound, was always co-produced. Moreover, our preliminary studies on one-pot alcoholysis of cardoon in *n*-butanol demonstrate the possibility of direct production of the corresponding butyl levulinate with good yield. The very interesting achieved results of this work indicate that such waste biomass is a promising feedstock for the sustainable production of levulinic acid and alkyl levulinates, paving the way towards a real circular economy.

Keywords: cardoon; waste biomass; hydrolysis; levulinic acid; alcoholysis; alkyl levulinates; bio-fuels; microwave; autoclave; circular economy.

1. Introduction

Renewable resources have garnered increasing interest due to shortage of petroleum, recurring rise in its price and environmental deterioration associated with its consumption, including pollutant by-products and greenhouse gases emission. The serious need to explore alternative resources to traditional ones for the production of chemicals and fuels has encouraged a new, more aware international policy of energy and economy. As a matter of fact, the European Union has recently incremented the amount of renewable fraction inside bio-fuels and also the Italian legislation requires that 10% of fuels on sale in Italy be made of bio-fuel by 2020 [1, 2]. The use of waste biomass for energy purposes reduces the greenhouse effect compared to fossil fuels, since biomass releases the same amount of carbon dioxide which has previously absorbed from atmosphere during photosynthesis processes. Additionally, it is worthy of notice that methane, a greenhouse gas 25 times more powerful than carbon dioxide, is emitted during decomposition of organic material in landfills [3, 4]. In this scenario, not only thermo-valorization but also chemical conversion of nonedible biomass to bio-molecules suitable for new applications should be developed and implemented, without any conflict with food chain. In particular, in this regard, the ability to employ as starting material residual or waste biomasses is an added value and fits with the concept of circular economy. In fact, the hydrolysis of lignocellulosic biomass is an efficient way to produce valuable platform chemicals, such as levulinic acid (LA) [5]. The last has been highlighted by the United States Department of Energy in 2010 as one of the 10 most promising building blocks in chemistry [6]. Due to multiple functional groups, including one carboxyl and one carbonyl, LA can be converted in various products for large-volume chemical markets, as bio-fuels, intermediates for chemical and pharmaceutical industries, food additives, surfactants, solvents and polymers [7]. In particular, the most promising LA derivatives for bio-fuels production are alkyl levulinates (ALs) and 2-methyltetrahydrofuran (MTHF) [8-10]. ALs can be advantageously used as cold flow improvers in biodiesel and as oxygenate additives for gasoline and diesel fuels. In addition, taking into account that levulinates do not contain sulfur, its emissions can decrease with the addition of ALs to diesel blends. MTHF is potentially suitable as additive in gasoline since it is completely miscible with such fuel and has a high Research Octane Number which is a fundamental requirement for current gasoline motors. Furthermore, LA is a precursor of γ -valerolactone and valeric acid whose derivatives have potential applications in bio-fuels [7, 11]. However, the yield of LA synthesis is strongly affected by the type of feedstock [5, 12]. Indeed, biomass can be made of variable content of polymers, such as cellulose (30-55 wt%), hemicellulose (20-50 wt%) and lignin (10-30 wt%) depending on its species and origin and the composition can change by applying pre-treatments [12]. Taking into consideration that LA is produced via hydrolysis of hexose sugars (glucose, fructose, mannose and galactose) that mainly derived from de-polymerization of cellulose and partly from hemicellulose fractions, cellulose-rich biomasses result the most suitable feedstock [13]. On this subject, *Cynara Cardunculus* L. (cardoon) represents a potential candidate as starting material for LA green synthesis. *Cynara Cardunculus* L. is a versatile Mediterranean crop with a wide spectrum of potential applications, being a rich source of fibers, oils and bioactive compounds [14]. Interestingly, the cultivation of such perennial herbaceous species shows several advantages: it is adapted to climate change and it can easily grow on marginal or uncultivated lands with modest inputs, such as little irrigation, care and minimal need of nutrients

[15]. The seeds of the flower are recovered for oil production and employed in food-chain or bio-diesel supply chain. On the other hand, the nonedible lignocellulosic residues of this crop are reduced to a size of 20-40 mm by chipping and/or can undergo pre-treatments that favor further exploitation of this biomass [16, 17]. Steam explosion is the most commonly used and cost-effective method for pre-treatment of lignocellulosic materials [18, 19]. According to this procedure, chipped biomass is treated with high-pressure saturated steam for a few minutes, at initial temperatures of 160-260°C corresponding to pressure of 0.69–4.83 MPa, and then the pressure is rapidly reduced, which makes the materials undergo an explosive decompression with fibers damage. The process causes hemicellulose degradation and lignin transformation due to high employed temperatures, and, in addition, it reduces the crystallinity of cellulose, thus increasing the potential of cellulose hydrolysis.

In the present research, two types of cardoon waste residues, remaining after seeds removal, were studied: the first one is the non-treated material, whereas the second one is the waste starting residue after a steam-explosion pre-treatment. Acid-catalyzed hydrolysis, assisted by microwave irradiation, was successfully performed for both samples and the effect of the main reaction parameters was investigated. Taking into account the high reached LA concentration, the hydrolysis of steam-exploded cardoon was also performed in batch autoclave in the perspective of industrial scaling-up.

In addition, the direct production of levulinates by alcoholysis of such raw biomass was also studied, this strategy being more promising than the generally adopted two-steps procedure from LA [20]. Indeed, the one-pot synthesis does not require intermediate operations concerning LA concentration and purification and reduces also the waste water treatment [21-23]. In particular, in this work, the one-pot alcoholysis reaction of cardoon in *n*-butanol to produce *n*-butyl levulinate (BL) was performed in microwave reactor with good yield. The highly interesting results of both hydrolysis and butanolysis highlight cardoon as a promising feedstock for multi-products biorefineries. A notable example of third generation biorefinery fed by cardoon is represented by the industrial site in Porto Torres (Italy). Novamont S.p.A. and ENI Versalis S.p.A. converted a petrochemical refinery into an integrated green chemicals plant, which involves local agriculture, including cultivation of *Cynara Cardunculus* and, currently, the production site is dedicated to bio-plasticizers and bio-lubricants [24]. However, the new challenge for this innovative biorefinery is to adapt the manufacturing processes also to the synthesis of LA and ALs from residual biomasses, given the rapidly expanding demand of bio-fuels.

2. Experimental

2.1. Materials

Two types of cardoon waste residues after seeds removal were investigated: non pre-treated cardoon (C) and steam explosion pre-treated one (E). Catalysts and chemicals were purchased from Sigma-Aldrich and employed as received: hydrochloric acid (HCl, 37 wt%), sulfuric acid (H₂SO₄, 95 wt%), 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (HMF, 98%), levulinic acid (LA, 98%), formic acid (FA, 98%), glucose (99.5%), acetic acid (99%), furfural (99%), water for HPLC; *n*-butanol (94,5%), *n*-dodecane (99%), di-*n*-butyl levulinate (BL, 98%), di-butyl ether (BE, 99%) and *n*-butyl acetate (99.5%).

2.2. Methods

2.2.1. Compositional analysis of row biomass

For both C and E cardoon residues the contents of cellulose, hemicellulose and lignin were determined according to NREL protocol, as well as extractives and ash [25]. Also the content of humidity was estimated according to NREL procedure [26].

2.2.2. Acid-catalyzed hydrolysis of cardoon

Hydrolysis reactions were carried out in deionized water, using HCl or H₂SO₄ as catalyst, in the single-mode microwave reactor CEM Discover S-class System (maximum pulsed-power= 300 W, 35 ml pyrex vial) at 190°C for 20 minutes. The reaction slurries were mixed with a magnetic stirrer and irradiated up to the set-point temperature. During the reaction, pressure and temperature values were continuously acquired with the software and controlled with a feedback algorithm to maintain the constant temperature. Batch experiments were carried out also in an electrically heated 600 mL Parr zirconium made-fixed head autoclave equipped with a P.I.D. controller (4848). The reactor was pressurized with nitrogen up to 30 bar and the reaction mixtures was stirred using a mechanical overhead stirrer. The reactions in batch autoclave were performed at the fixed temperature of 190°C, for 2 hours. At the end of each reaction, the reactors were rapidly cooled at room temperature by blown air, the hydrolyze was separated from solid residuals by vacuum filtration, filtered with a PTFE filter (0.2 µm) and analyzed by means of high-pressure liquid chromatography (HPLC) with a refractive index detector.

2.2.3. Acid-catalyzed alcoholysis of cardoon

Alcoholysis reactions were carried out in *n*-butanol, using H₂SO₄ as catalyst, in the microwave reactor CEM Discover S-class System at 190°C for 15 minutes. At the end of each reaction, the slurry was filtered under vacuum on a crucible and the liquid samples were diluted with acetone and analyzed by a gas chromatograph coupled with a flame ionization detector (GC-FID).

2.2.4. Analytical techniques

Liquid samples deriving from hydrolysis were analyzed by a HPLC system (Perkin Elmer Flexer Isocratic Platform) equipped with a Benson 2000-0 BP-OA column (300 mm x 7.8 mm) and coupled with a Waters 2140 refractive index detector. A 0.005 M H₂SO₄ aqueous solution was adopted as mobile phase, maintaining the column at 60 °C with the flow-rate of 0.6 mL/min. The concentrations of hydrolysis products were determined from calibration curves obtained with external standard solutions. Each analysis was carried out in duplicate and the reproducibility of this analysis was within 3%.

Liquid samples from alcoholysis were analyzed by a GC-FID instrument (DANI GC1000 DPC) equipped with a fused silica capillary column - HPPONA cross-linked methyl silicone gum (20 m x 0.2 mm x 0.5 µm). The injection and flame ionization detector ports were set at 250°C. The oven

temperature program was set at 90°C for 3 minutes and then increased at the rate of 10°C/min till it reached 260°C, where it was maintained for 5 minutes, and lastly up to 280°C with the rate of 10 °C/min and maintained for 3 minutes. Nitrogen was used as the carrier gas, at the flow rate of 0.2 mL/min. The quantitative analysis of alcholysis products was performed by calibration using *n*-dodecane as internal standard. Each analysis was carried out in duplicate and the reproducibility of this analysis was within 5%.

The molar and the ponderal yields of the compounds of interest were calculated according to Equation 1 and 2, respectively.

$$\text{Molar Yield (mol\%)} = \frac{\text{product (mol)}}{\text{anhydrous glucose unit in starting biomass (mol)}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Ponderal Yield (wt\%)} = \frac{\text{product (g)}}{\text{dry starting biomass (g)}} \times 100 \quad (2)$$

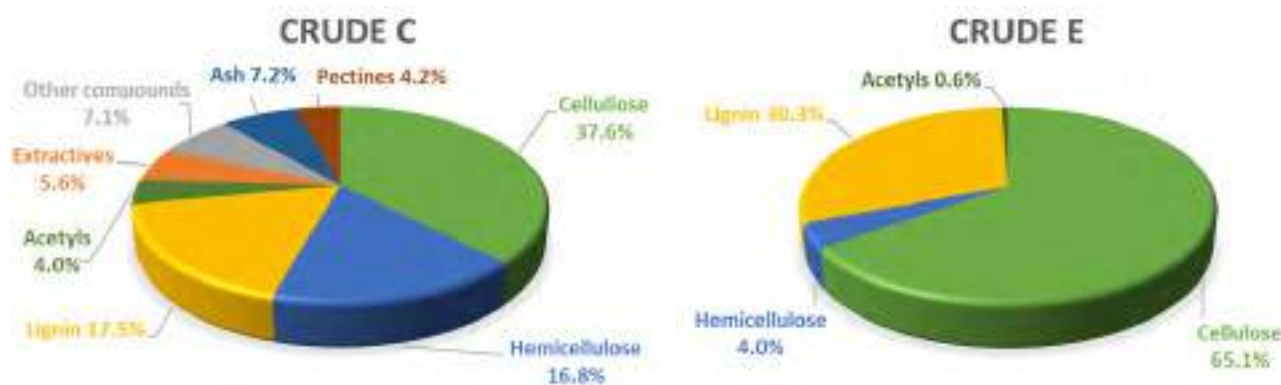
Fourier Transform-Infrared (FT-IR) spectra for raw biomasses and solid residues after reactions were recorded in attenuated total reflection (ATR) mode with a Spectrum-Two Perkin-Elmer spectrophotometer. The acquisition of each spectrum provided 12 scans, with a resolution of 8 cm⁻¹, in the wavenumber range between 4000 and 450 cm⁻¹.

3. Results and discussion

3.1. Compositional analysis of crude cardoon

Figure 1 reports the chemical compositions of the two investigated biomasses. Both C and E have a high content of cellulose (about 38 and 65 wt%, respectively). However, as expected, after the steam explosion pre-treatment, hemicellulose amount decreases (from about 17 to 4 wt%) and extractives and ash are removed. On the other hand, lignin increases from about 17 up to 30 wt%, mainly due to the reduction of the other components. Due to the high pressure wet pre-treatment, the resulting residue E shows a much higher content of humidity than C, whose values are about 73.6 and 5.9 wt%, respectively.

Figure 1. Cardoon (C and E) chemical compositions reported as wt% over dry biomass.



3.2. Hydrolysis of C and E cardoon assisted by microwave heating

At the beginning, a preliminary study of the catalyst type effect on the LA formation was performed: hydrolysis of dry cardoon, both C and E, was performed using two homogenous catalysts, HCl and H₂SO₄. The amount of those mineral acids employed in each run was calculated in order to have the same concentration of hydronium ions in the starting mixtures. Table 1 reports the results for the experiments carried out employing the dry biomass loading of 10 wt%, in MW reactor at 190°C for 20 minutes and the corresponding substrate to catalyst molar ratio (mol of anhydrous glucose unit in the starting biomass/mol of catalyst), sub/cat (mol/mol). When sulfuric acid is used, lower LA molar yields are obtained, 42 and 41 mol% for C and E cardoon samples, respectively, compared to 49 and 48 mol% when HCl is used. As it is reported in previous studies, hydrochloric acid enhances LA hydrolysis via one-pot mechanism, since Cl⁻ ions catalyze intermediate 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (HMF) rehydration reaction, while SO₄²⁻ are responsible of an inhibitor effect [27]. In all the runs of this work, low amounts of non-converted glucose are detected while no intermediates, such as furfural and HMF, are observed. On the other hand, appreciable amounts of formic acid (FA), which is another commodity chemical [7], was formed by hydrolysis of both C and E cardoon samples. Indeed, FA is co-produced during biomass hydrolysis [28] and its use in several fields has further encouraged the interest in LA synthesis. In our experiments, FA formation seems to be slightly facilitated when HCl is used (Table 1). On the basis of the results of the screening test, only HCl was selected for the subsequent investigation.

Table 1. Results of the hydrolysis experiments on dry C and E cardoon, with different catalysts, HCl and H₂SO₄. Experimental conditions: 190°C, 20 min, biomass loading = 10wt%, MW heating.

	Run	C01	C02	E01	E02
	Catalyst	HCl	H ₂ SO ₄	HCl	H ₂ SO ₄
	Sub/cat (mol/mol)	0.9	1.8	0.5	0.9
Product (g/L)					
Glucose		0.2	0.1	0.1	0.5
Acetic acid		5.6	6.0	-	-
FA		8.2	7.1	7.9	7.1
LA		15.5	13.0	26.9	22.5
Yield					
FA ponderal yield (wt%)		7.0	6.1	6.7	6.1
LA ponderal yield (wt%)		13.3	11.2	23.0	19.3
LA molar yield (mol%)		49.3	41.5	48.4	40.7

A second parameter, the biomass humidity, was assessed in the initial study on LA formation: both cardoons as received and desiccated samples were heated in MW reactor at the same experimental conditions (190°C, 20 min, biomass loading 10 wt%, sub/cat 0.9 mol/mol, HCl as catalyst). As it is shown in Table 2, similar LA molar yields were obtained: 49 and 51 mol% for dry and wet C, respectively, and 46 and 50 mol% for dry and wet E, respectively. Even on FA formation no moisture effect was observed, as reported in Table 2.

Table 2. Results of the hydrolysis experiments on C and E cardoon, with dry and wet samples. Experimental conditions: 190°C, 20 min, biomass loading = 10 wt% (referred to dry loaded mass), sub/cat = 0.9 mol/mol, HCl as catalyst, MW heating.

	Run	C01 (dry)	C03 (wet)	E01 (dry)	E03 (wet)
Product (g/L)					
Glucose		0.1	0.2	0.1	0.1
Acetic acid		5.6	5.6	-	-
FA		8.2	8.5	9.4	9.3
LA		15.5	15.9	25.5	27.5
Yield					
FA ponderal yield (wt%)		7.0	7.3	8.1	8.0
LA ponderal yield (wt%)		13.3	13.6	22.0	24.0
LA molar yield (mol%)		49.3	50.7	46.2	50.0

Since wet biomass can be used without any significant performance changes and taking into account that cardoon drying would be an additional step, increasing the cost of biomass processing, only as-received wet cardoon samples were considered for a more detailed investigation. The *High Gravity* approach was used increasing the biomass loading as much as possible in order to achieve the highest products concentration. Such method presents several advantages for an industrial application: it enables the concentration of crude products, the reduction of costs for their purification and the decreasing of waste water amount to be treated. On the other hand, in an over-loaded reactor, a more difficult physical agitation of the reaction slurry could lead to a collapse of the products yield. Table 3 reports the results of hydrolysis experiments with progressively increased biomass loading (from 10 up to 20 wt%), keeping constant the other reaction parameters (190°C, 20 minutes, HCl as catalyst, sub/cat ratio 0.9 mol/mol, MW heating). No important decrease of the yields is observed but higher LA concentrations, from 16 up to 35 g/L for C samples and from 28 to 60 g/L for E ones were reached.

Table 3. Results of the hydrolysis experiments on wet C and E cardoon, with different biomass loadings, 10, 15 and 20 wt%. Experimental conditions: 190°C, 20 min, sub/cat = 0.9 mol/mol, HCl as catalyst, MW heating.

	Run	C03	C04	C05	E03	E04	E05
	Biomass loading (wt%)	10	15	20	10	15	20
Product (g/L)							
Glucose		0.2	0.5	-	0.1	-	-
Acetic acid		5.6	8.6	-	-	-	-
FA		8.5	12.7	12.7	9.3	11.7	12.5
LA		15.9	23.9	34.6	27.5	47.0	59.7
Yield							
FA ponderal yield (wt%)		7.3	7.0	4.8	8.0	6.1	4.5
LA ponderal yield (wt%)		13.6	13.0	13.0	23.6	24.6	21.1
LA molar yield (mol%)		50.7	48.1	48.5	49.7	51.8	44.5

Although HCl is a powerful agent for cellulose degradation, it is toxic and hazardous and strongly acid reaction media require corrosion-resistant and expensive reactors, also implying technical issues

concerning the catalyst recovery. Then, it is of paramount importance to use low concentration of HCl in order to minimize its impact on the environment and the industrial scale-up cost. In this regard, Table 4 reports the results of experiments performed with different HCl amounts, adopting the substrate/catalyst ratios from 0.9 up to 2.0 mol/mol. It is interesting to highlight that LA molar yield is not affected by the reduction of catalyst content, at least in the range of the investigated substrate/catalyst ratios.

Table 4. Results of the hydrolysis experiments on wet C and E, with different sub/cat ratios, 0.9, 1.5 and 2.0 mol/mol. Experimental conditions: 190°C, 20 min, biomass loading = 20wt%, MW heating.

	Run	C05	C C06	C07	E05	E06	E07
	Sub/cat (mol/mol)	0.9	1.5	2.0	0.9	1.5	2.0
Product (g/L)							
Glucose		-	-	-	-	-	-
Acetic acid		-	9.7	-	-	-	-
FA		12.7	13.4	12.7	12.5	15.9	20.4
LA		34.6	27.8	34.3	59.7	55.4	59.0
Yield							
FA ponderal yield (wt%)		4.8	5.2	5.0	4.5	6.0	7.7
LA ponderal yield (wt%)		13.0	10.7	13.3	21.1	20.7	22.4
LA molar yield (mol%)		48.5	39.8	49.6	44.5	43.6	47.3

In general, for both E and C samples promising values of LA molar yields are obtained and no significant amounts of side-products, as non-converted glucose, HMF and furfural, are observed. In the case of E biomass hydrolysis, even acetic acid is not observed, having the crude E sample a low content of hemicellulose and acetyl groups. Moreover, higher LA concentrations are achieved from steam-exploded cardoon than the non-treated one (the maximum reached value is about 60 g/L for E and 35 g/L for C, as reported in Table 4). As a matter of fact, the pre-treatment induces a transformation of the plant matrix structure, enhancing cellulose de-polymerization to glucose and subsequent reactive steps to LA [18].

On the basis of these results, treated cardoon E was selected for further studies regarding the effect of reaction time on LA formation. As reported in Table 5, experiments were carried out on E sample at different reaction times of microwave irradiation, from 20 to 60 minutes, under the same conditions of temperature (190°C), sub/cat ratio (2.0 mol/mol) and biomass loading (20 wt%). A slight time effect was observed on the hydrolysis efficiency, achieving the best LA yield of about 50 mol% and the highest LA concentration of about 62 g/L, both after 40 minutes of heating.

Summarizing the effects of the main reaction parameters, such as biomass and catalyst loadings and reaction time, on hydrolysis reaction of E cardoon, the highest values of LA concentrations are reached with the maximum biomass quantity, 20 wt%, that can be charged in the MW reactor and when the reaction slurry is heated for not very long time or low amount of catalyst. In fact, LA concentration of 59.7 g/L is obtained after 20 min with sub/cat = 0.9 mol/mol, while the value of 62.1 g/L after 40 min with sub/cat = 2.0 mol/mol. The trend of LA formation with the catalyst loading highlights that additional catalyst would not improve the efficiency of the reaction.

Table 5. Results of the hydrolysis experiments on wet E, with different reaction times, 20, 40 and 60 minutes. Experimental conditions: 190°C, sub/cat = 2.0mol/mol, biomass loading = 20wt%, MW heating.

	Run	E07	E08	E09
	Time (min)	20	40	60
Product (g/L)				
Glucose		-	-	-
FA		20.4	19.3	12.9
LA		59.0	62.1	57.5
Yield				
FA ponderal yield (wt%)		7.7	7.4	5.0
LA ponderal yield (wt%)		22.4	23.6	21.8
LA molar yield (mol%)		47.3	49.9	46.1

As results, green and energy saving conditions, such as low acid concentration and shortened heating, for the conversion in water of significant amount of biomass can be adopted.

3.3. Hydrolysis of *E cardoon* in batch autoclave with conventional heating

On the basis of the results discussed in the previous section, cellulose-rich steam-exploded cardoon was found to be a very reactive biomass. Therefore, the hydrolysis reaction of E sample was also performed in batch autoclave in order to adopt operational conditions more similar to those of industrial plants. Taking into account that the heat transfer process in autoclave is slower than the heating mechanism in MW reactor, longer reaction times, 120 minutes, were applied in autoclave. In the case of MW irradiation, runs with different reaction times were carried out, however, in Table 6 are reported the most promising results reached after 20 and 40 minutes of heating with 10 and 15 wt% of biomass loading, respectively. Table 6 also shows the results of autoclave experiments compared with those obtained under MW irradiation.

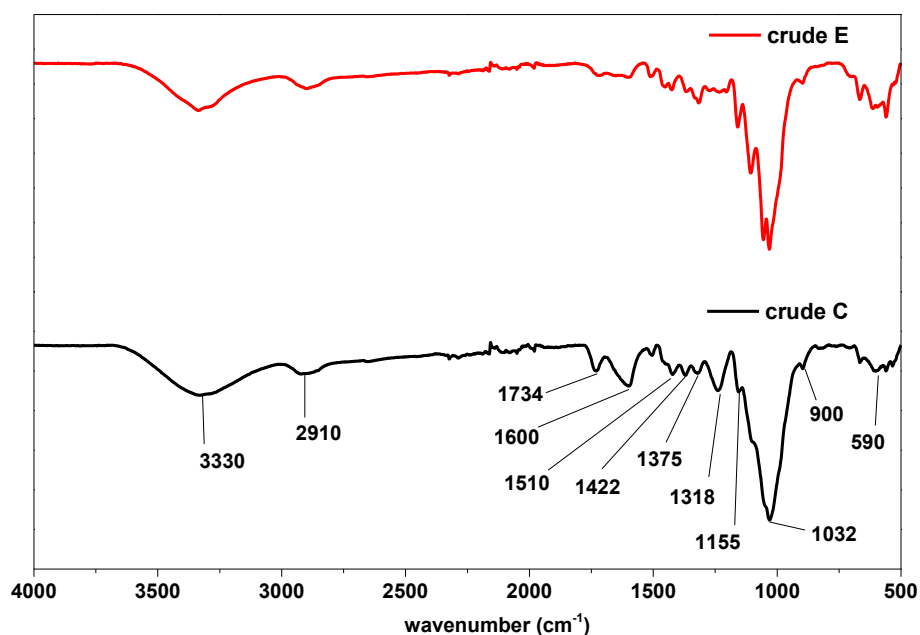
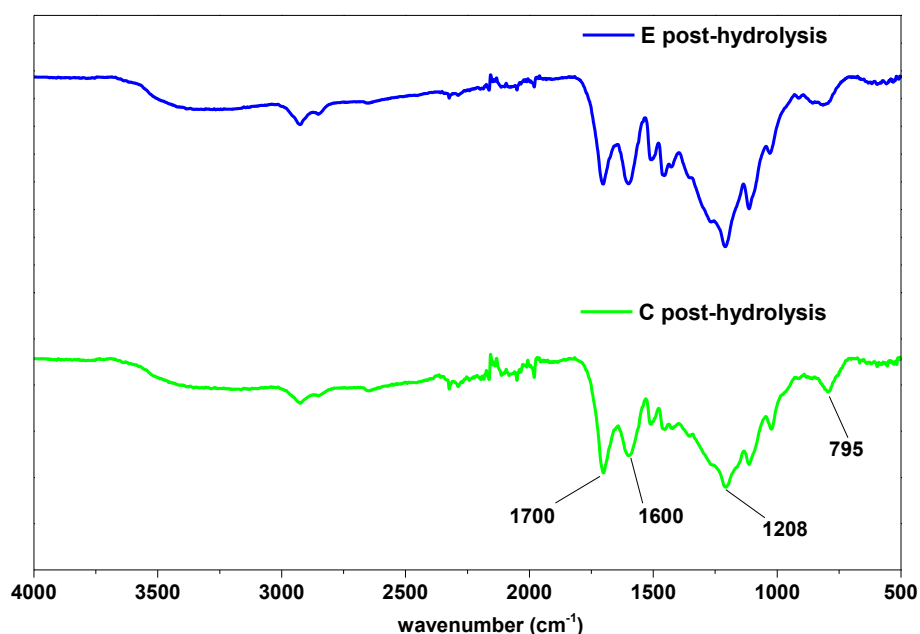
Table 6. Results of the hydrolysis experiments on E cardoon, in MW reactor and batch autoclave. Experimental conditions: 190°C, HCl as catalyst.

	Run	E03	E11	E10	E12
	Reactor	MW	autoclave	MW	autoclave
	Biomass loading (wt%)	10	10	15	15
	Sub/cat (mol/mol)	0.9	1.0	1.5	1.5
	Time (min)	20	120	40	120
Product (g/L)					
Glucose		0.1	0.2	-	-
FA		9.3	11.9	12.1	15.7
LA		27.5	29.3	45.5	41.4
Yield					
FA ponderal yield (wt%)		8.0	10.2	6.5	8.5
LA ponderal yield (wt%)		23.6	25.2	24.6	22.3
LA molar yield (mol%)		49.7	53.1	51.8	47.1

In the case of biomass loading of 10 wt%, similar LA molar yields were reached, 50 and 53 mol% in MW and autoclave, respectively, while in the case of 15 wt% of biomass loading, heating in autoclave resulted in slightly lower yield, 47 mol%, compared to 52 mol% in MW, probably because the increment of biomass makes harder to have homogeneous slurry and temperature in autoclave reactor. However, the high reached LA concentrations, about 46 g/L in MW and 41 g/L in autoclave, demonstrate that both heating methodologies can be successfully applied for the biomass conversion process.

3.4. FT-IR characterization of crude cardoon and post-hydrolysis solid residuals

Figure 2 reports the FT-IR spectra registered in ATR mode for the starting crude cardoon (both C and E samples). Figure 3 shows the FT-IR spectra of the solid residues recovered after hydrolysis reaction of C and E, carried out in MW reactor at 190°C for 20 minutes, adopting the biomass loading of 20 wt% and the sub/cat ratio of 0.9 mol/mol. The spectrum of crude C (Fig. 2, black line) shows characteristic signals of the three bio-polymers cellulose, hemicellulose and lignin: a broad band at about 3330 cm^{-1} assigned to vibration mode of O-H bonds and a band at 2910 cm^{-1} assigned to C-H stretching of methyl and methylene groups. The peak at 1734 cm^{-1} is due to C=O stretching in acetyl group and carboxylic acid of hemicellulose, while the signals at 1600 and 1510 cm^{-1} are attributed to aromatic C=O stretching and C=C vibration of lignin [29, 30]. Weak peaks are observed at 1422, 1375 and 1318 cm^{-1} that can be assigned to C-H asymmetric mode of CH_2 in cellulose, aromatic C-H and C-O in lignin, respectively [31, 32]. The band at 1239 cm^{-1} is due to C-O stretching of alcoholic, phenolic and ether groups [32]. The peak at 1155 cm^{-1} is assigned to C-O-C asymmetric stretching in cellulose and hemicellulose, the intense peak at 1032 cm^{-1} to C-O-H stretching and the one at 900 cm^{-1} to anomeric vibration at the β -glycosidic linkage, while the band at 590 cm^{-1} can be due to aromatic C-H bonds [33, 34]. As expected, the peaks at 1734 and at 1600 cm^{-1} are not noticeable in the spectrum of crude E (Fig. 2, red line), since the steam-explosion pre-treatment degrades hemicellulose and lignin. The FT-IR spectroscopy in ATR mode allows the characterization of functional groups on the material surface, and the analysis is in agreement with the bulk composition determined by NREL procedure for the samples of raw cardoon. In the case of the solid residues (Figure 3), peaks characteristic of cellulose, such as the intense peak at about 1100 cm^{-1} and the peak at about 900 cm^{-1} , are strongly decreased in accordance with the fact that cellulose was efficiently converted to LA. However, signals that may be assigned to by-products, such as humins, appear: a peak at about 1700 cm^{-1} due C=O stretching, that at about 1600 cm^{-1} due to stretching vibration of C=C bonds of furanic rings and that at about 795 cm^{-1} due to aromatic bending off the plane of the C-H bond [34, 35]. Broad absorbance in the 1300 – 1100 cm^{-1} region could be ascribed to multiple C–OH stretching bonds. However, the intense signal at about 1200 cm^{-1} could arise also from the presence of ether bonds [Tsilomelekis]. Humins can result from condensation reactions between sugars, HMF, and intermediates during the dehydration of carbohydrates [36-39] and their formation can be competitive with the re-hydration of HMF to LA. Moreover, humins are complex and recalcitrant carbonaceous materials that can cover the substrate surface, making it less accessible to acid attack. Therefore, inhibition of such compounds could lead to higher LA yield than the ones obtained so far and this will be the aim of a further study with the purpose of minimizing or valorizing side reactions.

Figure 2. FT-IR spectra of starting crude cardoon samples: C (black line) and E (red line).**Figure 3.** FT-IR spectra of solid residues after hydrolysis reactions: C post-hydrolysis (green line) and E post-hydrolysis (blue line).

3.5. Alcoholysis of *E* cardoon assisted by microwave heating

In the second part of our investigation, the one-pot alcoholysis reaction of *E* cardoon in *n*-butanol to produce BL was conducted in microwave reactor and the results are reported in Table 8. This procedure allowed us to convert the starting biomass while saving time and resources. Indeed, in presence of a low content of acid catalyst (1.2 wt% of H₂SO₄) and applying only 15 minutes of heating,

the butanolysis led to a BL molar yield of about 43 mol% using the biomass loading of 8 wt%. In addition to BL, di-butyl-ether (BE) was formed from butanol dehydration (Table 7). Although BE is another valuable compound for biofuels [40], such side reaction consumes solvent and produces water, in addition to the moisture already present in the loaded cardoon, leading to a possible phase separation in a water/BuOH/BE system [41]. A considerable decrease of BL yield (molar yield of about 20%) was observed when the biomass loading increased to 15 wt%, essentially due to a difficult mixing of solid substrate with solvent and catalyst. Thus, reaction conditions need to be optimized but this preliminary study demonstrates that direct BL production can be performed not only from conventional starting materials (LA, disaccharides, polysaccharides and furfuryl alcohol [20]), but also directly using cardoon as raw feedstock.

Table 7. Results of the butanolysis experiments on wet E cardoon with different biomass loadings, 8 and 15 wt%. Experimental conditions: 190°C, 15 min, H₂SO₄ as catalyst (1.2 wt%), MW heating.

	Run	A-E1	A-E2
	Biomass loading (wt%) ^a	8	15
Product (g/g) ^b			
Butyl acetate		-	0.0384
BE		0.8169	0.0784
BL		0.3000	0.1392
Yield			
BL ponderal yield (wt%)		26.4	12.8
BL molar yield (mol%)		42.5	19.8

^a The reported biomass loadings are referred to dry biomass.

^b The reported products amounts are expressed as grams of product for 1 g of starting dry biomass.

4. Conclusions

In this paper, the acid-catalyzed hydrolysis of waste cardoon residues from agro-industry to the valuable platform chemical LA was investigated. Seeds-removed cardoon was employed as such and after steam-explosion pre-treatment, the latter being a cellulose-rich feedstock. Microwave-assisted hydrolysis reactions of both biomasses led to high values of LA molar yield and concentration, up to about 52 mol% and 62 g/L, respectively, for steam-exploded cardoon. In this regard, the last one was found particularly reactive and its hydrolysis was also performed in autoclave, reaching LA yield and concentration of about 53 mol% and 41 g/L, respectively, demonstrating as such process can be successfully realized in traditional industrial reactors. The achieved interesting results highlight that eco-friendly reaction conditions, such as high biomass/acid catalyst ratio, water as reaction medium and energy-saving heating, can be adopted for the conversion of low-cost residual cardoon, implying that a sustainable exploitation of such biomass can be developed. Indeed, not only the use of a renewable feedstock, but also methods that minimize environmental impact are necessary to ensure a truly green process. Moreover, a preliminary study on acid-catalyzed butanolysis of steam-exploded cardoon, with appreciable values of BL yield, up to about 43 mol%, proves that innovative processing plants fed by such waste biomass can supply a wide range of value-added products, including bio-fuel

additives. In conclusion, the proposed approaches represent an alternative solution to reduce consumption of fossil resources and carbon dioxide emission and to recycle massive amounts of agricultural residues in line with the concept of third generation biorefinery.

5. Acknowledgement

The authors are grateful to the VISION PRIN 2017 FWC3WC_002 project funded by MIUR.

References

1. Ecoage.com. Available online: <https://www.ecoage.it/storia-del-biodiesel.htm> (accessed on 1 March 2020).
2. Eni.com. Available online: https://www.eni.com/en_IT/innovation/technological-platforms/biorefinery/green-diesel.page (accessed on 7 January 2020).
3. Greenhouse Gas Emissions, US EPA. Available on line: <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases> (accessed on 1 March 2020).
4. Core Writing Team; Pachauri, R.K.; Meyer, L.A. Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC: Geneva, Switzerland, 2014, pp. 151.
5. Antonetti, C.; Licursi, D.; Fulignati, S.; Valentini, G.; Raspolli Galletti, A.M. New Frontiers in the Catalytic Synthesis of Levulinic Acid: From Sugars to Raw and Waste Biomass as Starting Feedstock. *Catalysts* **2016**, *6*, 196–225.
6. Bozell, J. J.; Petersen, G. R. Technology development for the production of bio-based products from biorefinery carbohydrates: The U.S. Department of Energy's "Top 10" revisited. *Green Chemistry* **2010**, *12*, 539–554.
7. Leal Silva, J.F.; Grekin, R.; Pinto Mariano, A.; Maciel Filho, R. Making levulinic acid and ethyl levulinate economically viable: a worldwide techno-economic and environmental assessment of possible routes. *Energy Technology* **2018**, *6*, 613–639.
8. Christensen, E.; Williams, A.; Paul, S.; Burton, S.; McCormick, R.L. Properties and performance of levulinate esters as diesel blend components. *Energy Fuels* **2011**, *25*, 5422–5428.
9. Howard M.S.; Issayev, G.; Naser, N.; Sarathy, S.M.; Farooq, A.; Dooley, S. Ethanolic gasoline, a lignocellulosic advanced biofuel. *Sustainable Energy Fuels* **2019**, *3*, 409–421.
10. Licursi, D.; Antonetti, C.; Fulignati, S.; Giannoni, M.; Galletti Raspolli, A.M. Cascade strategy for the tunable catalytic valorization of levulinic acid and γ -valerolactone to 2-methyltetrahydrofuran and alcohols. *Catalysts* **2018**, *8*, 277–292.
11. Rivas, S.; Raspolli Galletti, A.M.; Antonetti, C.; Licursi, D.; Santos, V.; Parajó, J.C. A biorefinery cascade conversion of hemicellulose-free Eucalyptus Globulus wood: Production of concentrated levulinic acid solutions for γ -valerolactone sustainable preparation. *Catalysts* **2018**, *8*, 169–184.
12. Rackemann, D.W.; Doherty, W.O. The conversion of lignocellulosics to levulinic acid. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2011**, *5*, 198–214.
13. Timokhin, B.V.; Baransky, V.A.; Eliseeva, G.D. Levulinic acid in organic synthesis. *Russian Chemical Reviews* **1999**, *68*, 73–84.

14. Barracosa, P.; Barracosa, M.; Pires, E. Cardoon as a Sustainable Crop for Biomass and Bioactive Compounds Production. *Chemistry and Biodiversity* **2019**, 16 (12), doi.org/10.1002/cbdv.201900498.
15. Grammelis, P.; Malliopoulou, A.; Basina, P.; Danalatos, N.G. Cultivation and Characterization of *Cynara Cardunculus* for Solid Biofuels Production in the Mediterranean Region. *International Journal of Molecular Science* **2008**, 9 (7), 1241–1258.
16. Fernández, J.; Curt, M.D.; Aguado, P.L. Industrial applications of *Cynara Cardunculus* L. for energy and other uses, *Industrial Crops and Products* **2006**, 24 (3), 222-229.
17. Stoppiello, G.; Petrone, M.T.; De Bari, I.; Fatta, V. Produzione di zuccheri da una biomassa residuale in una bioraffineria alimentata a cardo. RT/2019/11/ENEA. Available online: <https://www.enea.it> (accessed 7 March 2020).
18. Sun, Y.; Cheng, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology* **2002**, 83 (1), 1-11.
19. Overend, R.P.; Chornet, E.; Gascoigne, J. Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1987**. 321(1561) 523-536.
20. Démolis, A.; Essayem, N.; Rataboul, F. Synthesis and Applications of Alkyl Levulinates. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2014**, 2, 1338–1352.
21. Hishikawa, Y.; Yamaguchi, M.; Kubo, S.; Yamada, T. Direct preparation of butyl levulinate by a single solvolysis process of cellulose. *Journal of Wood Science* **2013**, 59, 179–182.
22. Démolis, A.; Eternot, M.; Essayem, N.; Rataboul, F. Influence of butanol isomers on the reactivity of cellulose towards the synthesis of butyl levulinates catalyzed by liquid and solid acid catalysts. *New Journal of Chemistry* **2016**, 40, 3747-3754.
23. Antonetti, C.; Gori, S.; Licursi, D.; Frigo, S.; Antonelli, M.; Rodriguez, M.L.; Parajò, J.C.; Raspolli Galletti, A.M. Complete exploitation of *Eucalyptus Nitens*: optimization of hydrothermal conversion of its cellulose fraction to levulinic acid and butyl levulinate. In 27th European Biomass Conference and Exhibition Proceedings (EUBCE), 27-30/5/2019; Lisbon, Portugal, 2019; pag.1329-1336.
24. Matrica: green chemicals. Available online: <http://www.matrica.it> (accessed on 1 March 2020).
25. a) Sluiter, A.; Hames, B.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, J.; Templeton, D.; Crocker, D. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass. Laboratory Analytical Procedure (LAP), NREL/TP-510-42618, 2008; b) Sluiter, A.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, J.; Templeton, D. Determination of Extractives in Biomass. Laboratory Analytical Procedure (LAP), NREL/TP-510-42619, 2008; c) Sluiter, A.; Hames, B.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, J.; Templeton, D. Determination of Ash in Biomass. Laboratory Analytical Procedure (LAP), NREL/TP-510-42622, 2008.
26. Sluiter, A.; Hames, B.; Hyman, D.; Payne, C.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, J.; Templeton, D.; Wolfe, J. Determination of Total Solids in Biomass and Total Dissolved Solids in Liquid Process Samples. Laboratory Analytical Procedure (LAP), NREL/TP-510-42621, 2008.
27. Asghari, F.S.; Yoshida, H. Acid-Catalyzed Production of 5-Hydroxymethyl Furfural from d-Fructose in Subcritical Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, 45, 2163-2173.

28. Flannelly, T.; Lopes M.; Kupiainen, L.; Dooley, S.; Leahy, J.J. Non-Stoichiometric Formation of Formic and Levulinic Acids from the Hydrolysis of Biomass Derived Hexose Carbohydrates. *RSC Advances* **2016**, 6, 5797–5804.
29. Licursi, D.; Antonetti, C.; Fulignati, S.; Vitolo, S.; Puccini, M.; Ribechini, E.; Bernazzani, L.; Raspolli Galletti, A.M. In-depth characterization of valuable char obtained from hydrothermal conversion of hazelnut shells to levulinic acid. *Bioresource Technology* **2017**, 244, 880–888.
30. Düdler, H.; Wütscher, A.; Stoll, R.; Muhler, M. Synthesis and characterization of lignite-like fuels obtained by hydrothermal carbonization of cellulose. *Fuel* **2016**, 171, 54–58.
31. Di Fidio, N.; Raspolli Galletti, A.M.; Fulignati, S.; Licursi, D.; Liuzzi, F.; De Bari, I.; Antonetti, C. Multi-Step Exploitation of Raw *Arundo donax* L. for the Selective Synthesis of Second-Generation Sugars by Chemical and Biological Route. *Catalysts* **2020**, 10 (1), 79; <https://doi.org/10.3390/catal10010079>.
32. Fiore, V.; Scalici, T.; Valenza, A. Characterization of a new natural fiber from *Arundo donax* L. as potential reinforcement of polymer composites. *Carbohydrate Polymers* **2014**, 106, 77–83.
33. Liu, H.M.; Li, H.Y.; Li, M.F. Cornstalk liquefaction in sub- and super-critical ethanol: Characterization of solid residue and the liquefaction mechanism. *Journal of the Energy Institute* **2017**, 90, 734–742.
34. Licursi, D.; Antonetti, C.; Bernardini, J.; Cinelli, P.; Coltelli, M.B.; Lazzeri, A.; Martinelli, M.; Raspolli Galletti, A.M. Characterization of the *Arundo donax* L. solid residue from hydrothermal conversion: comparison with technical lignins and application perspectives. *Industrial Crops and Products* **2015**, 76, 1008–1024.
35. Tsilomelekis, G.; Orella, M.J.; Lin, Z.; Cheng, Z.; Zheng, W.; Nikolakis, V.; Vlachos, D.G. Molecular structure, morphology and growth mechanisms and rates of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) derived humins. *Green Chemistry* **2016**, 18, 1983–1993.
36. Van Zandvoort, I.; Wang, Y.H.; Rasrendra, C.B.; van Eck, E.R.H.; Bruijninx, P.C.A.; Heeres, H.J.; Weckhuysen, B.M. Formation, molecular structure, and morphology of humins in biomass conversion: influence of feedstock and processing conditions. *ChemSusChem* **2013**, 6, 1745–1758.
37. Dee, S.J.; Bell, A.T. A study of the acid-catalyzed hydrolysis of cellulose dissolved in ionic liquids and the factors influencing the dehydration of glucose and the formation of humins. *ChemSusChem* **2011**, 4, 1166–1173.
38. Antonetti, C.; Raspolli Galletti, A.M.; Fulignati, S.; Licursi, D. Amberlyst A-70: A surprisingly active catalyst for the MW-assisted dehydration of fructose and inulin to HMF in water. *Catalysis Communications* **2017**, 97, 146–150.
39. Antonetti, C.; Fulignati, S.; Licursi, D.; Raspolli Galletti, A.M. Turning point toward the sustainable production of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde in water: metal salts for its synthesis from fructose and inulin. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2019**, 7, 6830–6838.
40. Koivisto E.; Ladommatos N.; Gold M. The influence of various oxygenated functional groups in carbonyl and ether compounds on compression ignition and exhaust gas emission. *Fuel* **2015**, 159, 697–711.
41. Feng, W.; Zhang, Q.; Chen, Y. Liquid–Liquid Equilibrium of Water + 1-Propanol or 1-Butanol + Dibutyl Ether Ternary Systems: Measurements and Correlation at Three Temperatures. *Journal of Solution Chemistry* **2018**, 47, 498–510.

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Biomethane potential of lignocellulosic waste from industrial hemp production

Silvio Matassa^{1,*}, Stefano Papirio¹, Giovanni Esposito¹ and Francesco Pirozzi¹

¹ Department of Civil, Architectural and Environmental Engineering, University of Naples Federico II, via Claudio 21, 80125, Naples, Italy

* Author to whom correspondence should be addressed. E-Mail: silvio.matassa@unina.it

Abstract: As multipurpose, high biomass yielding and resource efficient crop, industrial hemp stands out as a promising source of biomass feedstock for anaerobic digestion (AD). Besides bioenergy cropping systems, the production of renewable biomethane can rely also on the large availability of hemp biomass residues (HBRs), which are generated by different hemp production chains. In the present study, the biochemical methane potential (BMP) of raw and pretreated fibers, stalks, hurds (retted and unretted) as well as of the mix of leaves and inflorescences was assessed through batch anaerobic tests. Untreated hemp fibers showed the highest BMP of $422 \pm 20 \text{ mL CH}_4 \cdot \text{g VS}^{-1}$ among the tested substrates. Retted and unretted hurds reached similar BMP values of 242 ± 13 and $239 \pm 10 \text{ mL CH}_4 \cdot \text{g VS}^{-1}$, respectively, while the mix of leaves and inflorescences showed a low BMP value of $118 \pm 8 \text{ mL CH}_4 \cdot \text{g VS}^{-1}$. Concerning HBRs pretreatments, dilute alkaline pretreatment through a NaOH solution enhanced the BMP of unretted hurds by 15.9%, while a 28.5% increase was obtained with the mix of leaves and inflorescences. Finally, dilute acid pretreatment with a H₂SO₄ solution showed no significant effect, while mechanical pretreatment through grinding increased the BMP of retted hurds by 15.9%.

Keywords: Industrial hemp; anaerobic digestion; biochemical methane potential; lignocellulosic residues; chemical pretreatment; mechanical pretreatment

1. Introduction

After almost ceasing in the second half of the 20th century, hemp production has been steadily increasing in the last decades thanks to the diffusion of its industrial variety [1]. The high biomass productivity, together with the potential supply of seeds, fibers and other biobased raw materials to

fit multiple applications is driving the rise of industrial hemp production [2]. Although hemp has thousands of applications, each specific production chain generates high amounts of hemp HBRs, which are often regarded as waste [3]. Indeed, the cultivation of specific hemp varieties is usually oriented to maximize the production of one or more portion of the plant (*e.g.* seeds, fibers or inflorescences). Consequently, the remaining plant biomass, less suited for the production of other bioproducts due to low quality and quantity, is usually wasted [4]. Moreover, due to a contrasting legislation in some European countries like Italy, the commercialization of plant components such as leaves and inflorescences has stopped, increasing the amount of residual biomass generated by hemp cultivation [5]. In view of the steep growth of the global industrial hemp market, HBRs will accumulate in ever larger quantities [6].

A sustainable alternative to valorize the HBRs is offered by anaerobic digestion (AD). Nevertheless, their recalcitrant nature as lignocellulosic materials (LMs) restrains the enzymatic hydrolysis, thereby limiting AD performances. As a consequence, biological, physical or chemical pretreatments are required to increase both the rates and the yields of biomethane production from LMs [7]. The present study investigated the biomethane potential (BMP) of multiple, potential HBRs: stalk, fibers, hurds (retted and unretted) and the mix of leaves and inflorescences. Moreover, chemical and mechanical pretreatments were tested with the aim of evaluating their effect on the AD of HBRs. Batch BMP tests were performed with untreated, NaOH- and H₂SO₄-pretreated (chemical pretreatments) and ground (mechanical pretreatment) HBRs.

2. Material and methods

2.1 Raw hemp biomass and anaerobic inoculum

The hemp biomass used in this study originated from an industrial hemp cultivation of *Cannabis sativa L.*, cultivar “Eletta Campana”, located in the Campania region (Italy). The hemp biomass was processed to separate hurds and fibers from stalks by reproducing the two main processes used for fibers production: separation from retted stems (*i.e.* after maceration) and direct mechanical separation from unretted stems (*i.e.* not macerated). Prior to any pretreatment or AD test, all HBRs were ground and sieved (fibers and hurds) or directly sieved (mix of leaves and inflorescences) to isolate the fraction between 2 and 4 mm. As source of anaerobic inoculum, a digestate from a full-scale AD digester treating cow and buffalo manure, located in the Campania region (Italy), was used.

2.2 Chemical and mechanical pretreatments of hemp biomass residues

To enhance the enzymatic hydrolysis of HBRs, chemical and mechanical pretreatments were performed prior to the BMP tests. In Table 1, an overview of the various pretreatments used for each of the HBRs tested are reported. An alkaline pretreatment was performed on hemp stem, retted and unretted hurds and on the mix of leaves and inflorescences by using a diluted 1.6% (w/w) NaOH solution. An amount of 16 grams of each of the substrates was mixed with 100 ml of the NaOH solution and placed at 30 °C for 24 h. An acid pretreatment was carried out on retted hurds and on the mix of leaves and inflorescences by using a diluted 1% H₂SO₄ solution and a total solid (TS) concentration of

HBR of 7% [8]. The mixture of substrate and acid solution was kept at 121°C for 1.5 h. Upon completion of each chemical pretreatment, the HBRs were washed with tap water until the eluate pH achieved values between 7.0 and 7.5. Subsequently, the washed substrates were dried at 45 °C for 72 h prior to being characterized in terms of total (TS) and volatile (VS) solids and used for the BMP tests. The mechanical pretreatment was performed on retted hurds and on the mix of leaves and inflorescences by further grinding and then sieving the substrates between 1 and 2 mm.

2.3 Biochemical methane potential tests

The BMP tests of untreated and pretreated HBRs were performed in 100 mL serum bottles placed in a thermostatic water bath to guarantee a mesophilic temperature range, i.e. 37 ± 1 °C. An amount of 40 grams of inoculum was poured into each bottle, and a corresponding quantity of HBR was added to guarantee an inoculum to substrate ratio of 2 g VS·g VS⁻¹. A final, constant, working volume of 50 mL was set in all experiments by adding deionized water. The headspace of each bottle was flushed with analytical grade nitrogen gas and sealed with a rubber septum and an aluminum crimp. Control bottles with inoculum and deionized water were also set to evaluate the biomethane production of the sole inoculum. The latter was used to calculate the net biomethane production of HBRs by subtracting it from the values measured in the other BMP tests.

2.4 Analytical methods, sampling and statistical analysis

Biomethane production was monitored over a 42-days period and quantified by means of a volumetric displacement system, consisting of a 12% NaOH carbon dioxide trap and a biomethane collection vessel containing deionized water to be displaced. The procedures here used for TS and VS determination are reported by Bianco et al. [9]. All BMP tests were run in triplicate, and experimental data were expressed as mean $\pm$ standard error. The statistical significance of the differences between the biomethane production measured with untreated and pretreated HBRs was assessed through one-way ANOVA. A value of $p \leq 0.05$ was considered to be statistically significant.

3. Results and discussion

The specific cumulative biomethane production of the untreated, chemically and mechanical pretreated HBRs is reported in Table 1.

Table 1. Mean specific cumulative biomethane production [mL CH₄·g VS⁻¹ of HBRs added] measured through BMP tests on untreated and pretreated HBRs. Value within brackets indicate the standard deviation from the average.

HBRs	Condition			
	Untreated	Alkaline (NaOH)	Acid (H ₂ SO ₄)	Mechanical (grinding)
Fibers	422 (±20)	n.a.	n.a.	n.a.
Stalks	275 (±7)	249 (±33)	n.a.	n.a.
Unretted hurds	239 (±10)	277 (±13)	n.a.	n.a.
Retted hurds	242 (±13)	255 (±1)	245 (±13)	280 (±4)
Mix of leaves and inflorescences	118 (±8)	151 (±8)	98 (±10)	118 (±17)

3.1 BMP of untreated hemp biomass residues

Among the untreated substrates tested in this study, hemp fibers showed the highest BMP value, reaching a final biomethane production of 422 ± 20 mL CH₄·g VS⁻¹. The latter was 53% higher than the 275 ± 7 mL CH₄·g VS⁻¹ produced by untreated stalks, and about 76% higher than the 242 ± 13 and 239 ± 10 mL CH₄·g VS⁻¹ produced by retted and unretted hurds, respectively. The mix of leaves and inflorescences achieved a lower BMP of 118 ± 8 mL CH₄·g VS⁻¹, while inflorescences alone produced only 26 ± 12 mL CH₄·g VS⁻¹.

The high biomethane of hemp fibers is in agreement with the already reported predominance of cellulose (57%-77%) and hemicellulose (9%-14%) over lignin (5%-9%), as compared to the more bio-recalcitrant woody core of the stalk, i.e. hurds, having a higher lignin content (21%-24) [10]. Despite their high BMP, fibers make up only a small portion of the whole hemp plant, ranging between 13 and 26% (w/w) of the plant dry biomass [11], and were thus not tested further in this study.

Concerning the other HBRs, the biomethane production obtained with the Eletta campana stalks in this study is higher than that achieved with Futura 75 cultivar by Kreuger et al. [12], who reported a BMP value of 207 mL CH₄·per gram of finely ground (<1 mm) stalk dry matter (DM). Regarding hemp hurds, the retting process did not influence the AD performance in terms of final biomethane production. Indeed, the BMP values measured with retted and unretted hurds are comparable and are in line with those reported for the AD of the whole hemp plant biomass [13–15].

The low BMP values obtained with the mix of leaves and inflorescence is not directly supported by previously published data. Adamovičs et al. [13] reported biomethane yields as high as 365 mL CH₄·g VS⁻¹ for USO31 leaves, outscoring the BMP measured for the whole hemp plant biomass. The potentially inhibiting effect of apolar extractive compounds from hemp biomass has been previously discussed by Kreuger et al. [15], who observed a transient methanogenic inhibition in early harvested hemp. The same authors explained such inhibition with the possible presence of volatile terpenes, which normally accumulate in leaves and inflorescences [16]. In view of the above, the high concentration of such compounds in inflorescences may have thus been responsible for the low methanogenic activity observed in this study.

3.2 Effect of alkaline, acid and mechanical pretreatment

The dilute alkaline NaOH-pretreatment significantly enhanced the BMP of unretted hurds (+15.9%) and that of the mix leaves and inflorescences (+28.5%) (*p-values*: 0.0312 and 0.0403). A 5.7% biomethane production increase was observed with the NaOH-pretreated retted hurds, while the same pretreatment caused a 9.5% decrease of the BMP of the pretreated stalk. The latter differences were, however, not statistically significant (*p-values*: 0.2238 and 0.3380). Alkaline pretreatments are known to increase cellulose digestibility mainly by solubilizing the lignin fraction of LMs, while pretreatments based on acidic solutions are more effective towards hemicellulose dissolution [17]. The latter observation seems to support the findings of this study. In fact, a high lignin solubilization could justify the enhancement of the BMP observed for NaOH-pretreated unretted hurds. The positive effect of the alkaline pretreatment on the AD of the mix of leaves and inflorescences points instead towards a potential removal of inhibitory compounds. Such observation is supported by the different cumulative

biomethane profile obtained with the NaOH-pretreated mix of leaves and inflorescences, showing no sign of methanogenic inhibition as compared with the other experimental conditions (data not shown).

Dilute acid H₂SO₄-pretreatment led to a 16.6% lower biomethane production for the mix of leaves and inflorescences (*p-value*: 0.0906) and to a 1.3% higher BMP for retted hurds (*p-value*: 0.8246), which were not significantly different from the BMP of the untreated substrates. Although, as already mentioned, acid pretreatments are known to solubilize hemicellulose and remove more sugars than alkali pretreatments [17], no further conclusion can be drawn on the basis of the data here discussed as no significant difference with the untreated substrates was observed.

Finally, mechanical pretreatment through grinding enhanced biomethane production of retted hurds by 15.9% (*p-value*: 0.0177), while the 0.3% increase obtained with the mix of leaves and inflorescences was not statistically significant (*p-value*: 0.9787). The biomethane production increase obtained on retted hurds is in line with the 15.6% BMP enhancement measured by Kreuger et al. [12] on milled hemp stalks (< 1 mm size). Contrarywise, mechanical grinding did not affect the BMP of the mix of leaves and inflorescences. The latter can probably be explained with the structural composition of this substrate, which is already characterized by a high specific surface area and, thus, does not benefit from an additional grinding.

4. Conclusions

The present study demonstrates how the energy valorization of HBRs through AD is a feasible and desirable option, potentially increasing the resource efficiency and the overall sustainability of the hemp production chain. Overall, fibers showed the highest BMP among all tested substrates, thus not necessitating further pretreatments. The other HBRs were instead chemically or mechanically pretreated in order to improve their BMP. A dilute NaOH pretreatment proved effective in enhancing the biomethane production of unretted hurds (+15.9%) and the mix of leaves and inflorescences (+28.5%). Mechanical grinding also prompted a higher cumulative biomethane production (+15.9%) with retted hurds, while the dilute H₂SO₄ pretreatment showed no significant outcome.

5. Acknowledgments

Silvio Matassa is supported as a postdoctoral fellow by the Biofeedstock project, funded under the National Operational Programme (PON-Italy) 2014/2020.

References

1. Ingrao C, Lo A, Bacenetti J, Tricase C, Dotelli G, Fiala M, Siracusa V, Mbohwa C. Energy and environmental assessment of industrial hemp for building applications : A review. *Renew Sustain Energy Rev.* 2015;51:29–42. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.002>
2. Amaducci S, Scordia D, Liu FH, Zhang Q, Guo H, Testa G, Cosentino SL. Key cultivation techniques for hemp in Europe and China. *Ind Crop Prod.* 2015;68:2–16. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.06.041>
3. Karus M, Vogt D. European hemp industry: Cultivation, processing and product lines. *Euphytica*.

- 2004;140(1):7–12. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10681-004-4810-7>
4. Tang K, Struik PC, Yin X, Thouminot C, Bjelková M, Stramkale V, Amaducci S. Comparing hemp (*Cannabis sativa* L.) cultivars for dual-purpose production under contrasting environments. *Ind Crop Prod*. 2016;87:33–44. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.026>
 5. Dei Cas M, Casagni E, Saccardo A, Arnoldi S, Young C, Scotti S, Vieira de Manicor E, Gambaro V, Roda G. The Italian panorama of cannabis light preparation: Determination of cannabinoids by LC-UV. *Forensic Sci Int*. 2020;307:110113. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379073819305250>
 6. Markets and Markets. Industrial Hemp Market: Scope, Size, Share, Industry Trends and Market Forecast to 2025. 2019. Available from: https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/industrial-hemp-market-84188417.html?gclid=Cj0KCQiAtOjyBRCOARIsAlpJyGO0NASx3M6L47mcp7XhWEWHPF1MhDVeIZ1BU-h_mrHa57HR2BYBGUgaAoLHEALw_wcB
 7. Sawatdeenarunat C, Surendra KC, Takara D, Oechsner H, Kumar S. Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: Challenges and opportunities. *Bioresour Technol*. 2014;178:178–86. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.103>
 8. Djioleu A, Carrier DJ. Effects of Dilute Acid Pretreatment Parameters on Sugar Production during Biochemical Conversion of Switchgrass Using a Full Factorial Design. *ACS Sustain Chem Eng*. 2016;4:4124–30.
 9. Bianco F, Race M, Papirio S, Esposito G. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons during anaerobic biostimulation of marine sediments. *Sci Total Environ*. 2020;709:136141.
 10. Stevulova N, Cigasova J, Estokova A, Terpakova E, Geffert A, Kacik F, Singovszka E, Holub M. Properties Characterization of Chemically Modified Hemp Hurds. *Materials (Basel)*. 2014;7(December):8131–50.
 11. Prade T. Industrial Hemp (*Cannabis sativa* L.) – a High-Yielding Energy Crop. Swedish University of Agricultural Sciences; 2011.
 12. Kreuger E, Sipos B, Zacchi G, Svensson S, Björnsson L. Bioconversion of industrial hemp to ethanol and methane: The benefits of steam pretreatment and co-production. *Bioresour Technol*. 2011;102(3):3457–65. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.126>
 13. Adamovičs A, Dubrovskis V, Platače R. Productivity of industrial hemp and its utilisation for anaerobic digestion. *Energy Prod Manag 21st Century*. 2014;2:1045–55.
 14. Heiermann M, Plöchl M, Linke B, Schelle H, Herrmann C. Biogas Crops - Part I: Specifications and Suitability of Field Crops for Anaerobic Digestion. *Agric Eng Int CIGR Ejournal*. 2009;XI.
 15. Kreuger E, Prade T, Escobar F, Svensson S, Englund J, Bjo L. Anaerobic digestion of industrial hemp - Effect of harvest time on methane energy yield per hectare. *Biomass and Bioenergy*. 2011;35(2):893–900.
 16. Booth JK, Bohlmann J. Terpenes in *Cannabis sativa* – From plant genome to humans. *Plant Sci*. 2019;284(April):67–72. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2019.03.022>
 17. Alvira P, Ballesteros M, Negro MJ. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. *Bioresour Technol*. 2010;101(13):4851–61. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.093>

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Hydrothermal liquefaction of wet waste biomass: a practical assessment to achieve an integral valorization of municipal sludge

Claudia Prestigiacomo¹, Vito Armando Laudicina², Angelo Siragusa³, Onofrio Scialdone¹, Alessandro Galia^{1,*}

¹ Dipartimento di Ingegneria, Sezione Chimica Ambientale Biomedica Idraulica e dei Materiali, Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze, 90128 Palermo, Italy

² Dipartimento di Scienze Agrarie, Alimentari e Forestali, Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze, 90128 Palermo, Italy.

³ AMAP s.p.a., Via Volturmo, 2 90138 Palermo, Italy.

* Author to whom correspondence should be addressed. E-Mail: alessandro.galia@unipa.it

Abstract: Hydrothermal liquefaction of municipal sludge was conducted to assess the possibility of an integral valorization of this wet waste biomass. Experiments were done to investigate the effects of sub- and supercritical water and of the fluid dynamic regime on the energy recovery of the process and on the quality of the products. Experimental runs were performed at two different temperatures (350°C and 400°C) changing reaction time in order to work at fixed kinetic severity of the process ($\text{Log}R_0=8.9$, calculated as in ref. [1]). An improvement of the C content in the solid residues and of the ratio H/C of the biocrude was obtained when a stirred reactor was used both in sub- and supercritical water. A hydrocarbon fraction was separated from biocrude whose maximum yield of 25% was achieved in supercritical conditions. Moreover, results showed that the cumulative energy recovery of the products was significantly higher than 100% suggesting that hydrothermal liquefaction of municipal sludge could be fed by renewable source of thermal energy.

Keywords: Hydrothermal liquefaction; waste biomass; biofuel; municipal sludge; energy recovery; circular economy; sustainable development

1. Main information

Hydrothermal liquefaction (HTL) can be considered an interesting route to convert a wide range of wet bio-feedstock into bio-oil termed biocrude and other exploitable products i.e. a solid residue, a

gaseous phase rich in CO₂ and an aqueous phase with soluble organics [2]. HTL takes place in an aqueous environment, at 300-400°C and pressure of 10-40 MPa [3].

When the adopted bio-feedstock is a wet waste biomass, HTL can allow one to achieve a decrease of the amount of solids that have to be disposed of. However, the development of the process to the industrial scale is hampered by many challenges related both to the heterogeneous nature of the raw material and the complexity of the phase behavior downstream of the process. In the work herein the practical feasibility of a full valorization of municipal sludge (MS) through HTL technology was investigated.

3. Materials and Methods

MS were supplied by A.M.A.P. s.p.a., *Acqua dei Corsari* wastewater treatment plant in Palermo. MS adopted in this study had the 76% w/w of initial moisture and the dry biomass had the 80% w/w of organics. Elemental analyses showed that MS had 45.00% of C, 6.87 % of H, 5.92 % of N and 1.46 % of S. Deionized water was used as solvent in each HTL experiment. An AISI 316 high-pressure batch reactors (Figure 1) was properly designed to conduct experimental runs in stirred conditions (170 rpm) and at a fixed value of kinetic severity ($\text{Log}R^0=8.9$, calculated as in ref. [1]) changing the reaction temperature (from 350 to 400°C). The experimental apparatus was the same of that used in our previous study [3]. We optimized the procedures used to separate and quantify the products. With adopted methods, the formation of an additional hydrocarbon fraction (HC), separated from the biocrude, was detected. Yields of the products were determined by ratio between the mass of organic matter in each product and the initial total organics loaded in the reactor.

Figure 1: High-pressure batch reactor assembly



4. Results

We observed that stirred conditions prompted an increase of the H/C of the biocrude from 1.69 to 1.74 and from 1.60 to 1.69 in sub and supercritical water conditions respectively. In stirred reactors, also the C content of the solid residue increased reaching 30% w/w leading its high heating value to 10 Mj/kg that makes this product suitable as a solid recovered fuel. Moreover at 400°C in stirred reactors,

the biocrude yields decreased from 40% to 32% while the HC yield increased from 15% to 25%, proving an improvement of the in-situ upgrading of the biocrude. Under these conditions, it was possible to determine the cumulative energy recovery in the products (biocrude, hydrocarbon fraction and solid residue) that was higher than 100% in all the performed experimental runs.

5. Conclusions

Collected results suggest that all the products of HTL of municipal sludge can be effectively valorized and in the case in which the process would be fed by a renewable source of energy, such as solar heat, it allows to store the energy in the biocrude, in the solid residue and in the hydrocarbon fraction. According to these results it seems interesting to scale-up the process using a continuous reaction system at supercritical conditions to solve the problem of the disposal of MS by achieving their integral valorization.

6. Acknowledgments

The financial support of project PON BIOFEEDSTOCK ARS01_00985 is gratefully acknowledged.

References

1. Faeth, J.L.; Valdez, P.J.; Fast Hydrothermal Liquefaction of *Nannochloropsis* sp. To Produce Biocrude, *Energy Fuels*, **2013**, 27, 1391-1398.
2. Yeh, T.M.; Dickinson, J.G.; Hydrothermal catalytic production of fuels and chemicals from aquatic biomass, *J. Chem. Technol Biotechnol*, **2012**, 88, 13-24.
3. Prestigiacomo, C.; Costa P.; Sewage sludge as cheap alternative to microalgae as feedstock of catalytic T hydrothermal liquefaction processes, *J. Super. Fluids*, **2019**, 143, 251-258.

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Combined Oxidation-Gasification system for waste treatment with supercritical water: LCA and performance analysis.

Pasquale Iannotta, Giuseppe Caputo*, Francesca Scargiali, Sonia Longo, Maurizio Cellura, Alberto Brucato

Dipartimento di Ingegneria, Sezione Chimica Ambientale Biomedica Idraulica e dei Materiali, Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze, 90128 Palermo, Italy.

* E-Mail: giuseppe.caputo01@unipa.it

Abstract: In this study the environmental performance of a first of a kind integrated process based on supercritical water gasification and supercritical water oxidation, was evaluated using Life Cycle Assessment (LCA). The process was applied to the treatment of carbon black and used oil as model waste. Mass and energy balances were performed using Aspen Plus, and the environmental assessment was carried out through SimaPro. For the analysis was chosen a “From cradle to grave” approach, considering impact categories like climate change, ozone depletion, human toxicity, particulate matter, land use, resource depletion and others relevant indicators. The environmental profile of SCW-GcO process was compared to other technologies for treatment of dangerous wastes, solvent mixture and exhaust mineral oils by using Ecoinvent database. It is shown that SCW-GcO allows reducing impacts in different category and obtaining a favorable positive life cycle energy balance, achieving a good environmental performance.

Keywords: Supercritical water, oxidation, gasification, Life Cycle Assessment, waste, carbon black.

1. Introduction

The enhancement of people's living levels increases the volume of organic waste that is produced worldwide. Waste landfilling is an unsuitable method that leads to unacceptable occupation of land, polluted soil and water and air pollution. New generation incinerators have reached a noticeable level of air pollution control, but some major drawbacks do continue to exist. On average, the efficacy of an incinerator to reduce the solid mass of waste is only 70%. Despite the low concentration of harmful pollutant at the stack (dioxins, fine particulate and NO_x), the total amount of pollutants emitted in the atmosphere is huge and it increases year by year.

In an influential report, the National Academy of Science expressed substantial degree of concern for the effects of incremental burden of emissions from multiple incinerators on a region, which can expose a very broad population to pollutants such as dioxin and some metals that are recognized as persistent, widespread and potent [1].

Air pollution, disease extension and social problems should encourage research towards new technologies that are able to overcome drawbacks of landfilling and incineration. Supercritical water based processes could be one of such technologies, if some technical problems were solved.

Supercritical water based processes were developed since the '70s of the last century to exploit the extraordinary properties that water exhibits above its critical point (22.1 MPa and 374°C): a drastic decrease in pH, dielectric constant, ionic product, viscosity and thermal conductivity [2]. At these conditions SCW essentially acts as a non-polar fluid with solvation properties resembling those of low-polarity organic fluids and is able to dissolve organic matter breaking down molecules.

Properties of supercritical water have been exploited for the treatment of organic matter through two main processes: supercritical water gasification (SCWG) and supercritical water oxidation (SCWO). The main idea of SCWG is to benefit from the special properties of SCW as solvent and reaction partner for fast hydrolysis of organic matter and consequent production of pressurized gases (mainly H₂, CH₄, CO and CO₂). High solubility of the intermediates in the reaction medium significantly inhibits tar and char formation that are one of the main drawback of conventional gasification. Indeed, the reactive species originating from organic matter are solvated in water and consequently the reaction rate of polymerization to unwanted products like tar and char is reduced. Altogether, this leads to high gas yields at relatively low temperatures [3].

SCWG has been mainly studied for the valorization of biomasses such as ligneous-cellulosic materials, sewage sludge, wastes from agro-food industry, and microalgae [4]. However, until now this technology has not found an industrial scale operating application

The main drawbacks of SCWG are:

1. Conversion of organics to gas is complete only in very limited cases. For instance, when the organic concentration is low (say <5%wt), when reactor temperature is very high ($T > 700$ °C), when special catalysts are used, or when in the organic matter the C/O mole ratio is low [5].
2. SCWG needs a high amount of heat to bring water to operating conditions. This heat increases when the organic concentration is kept low [6].
3. The amount of organic matter that is not converted to gas remains dissolved in liquid water after depressurization of the effluent stream. This polluted water has a very high organic content (TOC range of 2000-11000 mg/l) that must be treated as a special waste [7].

In the case of SCWO, an oxidant (air or pure O₂) is added to the reaction medium in order to totally oxidase organic matter that is dissolved in water. Product gas is mainly composed of CO₂ and excess O₂ [8]. Thanks to the relatively low temperature of the process ($T < 800$ °C), when compared to conventional incineration, NO_x and dioxins are not produced [9]. Acid substances such as HCl, H₂SO₃ and H₃PO₄ remain dissolved in liquid water after the cooling of the reaction phase, and so do not pollute the effluent gas [10].

SCWO is able to convert organic matters with yields in the order of 99.9% in a short residence time

(30 to 180 s). The reaction is exothermic and a large part of the heat produced from the reaction can be recovered in properly designed heat exchangers downstream of the reactor [11]. Because oxidation transforms all organic matter into CO_2 , organic matter, when treated through SCWO, is not exploited as a source of valuable gas and organic liquids. For this reason, SCWO is properly employed as a final stage of the treatment of wastes at the end of their life cycle. Another special application is that of very dangerous wastes that require a reaction environment having a high content of water. Some examples of special wastes treated through SCWO are: explosive matter [12], polychlorinated biphenyls (PCBs), sewage sludge, spent catalysts, and chemical weapons [13] [14].

Up to now, little work regarding the combination of the two technologies has been developed.

In a study by Qian et al. [15] a combined process for the treatment of sewage sludge is proposed. The aim of the process is to reduce the oxidant consumption in SCWO, using SCWG as a pretreatment of sewage sludge. No heat integration between the two reactors has been considered.

In our vision, SCWO and SCWG reactors can be coupled in a manner that allows a continuous exchange of matters and heat between the two reactors. In this way advantages of both SCWG and SCWO can be valorized and their drawbacks can be overcome.

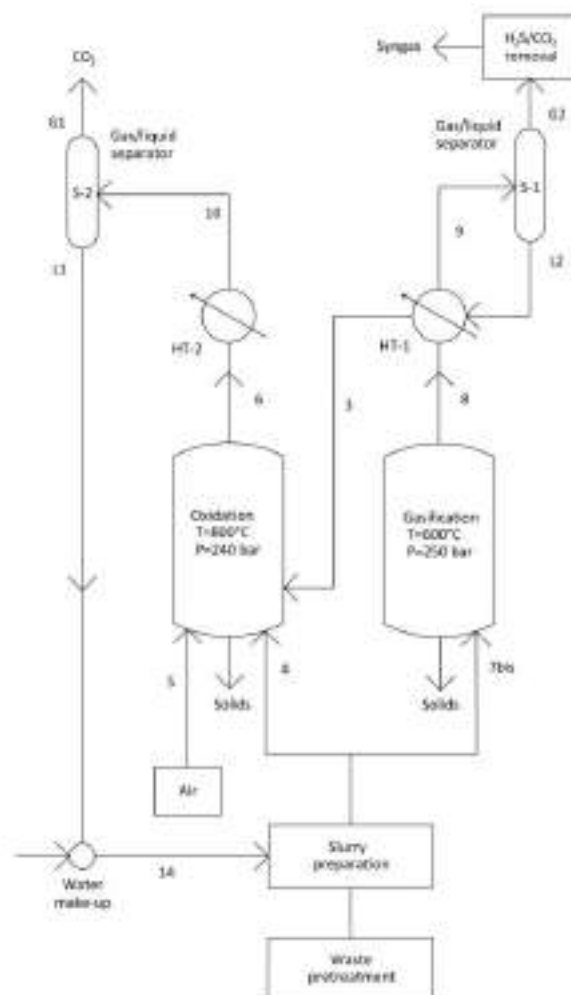
2. A new process design

This work proposes a first of a kind integrated process that allows an efficient use of these two technologies through a combined reactor that is able to maximize the performance of both SCWG and SCWO. The Supercritical Water Gasification combined Oxidation (SCW-GcO) concept is illustrated pictorially in figure 1 where main input and output streams are reported.

In principle, the primary feedstock could be any organic matter in solid or liquid state. In the case of municipal solid waste (MSW) the pre-treatment could be a pyrolysis unit that transforms the waste in an oily stream and a carbonaceous stream. Because for a given gasifier the admissible range of feedstock properties is narrow [16], feedstock at the gasifier could be preferably an organic waste at liquid state such as a mixture of solvents, chemicals and oil from chemical and process industry. On the contrary, oxidation can support much more change of feedstock composition and can also accept solids suspended in water.

The waste at liquid state mixed with water, is at first sent to the SCWG reactor (stream 1) where it is

Figure 1. Pictorial scheme of the SCW-GcO process

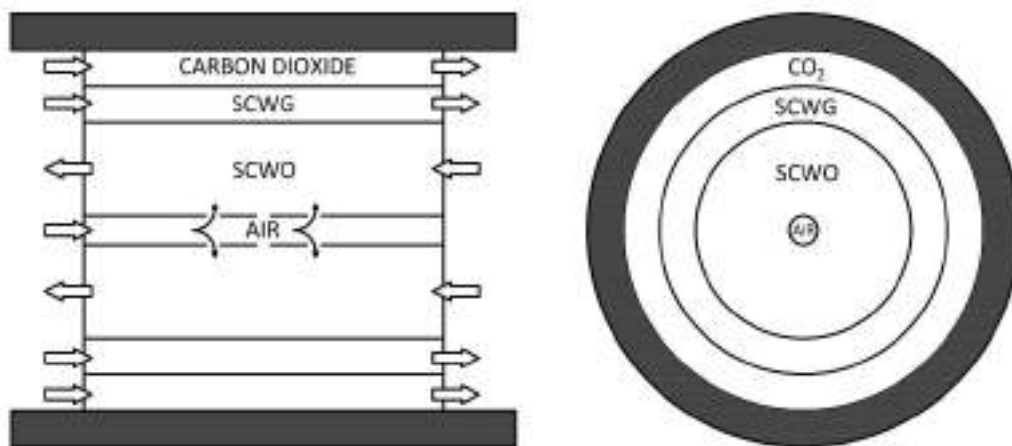


partially converted to a gasification reactor effluent (stream 2), which after cooling and gas-liquid separation (S-1) gives rise to a hydrogen-rich syngas stream (stream 3) and a liquid water/oil mixture ("oil" being partially gasified organic matter, whose amount depends on the gasification yield) (stream 4). After heating in a high-pressure heat exchanger (HT-2), it is continuously fed to the oxidation reactor where all organic carbon is completely converted to CO_2 (conversion yield >99.9%) (stream 5), producing the heat necessary to sustain gasification. The oxidation reactor is fed with compressed air and a secondary charge of waste (solid and/or liquid organic feedstock) (stream 6) that have the role to sustain the oxidation reaction. The H_2 rich syngas (stream 3) is treated to strip CO_2 and possible traces of polluting gas (H_2S).

This process arrangement allows overcoming two drawbacks of gasification:

1. Since supercritical water gasification does not reach 100% efficiency (typical efficiency are between 60-90% depending on the feedstock), the liquid residue of gasification that is an harmful waste can be destroyed in the integrated oxidation section.
2. the SCWO generates the heat that is necessary to sustain the endothermic gasification with an improvement of the heat balance of the process.

Figure 2. Internal design of the Supercritical Water Gasification combined Oxidation



The main feature of the combined plant is that the two reactors (gasification and oxidation) are fully integrated from a chemical and thermal point of view as shown in figure 2.

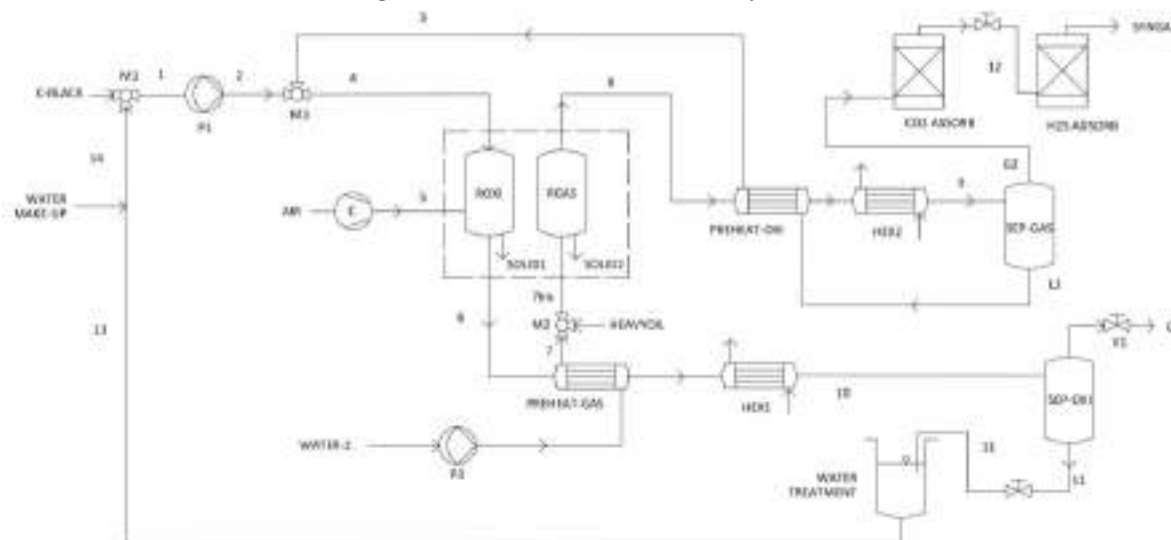
The outside wall of the reactor is made of stainless steel resistant to high operating pressures. The internal volume is separated in three concentric chambers by means of septa made in titanium to stand up to corrosion. The differential pressure between the chambers is regulated at few bars, in order to use thin septa. The central volume is used for oxidation, where air must be supplied as feed for the reaction. To ensure that air reacts exclusively in the central part of the reactor, to avoid the formation of hot spots, it is introduced into a cylinder with three lateral holes in the reaction zone. Adjoining area is where gasification occurs, without oxygen. The third chamber, in contact with reactor wall, is crossed by carbon dioxide or other gas, which acts as cooling fluid and inert fluid that protect the wall from corrosion. The reactor is also a heat exchanger with countercurrent flows, where hot oxidation products preheat the cold gasification input current.

This technology has been patented [17].

3. Model and Simulation

In the following paragraph a base process scheme of SCW-GcO with a nominal capacity of 100 kg/h is presented and discussed. The process has been simulated using AspenPlus™ package. The conceptual process design is described in figure 3 where a flowsheet is reported.

Figure 3. Flowsheet of SCW-GcO process



Organic matter could be any kind of waste matter in solid or liquid state. As an input of the simulation we selected heavy oil for gasification and carbon black for oxidation which properties are reported in table 1.

Table 1. Characterization of main input flow

HEAVY OIL		CARBON BLACK	
HHV [MJ/kg]	43.39	HHV [MJ/kg]	37.77
Composition		Composition [%weight]	
Heavy-oil has been simulated as a mixture of 36 compounds including alkanes such as hexane, cycloalkanes, aromatics such as benzene and thiophene		C	15.9%
		PYRENE	15.7%
		FLUANTHE	15.7%
		ANTHRACE	13.8%
		PHENANTR	13.8%
		NAPHTHALE	12.4%
		CARBAZOL	6.1%
		DINITROP	3.3%
		DMETDBTI	1.2%
		METDBTIO	1.1%
		DIBENTIO	1.0%

The process consists of:

1. Mixing unit (M1) where organic matter (C-black) is mixed with water at the desired concentration and pumped up to 25 MPa by means of pump P1. The concentration of the organic must be carefully selected on the basis of two constrains: a) the capacity of the pump to effectively prime the slurry at high pressure; b) the heating value of the organic matter must be sufficient to sustain gasification.

2. Mixing unit M3 where C-black slurry (stream 2) is mixed with stream 3 that is a water slurry that contains the un-gasified products that comes from the gasification section.

3. PREHEAT-OX where stream 3 prior to enter in the oxidation reactor is pre-heated by hot gasification products (8).

4. SCW Oxidation reactor (ROX) fed with hot water slurry (4) formed in M3 and compressed air (5) through compressor C.

5. The supercritical water gasification reactor (RGAS) is fed with a water slurry formed by mixing in M2 hot water (7) and heavy-oil. Water is fed by pump P3 and, prior to enter in RGAS, is pre-heated in a heat exchanger (PREHEAT-GAS) by oxidation product (6).

6. After cooling in the heat exchangers PREHEAT-GAS and HEX1, the oxidation products are separated in SEP-OX where two phases are obtained. A gas phase G1, which is made mainly by carbon dioxide, nitrogen and unreacted oxygen. A liquid phase L1, which is made mainly of water and acid products formed during oxidation.

7. The gasification products (8) are extracted from the reactor, cooled in PREHEAT-OX and HEX2 and finally separated in SEP-GAS where a gas phase (G2) and a liquid phase (L2) are formed. G2 is a syngas composed of H_2 , CH_4 , CO, CO_2 and traces of other light hydrocarbons. If sulphur would be present in the organic fed, H_2S will form during gasification. In this case, a H_2S removal unit (H_2S -ADSORB) would be necessary to purify the product gas. It is forerun by CO_2 -ASSORB unit, which is necessary to remove CO_2 from syngas.

8. Streams solid1 and solid2 are ashes and salts that eventually precipitate in the reactors and must be removed.

Although simulation were performed at various temperature and feed concentrations, we report here a description corresponding to only one set of operating conditions whit the gasification temperature set at 600 °C and oxidation temperature at 800°C.

Table 2. Operative conditions of SCW-GcO process streams

The input of the plant is made up of four streams: pure water at 16 kg/h (PERCOLAT), pure water at 14.17 kg/h (WATER), carbon black at 4.0 kg/h (C-BLACK); pyrolysis oil at 4.72 kg/h (HEAVYOIL); air at 60 kg/h (AIR). The simulated output streams are: G1 (CO_2 -OUT) gaseous products of oxidation after separation from liquid phase, L1 (ACIDWTR) aqueous products of oxidation containing sulfuric and chloridric acid, SOLID1 ash formed in the OXIDATOR, SOLID2 ash formed in the GASIFIER, CH_4 -OUT The main product stream, RESIDUE CO_2 and H_2S obtained after gas cleaning.

STREAM	T [C°]	P [bar]	FLOW RATE [kg/h]
C-Black	25	1	4
1	25	250	20
2	268	250	10.1
3	141	250	30.1
4	135.11	250	30.71
6	307.55	250	90.71
8	359.84	250	18.9
9	100	250	8.18
Water2	25	1	14.17
Heavy-Oil	25	1	4.72
G1	60	250	59.5
L1	60	250	31.21
G2	100	250	8.19
SYNGAS	59.96	1.9	3.3
AIR	25	250	60
PERCOLAT	25	1	16

3.1 Gasifier model

The gasification section is modelled by applying a RGibbs block, which predict the final product composition based on the principle of minimizing the total Gibbs free energy. The expected species specified in the Gibbs block consist of major gas constituents (CO, H₂, CO₂, CH₄), light hydrocarbons (C₂H₄ and C₂H₆), inorganic species (HCl, H₂S, N₂, NH₃, COS and HCN) and tar components (C₆H₆, C₇H₈ and C₁₀H₈ and higher hydrocarbons). The design residence time of the gasifier has been set at 120 s.

The Gasification Efficiency, defined as

$$GE, \% = \frac{\text{Gas Mass Flow Rate Out}}{\text{Mass Flow Rate In}} \times 100 \quad (1)$$

is 43.3%. It expresses the mass of as produced in the gasification chamber with respect to the amount of organic matter fed to the reactor. The flow rate and gas compositions of produced gas are reported in table 4. These value refers to stream G2 at the exit of the separator. The liquid stream L2 is mainly composed of water (98%), carbon dioxide (1.55%), methane (0.18%), hydrogen sulfide (0.18%) and traces of hydrogen, carbon monoxide, ethane.

Table 3. Compositions and flow rates of gas produced from gasification section of the SCW-GcO plan

	Molar flow rate [mol/h]	GAS OUT composition [mol%]
H ₂	58.2	6%
CO	6	1%
CO ₂	105.2	11%
H ₂ S	6.27	1%
SO ₂	6.37E-08	0%
CH ₄	217.65	23%
C ₂ H ₆	0.057	0%
Water	570.26	59%
Total molar flow	963.64	100%

For what concerns oxidation section, the efficiency is expressed as % of TOC removal from the inlet stream of organic matter.

$$TOC_{\text{removal}}, \% = \left(1 - \frac{TOC_{\text{effluent}}}{TOC_{\text{feed}}} \right) \times 100 \quad (2)$$

where TOC is the total organic carbon (mg/L). The effluent is the stream L1 at the exit of the oxidation separator. The feed is the stream 4 (figure 3). In our case study, the TOC has been calculated as 99.3%, which is a value coherent with that measured experimentally, that typically are above 99%.

The stream G1, at the exit of the oxidation separator, is mainly composed by: N₂ (83.05%), CO₂ (15.7%), Ar (0.9%), H₂O (0.3%) and O₂ (0.01%); which allows a direct discharge to atmosphere without further post-treatments.

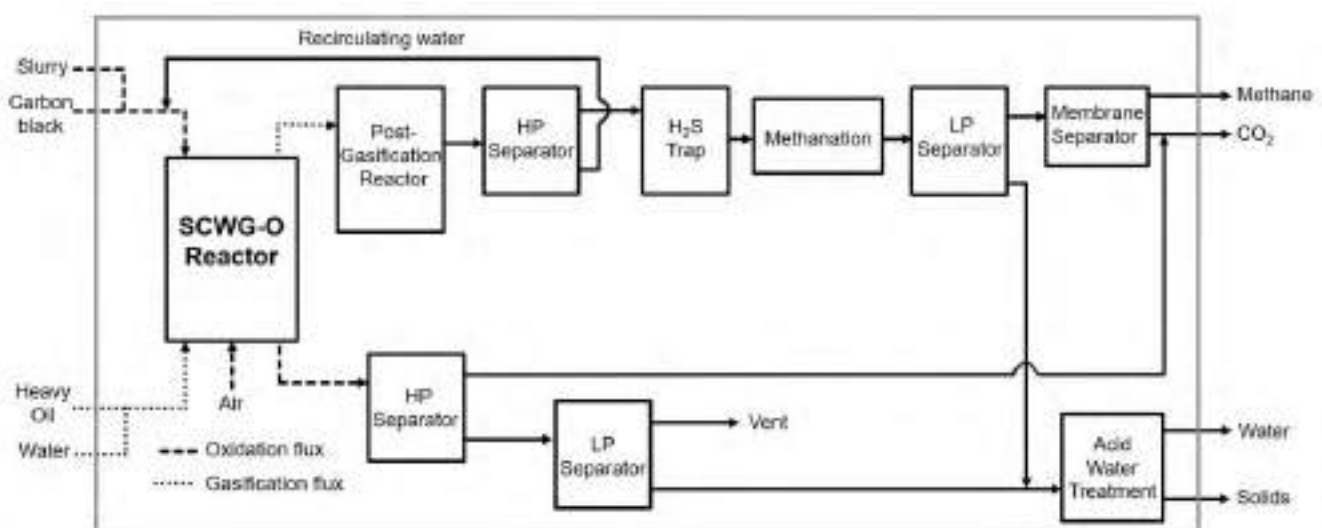
3.2 Life Cycle Assessment

The goals of this analysis is the evaluation of energy-environmental performance and the identification of the hot spots of the SCW-GcO process. The functional unit referred to throughout the LCA is a ton of treated waste (carbon black, heavy oil and leachate inputs). Analysis is carried out according to a “cradle to gate” approach: from the extraction of raw materials to the production of methane deriving from the treatment of waste. The supply chain of the waste to be treated has been neglected, such as leachate, carbon black, heavy oil and the plant start-up phase. Looking entire useful life, considered in ten years, in terms of environmental impact the start-up phase is negligible. The end-of-life and disposal phases of the plant were also not taken into consideration. In fact, since the object of study is a pilot system in the construction phase, the results obtained, referred to this phase, would be characterized by a high uncertainty and would therefore be unreliable. Two cases were examined:

- in the first (*Case 1*) the co-production of methane will not consider;
- in the second (*Case 2*) the avoided impact associated with this valuable product will be quantified.

For avoided impact mean that the methane produced decreases the consumption of natural gas, from fossil sources, used for feeding the users connected to the distribution network. This benefit associated with the production of methane is appreciated exclusively during use. During production this has not any influence on energy consumption and the environmental impacts assessed. The functional unit (FU) of reference for LCA is 1 ton of treated waste: carbon black, heavy oil and leachate. System boundaries (SB) determine the process units to be included within the evaluated system. The system boundaries set for the LCA of SCW-GcO are shown in Figure 4. In *Case 2* boundaries are extended to power plant for electricity production using methane.

Figure 4. Life-cycle flowchart of the overall system



4. Results

Before analyze environmental impact, energy consumptions were examined. These concern production phase and working phase of the pilot plant. About production of components, reactors required highest energy consumption (Fig. 5). They are non-commercial components custom made for the pilot plant.

Figure 5. Primary energy for the production of components

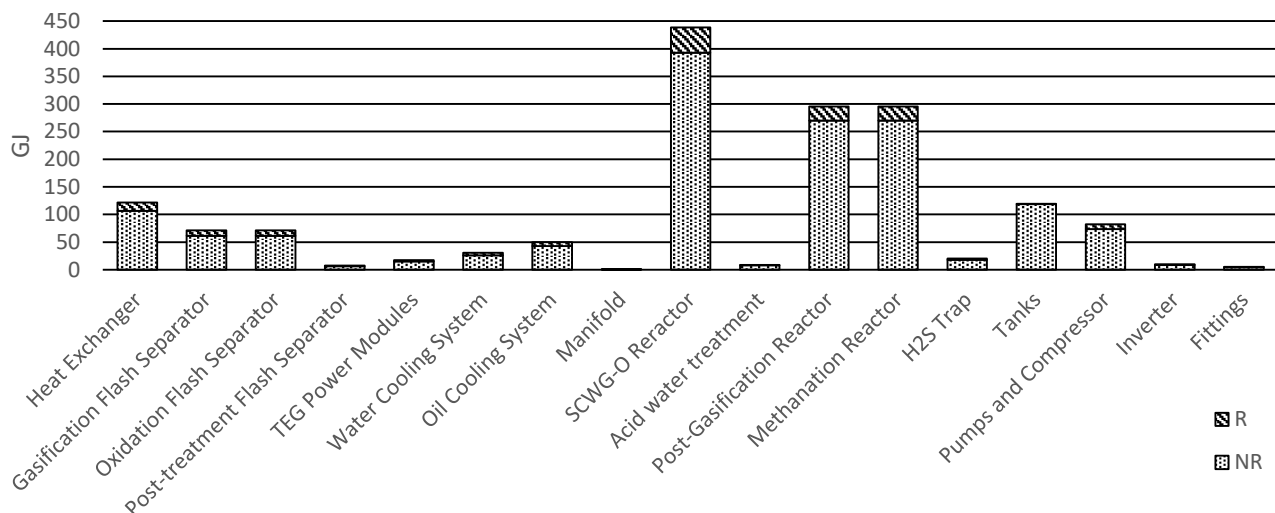


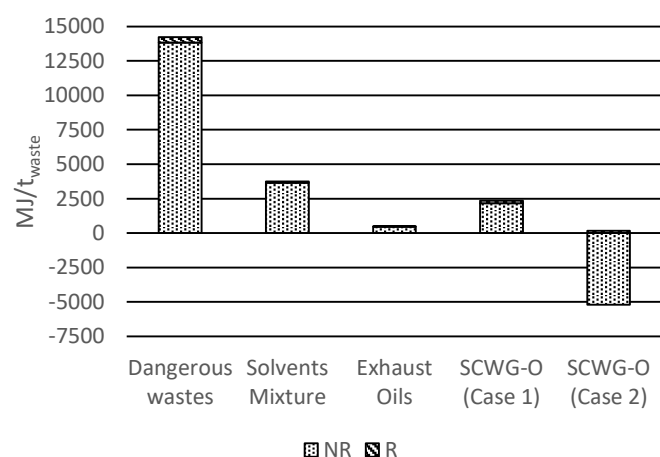
Table 4. Output streams description (Ecoinvent v3.5 database)

Output stream	LHV [MJ/kg]	EE [MJ/kg]	TE [MJ/kg]	Residues [kg/kg _{waste}]
Dangerous Wastes	17	17,11	1,27	0,07563
Solvents Mixture	21,7	17,11	1,27	0,07563
Exhaust Oils	34,7	25,82	2,44	0,01143

Novel process was compared with typical hazardous waste incinerators (HWI) for the treatment of dangerous wastes, solvents mixture and exhaust oils (Table 4). Plant has wet flue gas scrubber and low-dust SCR DeNO_x facility. Gross thermal efficiency 74,4% and gross electric efficiency 10%.

As show in Figure 6, *Case 2* has negative consumption due to methane recovery and use for electric energy production. It is clear that this case is the most suitable to replace old system for the treatment of hazardous waste, that's been taken into consideration for the environmental impacts analysis. Figures 7-9 summarize the main results of LCA with all impact categories considered by SimaPro software and its databases: Climate change (CC), Ozone depletion (OD), Human toxicity with cancer effects (HT-C), Human toxicity without cancer effects (HT-NC), Particulate matter (PM), Ionizing radiation HH (IR-HH), Ionizing radiation E (IR-E), Photochemical ozone formation (POF), Acidification (AC), Terrestrial eutrophication

Figure 6. Energy consumption in working phase



(TE), Freshwater eutrophication (FE), Marine eutrophication (ME), Freshwater ecotoxicity (FE), Land use (LU), Water resource depletion (WRD), Mineral, fossil & renewable resource depletion (MFRD).

In particular, regarding incineration of Dangerous Wastes, SCW-GcO process has less impacts in every category as show in Figure 7. About incineration of Solvents Mixture (Fig. 8), combined process has higher impacts in AC due to a greater production of acid water and in WRD due to an higher consumption of water for the dilution of inputs. Comparison in Figure 9 between SCW-GcO and incineration of Exhaust Oils show as there is not a best process between they. Only in two categories impacts are comparable, in other cases one process is better than other. The choice must be made evaluating the importance of each category. As shown previously, energy consumption is favored in combined system.

5. Conclusion

The main goal of the current study was to determine if the innovative process can be a viable alternative to classic incineration treatment of hazardous wastes. Analysis has shown that in most of the cases SCW-GcO is the best option for minor environmental impact and in all cases has a less energy consumption to clearly of methane produced use.

SCW-GcO is a new process that has been designed and simulated in the framework of research program Moterg-Bio, financed by the Italian Minister of Industrial Development (MISE). This work was supported by Archimede Solar Energy S.r.l., Italy, and financed by the Italian Minister of Industrial Development (MISE). SCW-GcO has been patented: international patent request number PCT/IB2016/052044.

Figure 8. Impacts comparison between Dangerous waste incineration and SCW-GcO

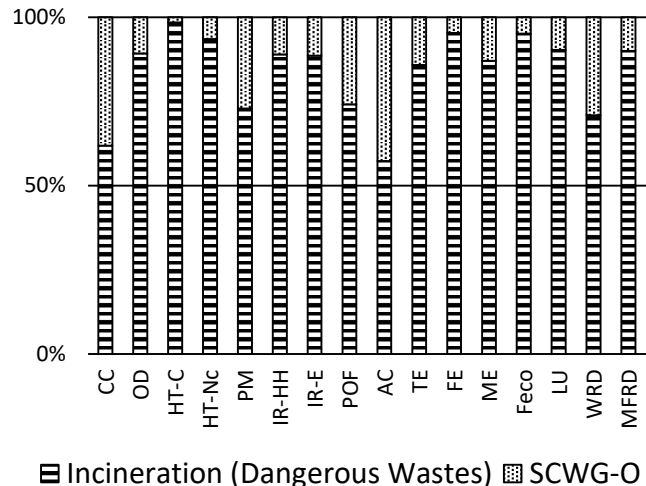


Figure 7. Impacts comparison between Exhaust oil incineration and SCW-GcO

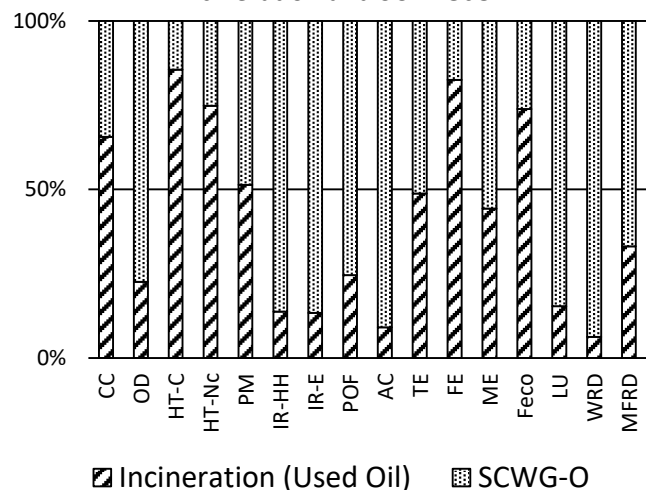
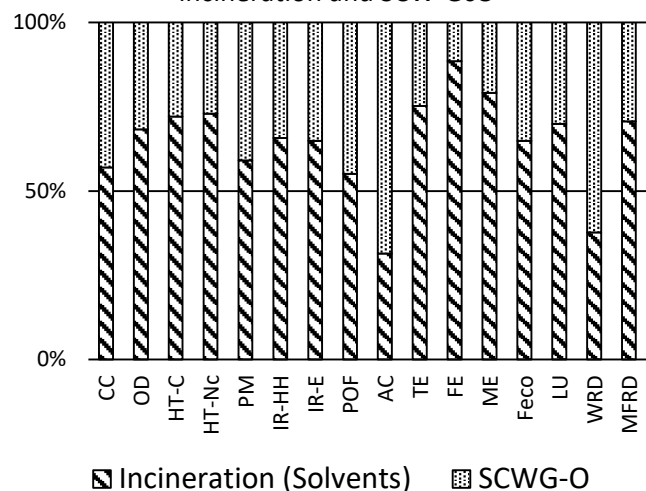


Figure 9. Impacts comparison between Solvents incineration and SCW-GcO



References

- [1] National Research Council, *Waste Incineration and Public Health*. National Academic Press, 2000.
- [2] G. Brunner, "Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 47, no. 3, pp. 373–381, 2009.
- [3] Q. Guan, C. Wei, and P. E. Savage, "Kinetic model for supercritical water gasification of algae," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 9, pp. 3140–3147, 2012.
- [4] Y. Guo, S. Z. Wang, D. H. Xu, Y. M. Gong, H. H. Ma, and X. Y. Tang, "Review of catalytic supercritical water gasification for hydrogen production from biomass," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, no. 1, pp. 334–343, 2010.
- [5] S. N. Reddy, S. Nanda, A. K. Dalai, and J. A. Kozinski, "Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 13, pp. 6912–6926, 2014.
- [6] A. Kruse, "Supercritical water gasification," *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 2, pp. 415–437, 2008.
- [7] R. Cherad, J. A. Onwudili, P. Biller, P. T. Williams, and A. B. Ross, "Hydrogen production from the catalytic supercritical water gasification of process water generated from hydrothermal liquefaction of microalgae," *Fuel*, vol. 166, pp. 24–28, 2016.
- [8] M. D. Bermejo and M. J. Cocero, "Supercritical Water Oxidation: A Technical Review," *AIChE J.*, vol. 52, no. 11, pp. 3933–3951, 2006.
- [9] V. Vadillo, J. Sánchez-Oneto, J. R. Portela, and E. J. Martínez De La Ossa, "Problems in supercritical water oxidation process and proposed solutions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 23, pp. 7617–7629, 2013.
- [10] G. Brunner, *Hydrothermal and Supercritical Water Processes (Supercritical Fluid Science and Technology - Volume 5)*, vol. 1. 2014.
- [11] M. J. Cocero, E. Alonso, M. T. Sanz, and F. Fdz-Polanco, "Supercritical water oxidation process under energetically self-sufficient operation," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 24, no. 1, pp. 37–46, 2002.
- [12] S. CHANG and Y. LIU, "Degradation mechanism of 2,4,6-trinitrotoluene in supercritical water oxidation," *J. Environ. Sci.*, vol. 19, no. 12, pp. 1430–1435, 2007.
- [13] P. A. Marrone, "Supercritical water oxidation - Current status of full-scale commercial activity for waste destruction," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 79, pp. 283–288, 2013.
- [14] R. W. Shaw and N. Dahmen, "Destruction of Toxic Organic Materials Using Super-Critical Water Oxidation: Current State of the Technology," *Supercrit. Fluids*, pp. 425–437, 2000.
- [15] L. Qian, S. Wang, D. Xu, Y. Guo, X. Tang, and L. Wang, "Treatment of municipal sewage sludge in supercritical water: A review," *Water Res.*, vol. 89, pp. 118–131, 2016.
- [16] S. Consonni and F. Viganò, "Waste gasification vs. conventional Waste-To-Energy: A comparative evaluation of two commercial technologies," *Waste Manag.*, vol. 32, no. 4, pp. 653–666, 2012.
- [17] A. Brucato, G. Caputo, F. Grisafi, and F. Scargiali, "PLANT FOR WASTE DISPOSAL AND ASSOCIATED METHOD (WO 2016/166650 A1)." World Intellectual Property Organization, p. 39, 2016.

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Environmental assessment of energy valorisation of residual agro-food industry biomass in Sicily: a life cycle approach

Maria Anna Cusenza ^{1,*}, Maurizio Cellura ¹, Francesco Guarino ¹, Sonia Longo ¹ and Michela Biundo ¹

¹ University of Palermo, Department of Engineering, Viale delle Scienze Ed. 9, Palermo 90128, Italy

* Author to whom correspondence should be addressed. E-Mail: mariaanna.cusenza@unipa.it

Abstract: Anaerobic digestion (AD) uses biomass to produce biogas to generate heat and/or electricity. Several studies have reported that the adoption of AD may not necessarily lead to sustainable practices. For example, energy crops may cause significant impact due to the requirement of intensive agricultural practices. Then, residual biomasses are starting to be considered as alternative biomass for energy valorisation through AD. In this context, this study assesses the potential environmental impacts related to the energy valorisation of agro-food industry waste through the Life Cycle Assessment methodology (ISO 14040). The system examined consists of a real anaerobic digester coupled with a combined heat and power plant (AD-CHP) operating in Sicily. The analysis accounts for all the impacts occurring from the delivery of the biomass to the AD-CHP plant up to the electricity generation in the CHP. The main outcomes of the study include the eco-profile of the energy system providing electricity and the assessment of the contribution of each life cycle phase aimed at identifying the potential improvement area. Specifically, it highlights that direct emissions are responsible for the highest impact in global warming potential (66%) and feedstock transport contributes for the highest impact (64%) in mineral, fossil fuels and renewable depletion. The contribution of the electricity consumption to the different impact categories is in general relevant ranging from a minimum of about 22% for global warming potential up to 82% for freshwater ecotoxicity. The obtained results can provide useful information to improve the sustainability AD-CHP systems.

Keywords: residual biomass; energy valorisation; life cycle assessment, sustainability.

1. Introduction

The energy valorisation of biomass (bioenergy) has been recognized as an effective solution to improve the security and sustainability of the European Union's energy supply [1] and to achieve the EU's renewable energy targets for 2030 and beyond [2].

Beside forestry, energy crops specifically grown for the production of biomass for energy uses (rapeseed, corn, sorghum, etc.), several types of biomass can be used for bioenergy generation. The organic fraction of solid urban waste, sewage sludge and food waste are the most used feedstocks. In addition, an alternative source of biomass is represented by the agro-food supply chain waste and residues, like slurry and manure from livestock farming, as well as waste such as olive pomace, vegetable residues, slaughter residues, fruit processing wastes, etc.

The energy valorisation of biomass takes place through an anaerobic digestion process, a biological process that, in the absence of oxygen, transforms the organic substance into biogas, a mixture consisting of 50-70% of methane and for the remaining part of CO₂ and other components (hydrogen sulphide, ammonia and hydrogen) [3].

The biogas produced in the anaerobic digester, after a purification treatment, can be used for the generation of electrical or thermal energy, or for the simultaneous generation of both forms of energy in cogeneration plants.

The production of energy from biomass can present various environmental issues [4]. For example, energy crops can cause a significant impact due to the need for intensive agricultural practices that involve the use of fertilizers and pesticides, the consumption of a large amount of water, etc. In this context, residual biomasses are acquiring a key role in bioenergy production. However, other environmental issues are related to the biomass transport, operation phase of the AD and CHP requiring a deeper analysis of the environmental performance of these energy systems.

In order to assess the environmental impacts of biomass energy valorisation chains, the Life Cycle Assessment (LCA) methodology have been applied in Europe and worldwide [5].

LCA is a methodology based on a scientific approach, internationally standardized by the standards of the series ISO 14040 [6] [7]. LCA allows for estimating the energy and environmental performance during the entire life cycle of a system under examination.

Two extensive literature reviews on LCA applied to energy valorisation of biomasses supply chain have been carried out by Fantin et al. [8] and Bacenetti et al. [5]. The reviews highlighted that few of the examined studies model foreground processes using only primary data [9–12], in fact, most of them are mainly based on data from field reports and studies often integrated with data taken from environmental databases [13–16]. In addition, most of them consider a limited number of impact categories [10,17–19].

In this context, the authors perform a LCA study in order to estimate the environmental impacts of the electricity generation in a real anaerobic digestion – combined heat and power plant (AD – CHP) investigating a wide range of environmental impacts. The analysis is carried out by using mainly primary data collected by means of questionnaires and interviews to the AD-CHP plant owners and operators.

2. Material and method

2.1. Life Cycle Assessment

The authors apply an attributional LCA approach in compliance with the international standards of series ISO 14040 [6] [7].

2.1.1. Goal and scope definition

The main goals of the study are:

- to estimate the potential environmental impacts and benefits related to the energy valorisation of residual biomass derived from the agro-food industry through an anaerobic digester (AD) – combined heat and power plant (CHP) system (AD – CHP);
- to assess the contribution of each life cycle phase to the overall impacts.

The examined AD – CHP is a real system operating in Sicily (Italy) since 2016. The average operational time is 7920 h per year (330 days per year). The anaerobic digestion occurs in a continuous stirred-tank reactor through a single-stage process and under mesophilic conditions (40 °C). The plant utilizes several residual biomass available in situ and at short-medium distance. The feedstocks are pre-mixed in a feeding tank in order to obtain a homogeneous mixture entering the AD. In the AD, the feedstock is mechanically mixed and it is heated through a heat exchanger that recovers the thermal energy generated by the CHP. The outputs of the anaerobic digestion process are biogas and digestate (that can be used as fertiliser [20]). The volume of digestate is around 90-95% of the fed into the digester.

The biogas produced is stored in the gasholder dome placed on the top of the digester. Before being fed into the CHP, the biogas is desulfurized, filtered and dehumidified in a chiller. The purified biogas is fed into the CHP to generate electricity and heat. The electricity generated is partially fed into the national grid and partially used by the product system investigated. The heat is partially recirculated to fulfil the requirement of the digester and the surplus is wasted to the atmosphere.

The main technical characteristics of the examined product system are recapped in Table 1.

The functional unit (FU) is 1 kWh of electricity fed into the grid. The system boundaries includes the transport of the feedstocks that are not locally available to the AD-CHP plant; the “sulla” silage production; the anaerobic digestion process; the combustion of biogas in the CHP unit and the impacts related to the construction materials of the infrastructures. The impacts are entirely allocated to the electrical energy as the surplus thermal energy is discharged as waste [21].

Table 1. The main technical characteristics of the examined product system

CHP	Value
Electric power [kW]	100
Electrical efficiency [%]	37.3
Thermal power [kW]	138
Thermal efficiency [%]	51.5

The production of olive pomace, whey, chicken manure, citrus processing waste, bovine manure are not included within the system boundaries. In fact, since they are waste of other production processes only the impact related to their transportation are accounted for in the examined system [12]. Concerning “sulla”, it is assumed that it grows spontaneously, then only the impact related to the silage production process is considered.

The impact assessment is based on the ILCD 2011 midpoint method and impact categories recommended by the European Commission [22]. However, the land use and water resource depletion impact categories are excluded because of the low availability and high uncertainty of LCI data [23,24].

2.1.2. Life Cycle Inventory analysis

The following paragraphs illustrate data collection and elaboration for obtaining the inventory of the examined system. The energy system is modelled by using primary data collected via questionnaires and interviews to the AD-CHP plant managers and operators and through assumption based on the scientific literature in this area. In addition, secondary data from Ecoinvent database are employed [25] for modelling materials and energy sources (background processes) used in the examined energy system. Unless otherwise specified, the system's energy consumption is estimated based on the rated power and the operation hours declared by the AD-CHP plant managers and operators. It is assumed that the electrical energy required for plants operation is partially satisfied by the CHP plant. Remaining electricity requirements are satisfied by purchasing electricity from the grid. According to the literature, it is assumed that a percentage equal to 8% of the electricity generated by the CHP is consumed within the product system [12,26].

Feedstock supply

The feedstocks employed consists of olive pomace, whey, chicken manure, citrus processing waste, bovine manure and "sulla" (*Hedysarum coronarium*) silage.

This unit "feedstock supply" involves the "sulla" silage production, the mixing process and the mixing tank construction. The LCI for "sulla" silage production is obtained from Bacenetti and Fusi [27] assuming maize silage production as a proxy for "sulla" silage production. The feedstock not locally available are transported to the AD-CHP plant by truck. The construction process of the mixing tank is modelled based on the technical design report of the AD-CHP plant. The useful lifetime of the AD plant is assumed to be 20 years. Table 2 shows the types of substrates used in the AD plant and the transport distance for each feedstock.

Table 2. The main technical characteristics of the examined product system

Feedstock	Amount (ton/day)	Transport distance (km)	Type of data
Olive pomace	0.7	25	Based on AD-CHP owner's primary data
Whey	8.4	60	Based on AD-CHP owner's primary data
Chicken manure	1.9	100	Based on AD-CHP owner's primary data
Citrus processing waste	4.0	200	Based on AD-CHP owner's primary data
Bovine manure	0.9	Local	Based on AD-CHP owner's primary data
Sulla (<i>Hedysarum coronarium</i>) silage	1.0	Local	Based on AD-CHP owner's primary data

Anaerobic digestion

The anaerobic digestion unit process involves the anaerobic digestion plant and the necessary treatments before feeding the biogas into the CHP. The feedstock is fed into the AD by means of a centrifugal pump. The daily biomass entering the digester is about 17 tons (Table 2). The biomass within the AD is mixed by 3 mechanical stirrers. The process temperature is maintained at 40 °C (mesophilic conditions) by means of the thermal energy recovered from the CHP through the engine cooling circuit. The thermal energy required is estimated based on the amount of biomass introduced in the AD and its specific heat capacity, the difference between the temperature inside the digester and the average

local temperature and the dispersion of heat from the digester walls, foundation and gasholder dome. The estimated thermal energy demand ranges from 499.06 kWh/day in the summer season to 1189.75 kWh/day in the winter season. The thermal energy demand is entirely satisfied by the CHP.

The digester is made of reinforced concrete and has a polystyrene external insulation. Data about the amount of construction materials are inferred from the technical design report of the AD – CHP plant. The useful lifetime of the AD plant is assumed to be 20 years.

The daily biogas production is, 1341 m³/day. The methane content represents about 50% of the biogas volume. According to the literature, biogas leakages from AD plant are considered equal to 1% of biogas produced [28] [17][11]. The amount of digestate produced in the AD is equal to 15.33 tons/day. Before being fed in the CHP, the biogas is desulfurized, filtered and dehumidified. The desulfurization process takes place inside the AD and consists in a biological desulphurisation by air injection into the gasholder [29]. The biogas dehumidification takes place in a chiller.

CHP

Biogas is burnt in the CHP internal combustion engine. The thermal and electrical energy generated are calculated based on the thermal and electrical efficiency of the engine (Table 1) and assuming an average low heating value of about 17.64 MJ/m³. The thermal and electrical energy generated are, respectively, 3333.51 kWh/day and 2407.89 kWh/day. Biogas leakages from CHP engine are considered equal to 0.5% of the biogas combusted, while the emissions related to the combustion process are based on Ecoinvent 3 Database [25]. The LCI for the CHP plant construction and disposal are inferred from Ecoinvent 3 Database. The useful lifetime of the CHP plant is assumed to be 10 years.

Data collection and elaboration results are recapped in Table 3.

Table 3. Data collection and elaboration results

Feedstock supply	Amount	Type of data
Feedstock [tons/day]	1.7E+01	Own calculations based on AD-CHP owner's data
Operational data		
Electrical energy [kWh/day]	1.5E+02	Own calculations based on AD-CHP owner's data
Thermal energy [kWh/day]	8.8E+02*	Own calculations based on AD-CHP owner's data
Lubricant oil [kg/day]	2.3E+00	Own calculations based on AD-CHP owner's data
Direct emissions to air		
Carbon dioxide biogenic [kg/day]	1.6E+03	Estimated based on primary and literature data
Carbon monoxide biogenic [kg/day]	9.1E-01	Estimated based on literature data
Dinitrogen monoxide [kg/day]	4.7E-02	Estimated based on literature data
Methane. biogenic [kg/day]	7.1E+00	Estimated based on literature data
NMVOC [kg/day]	3.8E-02	Estimated based on literature data
Platinum [kg/day]	1.3E-07	Estimated based on literature data
Sulphur dioxide [kg/day]	4.7E-01	Estimated based on literature data
Capital good		
Cement [tons]	1.5E+03	Own calculations based on AD-CHP owner's data
Polystyrene [tons]	1.1E+00	Own calculations based on AD-CHP owner's data
Steel [tons]	2.4E+01	Own calculations based on AD-CHP owner's data

*Average value calculated on an annual basis

2.1.3. Life Cycle Impact Assessment and Interpretation

The life cycle impact assessment results of the selected FU are illustrated in Table 4. The contribution of the feedstock supply, operational phase (electrical energy and lubricant oil consumption), direct emissions and capital good to the overall impact is detailed in Figure 1.

The process contribution analysis highlights that the feedstock supply, including the transport of the different feedstocks to the plant and the “sulla” ensiling process, represents a significant share in almost all the investigated impact categories (Figure 1). Specifically, it contributes for more than 50% in mineral fossil fuels and renewable depletion (64%) and ozone depletion potential (50%). The feedstock transport is responsible for the highest contribution. “Sulla” ensiling process represents a percentage lower than 0.5% in all the examined impact categories.

Concerning the transport process, a deeper analysis show that diesel consumption causes the highest contribution in the ozone depletion potential.

This outcome is consistent with previous LCA studies on energy valorisation of residual biomass [5]. Then, reducing the transport distance for residual biomass supply chain can significantly improve the environmental performance of the examined energy system.

Table 4. Life cycle impact assessment results referred to the FU

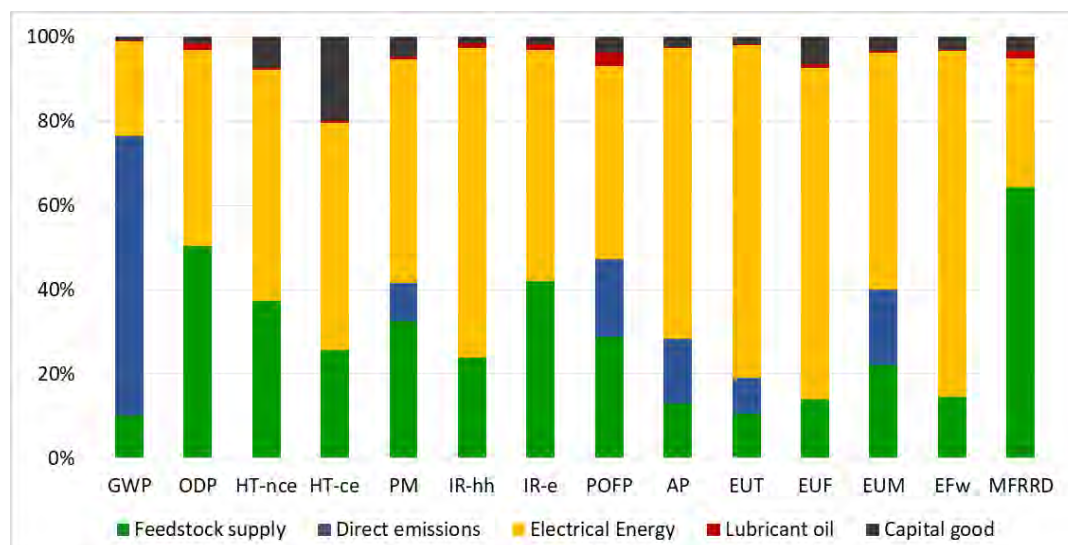
Impact category	Life cycle impact
Global Warming Potential (GWP) (kgCO _{2eq})	1.1E+00
Ozone Depletion potential (ODP) (kgCFC-11eq)	4.1E-08
Human toxicity – no cancer effect (HT-nce) (CTUh)	7.0E-08
Human toxicity – cancer effect (HT-ce) (CTUh)	1.4E-08
Particulate Matter (PM) (kg PM _{2.5eq})	1.5E-04
Ionizing Radiation – human health (IR-hh) (kBqU235eq)	3.5E-02
Ionizing Radiation – ecosystem (IR-e) (CTUe)	1.3E-07
Photochemical Ozone Formation Potential (POFP) (kgNMVOCeq)	8.9E-04
Acidification Potential (AP) (molH+eq)	2.5E-03
Terrestrial Eutrophication (EUT) (molNeq)	6.5E-03
Freshwater Eutrophication (EUF)(kgPeq)	6.6E-05
Marina Eutrophication (EUM) (kgNeq)	2.8E-04
Freshwater Ecotoxicity (EFw) (CTUe)	4.3E+00
Mineral Fossil and Renewable Resource Depletion (MFRRD) (kgSbeq)	1.3E-05

The plant operational phase includes the electricity and lubricant oil consumptions. The contribution of the electricity consumption to the different impact categories is generally significant. It ranges from a minimum of about 22% for global warming potential up to 82% for freshwater ecotoxicity. The lubricant oil represents a contribution lower than 2% to all the examined impact categories.

Direct emissions are responsible for the highest impact in global warming potential (66%). In addition, they contribute by about 20% in photochemical ozone formation potential and in marine eutrophication, 15% in acidification potential and 10% in particulate matter and in terrestrial eutrophication. Concerning the global warming potential, the larger contribution is represented by the emissions of biogenic carbon dioxide during the biogas combustion in the CHP.

Finally, the impact of capital goods to the different impact categories is generally low, with the exception of the human toxicity – cancer effect impact category in which they contribute for 20%.

Figure 1: Contribution of feedstock supply, operational phase, direct emissions and capital good



3. Conclusion

In the context of an increasing interest for residual biomasses in bioenergy production, the authors perform a LCA study of an anaerobic digestion – combined heat and power plant fuelled with residual biomass derived from the agro-food industry sector.

The study provides a wide set of environmental outcomes and identifies the “hot spots” of the examined technology that must be carefully considered to improve its sustainability.

In particular, the LCA highlights that the feedstock transport, the electrical energy consumption and the direct emissions occurring during the operational phase are responsible for significant contribution to different impact categories. Specifically, feedstock transport contributes for 64% in mineral fossil fuels and renewable depletion and for 50% in ozone depletion potential. Then, reducing transport distance could improve the environmental performance of the examined energy system in these impact categories. The contribution of the electricity consumption to the different impact categories is generally relevant. Then, measures aimed at improving the environmental performance of the electricity consumed and at reducing the amount required can decrease the impact in almost all the examined impact categories. Direct emissions are responsible for the highest impact in global warming potential (66%). Considering the relevance of this impact category to society and policy, it is paramount to implement strategies preventing the greenhouse gas from entering the atmosphere.

In general, the overall environmental performance of the examined energy system can be improved by using the surplus thermal energy instead of discharging it in atmosphere.

Acknowledgements

The research was carried out in the framework of the project PON RI 2014-2020 – ARS01_00985 “BIOFEEDSTOCK” Development of Integrated Technology Platforms for the Valorization of Residual Biomasses funded by the National Research Program Agency (PRN) 2015-2020, Area of specialization: Energy.

References

- [1] JCR- EC, JCR for the European Commission's Knowledge Centre for Bioeconomy. Brief on biomass for energy in the European Union, Publ. Off. Eur. Union. (2019) 1–8. doi:10.2760/546943.
- [2] European Commission -- Joint Research Centre, European Commission's Knowledge Centre for Bioeconomy. Brief on biomass for energy in the European Union, n.d.
- [3] S.C. Bhatia, Advanced Renewable Energy Systems: Two Volume Set (Woodhead Publishing India in Energy) 1st Edition, 2014.
- [4] L. Lijó, S. González-García, J. Bacenetti, M.T. Moreira, The environmental effect of substituting energy crops for food waste as feedstock for biogas production, *Energy*. (2017). doi:10.1016/j.energy.2017.04.137.
- [5] J. Bacenetti, C. Sala, A. Fusi, M. Fiala, Agricultural anaerobic digestion plants: What LCA studies pointed out and what can be done to make them more environmentally sustainable, *Appl. Energy*. (2016). doi:10.1016/j.apenergy.2016.07.029.
- [6] ISO, ISO 14040: Environmental management — Life Cycle Assessment — Principles and Framework, 2006. doi:10.1002/jtr.
- [7] ISO, ISO 14044: Environmental management — Life cycle assessment — Requirements and guidelines, 2006. doi:10.1136/bmj.332.7555.1418.
- [8] V. Fantin, A. Giuliano, M. Manfredi, G. Ottaviano, M. Stefanova, P. Masoni, Environmental assessment of electricity generation from an Italian anaerobic digestion plant, *Biomass and Bioenergy*. (2015). doi:10.1016/j.biombioe.2015.10.015.
- [9] Q.L. Wang, W. Li, X. Gao, S.J. Li, Life cycle assessment on biogas production from straw and its sensitivity analysis, *Bioresour. Technol.* (2016). doi:10.1016/j.biortech.2015.11.025.
- [10] C. Ingrao, R. Rana, C. Tricase, M. Lombardi, Application of Carbon Footprint to an agro-biogas supply chain in Southern Italy, *Appl. Energy*. (2015). doi:10.1016/j.apenergy.2015.03.111.
- [11] J. Bacenetti, M. Negri, M. Fiala, S. González-García, Anaerobic digestion of different feedstocks: Impact on energetic and environmental balances of biogas process, *Sci. Total Environ.* (2013). doi:10.1016/j.scitotenv.2013.06.058.
- [12] R. Rana, C. Ingrao, M. Lombardi, C. Tricase, Greenhouse gas emissions of an agro-biogas energy system: Estimation under the Renewable Energy Directive, *Sci. Total Environ.* (2016). doi:10.1016/j.scitotenv.2015.10.164.
- [13] A.K. Boulamanti, S. Donida Maglio, J. Giuntoli, A. Agostini, Influence of different practices on biogas sustainability, *Biomass and Bioenergy*. (2013). doi:10.1016/j.biombioe.2013.02.020.
- [14] T. Rehl, J. Lansche, J. Müller, Life cycle assessment of energy generation from biogas - Attributional vs. consequential approach, *Renew. Sustain. Energy Rev.* (2012). doi:10.1016/j.rser.2012.02.072.
- [15] M. Poeschl, S. Ward, P. Owende, Environmental impacts of biogas deployment - Part II: Life Cycle Assessment of multiple production and utilization pathways, *J. Clean. Prod.* (2012). doi:10.1016/j.jclepro.2011.10.030.
- [16] L.M. Tufvesson, M. Lantz, P. Börjesson, Environmental performance of biogas produced from industrial residues including competition with animal feed - Life-cycle calculations according to different methodologies and standards, *J. Clean. Prod.* (2013). doi:10.1016/j.jclepro.2013.04.005.

- [17] D. Dressler, A. Loewen, M. Nelles, Life cycle assessment of the supply and use of bioenergy: Impact of regional factors on biogas production, *Int. J. Life Cycle Assess.* (2012). doi:10.1007/s11367-012-0424-9.
- [18] D. Styles, J. Gibbons, A.P. Williams, H. Stichnothe, D.R. Chadwick, J.R. Healey, Cattle feed or bioenergy? Consequential life cycle assessment of biogas feedstock options on dairy farms, *GCB Bioenergy*. (2015). doi:10.1111/gcbb.12189.
- [19] P. Börjesson, M. Berglund, Environmental systems analysis of biogas systems-Part II: The environmental impact of replacing various reference systems, *Biomass and Bioenergy*. (2007). doi:10.1016/j.biombioe.2007.01.004.
- [20] NNFCC Biocentre, The Official Information Portal on Anaerobic Digestion. Digestate., (2020). <http://www.biogas-info.co.uk/about/digestate/>.
- [21] A. Fusi, J. Bacenetti, M. Fiala, A. Azapagic, Life cycle environmental impacts of electricity from biogas produced by anaerobic digestion, *Front. Bioeng. Biotechnol.* 4 (2016). doi:10.3389/fbioe.2016.00026.
- [22] EC-JRC, European Commission, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability. Characterisation factors of the ILCD Recommended Life Cycle Impact Assessment methods. Database and Supporting Information. First edition. February 2012. EUR 25167., 2012.
- [23] C.E.L. Latunussa, F. Ardente, G.A. Blengini, L. Mancini, Life Cycle Assessment of an innovative recycling process for crystalline silicon photovoltaic panels, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 156 (2016) 101–111. doi:10.1016/j.solmat.2016.03.020.
- [24] S. Bobba, F. Ardente, F. Mathieux, Environmental and economic assessment of durability of energy-using products: Method and application to a case-study vacuum cleaner, *J. Clean. Prod.* 137 (2016) 762–776. doi:10.1016/j.jclepro.2016.07.093.
- [25] G. Wernet, C. Bauer, B. Steubing, J. Reinhard, E. Moreno-Ruiz, B. Weidema, The ecoinvent database version 3 (part I): overview and methodology, *Int. J. Life Cycle Assess.* 21 (2016) 1218–1230. doi:10.1007/s11367-016-1087-8.
- [26] A. Fusi, R. Guidetti, A. Azapagic, Evaluation of environmental impacts in the catering sector: The case of pasta, *J. Clean. Prod.* 132 (2016) 146–160. doi:10.1016/j.jclepro.2015.07.074.
- [27] J. Bacenetti, A. Fusi, The environmental burdens of maize silage production: Influence of different ensiling techniques, *Anim. Feed Sci. Technol.* (2015). doi:10.1016/j.anifeedsci.2015.03.005.
- [28] European Environment Agency, EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2016. Biological treatment of waste – anaerobic digestion at biogas facilities - Biogas production, 2016.
- [29] O.V. Okoro, Z. Sun, Desulphurisation of Biogas: A Systematic Qualitative and Economic-Based Quantitative Review of Alternative Strategies, *ChemEngineering*. (2019). doi:10.3390/chemengineering3030076.

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Produzione di acidi grassi volatili dalla fermentazione anaerobica di scarti dell'industria agrumaria

Santo Fabio Corsino ^{1*}, Marco Capodici¹, Daniele Di Trapani¹, Michele Torregrossa¹, Gaspare Viviani¹

¹ Dipartimento di Ingegneria, Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze Ed. 8, Palermo

* Autore di riferimento: E-Mail: santofabio.corsino@unipa.it

Sommario: L'obiettivo dello studio è stato quello di valutare le migliori condizioni operative da adottare nella fermentazione di acque reflue di un'industria agrumaria, al fine di massimizzare la conversione del substrato organico in acetato. Sono stati studiati gli effetti di diverse condizioni operative, mediante l'esecuzione di 4 differenti prove: prova 1, con differente rapporto tra i nutrienti nei reflui alimentati (C: N: P rispettivamente pari a 200: 0,1: 0,1; 200: 5: 1; 200: 10: 2); prova 2, con pretrattamento delle acque reflue per la rimozione dei solidi sedimentabili; prova 3, con correzione iniziale del pH (da 7 a 4); prova 4, con differenti concentrazioni iniziali di COD (da 4.000 a 32.000 mg L⁻¹). La condizione di sbilanciamento dei nutrienti (C: N: P 200: 0,1: 0,1) ha permesso di ottenere la più alta produzione di acetato (700 mg L⁻¹) nella prova 1, limitando il consumo di acetato nel lungo periodo. Nella prova 2, la presenza della frazione organica in forma particolata ha permesso di ottenere una concentrazione di acetato più elevata (900 mg L⁻¹ vs. 400 mg L⁻¹) indipendentemente dalla concentrazione iniziale di COD. Valori di pH iniziali superiori a 5 non hanno avuto effetti sulla produzione di acetato, mentre al di sotto di tale valore si è avuto un rallentamento delle cinetiche delle reazioni di fermentazione. Infine, la produzione di acetato si è ridotta all'aumentare della concentrazione iniziale di COD, con valori delle produzioni massima e minime del 23% e dell'8%, rispettivamente in corrispondenza della concentrazioni iniziali minima e massima del COD.

Parole chiave: fermentazione, nutrienti, produzione di acetato, pretrattamento delle acque agrumarie, pH.

1. Introduzione

Negli ultimi decenni, le legislazioni ambientali hanno promosso l'attuazione di pratiche per il recupero di materia ed energia dai rifiuti e acque reflue (Esteban-Gutiérrez et al., 2018). La volontà di applicare i principi dell'economia circolare nelle pratiche di gestione dei rifiuti e delle acque reflue ha

fatto sì che la comunità scientifica si attivasse verso la ricerca di soluzioni innovative volte alla valorizzazione dei rifiuti, garantendo simultaneamente la minimizzazione del loro smaltimento e la generazione di prodotti a elevato valore aggiunto (Lee et al., 2014). Tra i possibili prodotti ricavabili dal trattamento dei flussi di materia a elevato contenuto di sostanza organica, quali i rifiuti e le acque reflue, risultano di interesse gli acidi grassi volatili (Volatile Fatty Acids - VFA).

Gli acidi grassi volatili sono composti organici a catena corta costituiti da un numero di atomi di carbonio minori o uguali a sei (Fang et al., 2020), che vengono prodotti nella fase di acidogenesi quando la materia organica viene degradata in condizioni anaerobiche (Strazzera et al., 2018). Più precisamente, i processi coinvolti nella produzione di VFA sono due: l'idrolisi e l'acidogenesi. Durante l'idrolisi, i polimeri organici complessi vengono scomposti in monomeri organici più semplici, che vengono successivamente fermentati in acido acetico, propionico e butirrico durante l'acidogenesi (Yuan et al., 2019a).

I VFA sono substrati che hanno una vasta gamma di applicazioni, potendo essere utilizzati per la produzione di biogas nel processo di digestione anaerobica, nell'industria alimentare e farmaceutica (Fang et al., 2020), come fonte di carbonio per la rimozione di azoto e fosforo negli impianti di trattamento delle acque reflue o, infine, per la sintesi di polidrossialcanoati (PHA) da utilizzare per la produzione di materie plastiche biodegradabili (Atasoy et al., 2018; Jin et al., 2019). In tali processi, la resa e la qualità dei prodotti finali (ad es. la resa e la qualità del biogas o dei PHA) sono influenzate dalla quantità e dalla composizione di VFA derivanti dal processo di fermentazione (Lee et al., 2014; Moretto et al., 2019) e, pertanto, la massimizzazione della produzione di VFA risulta spesso fondamentale per le prestazioni dei processi a valle. In particolare, l'interesse della comunità scientifica verso la produzione di plastiche biodegradabili da prodotti di scarto è notevolmente aumentato negli ultimi anni (Jin et al., 2019). In questo contesto, la produzione di VFA quale substrato organico necessario per la sintesi dei PHA da parte di ceppi batterici opportunamente selezionati, ha avuto di riflesso un crescente interesse da parte di tutta la comunità scientifica di settore.

La letteratura scientifica ha evidenziato come la produzione di VFA è influenzata da molti fattori, alcuni di natura ambientale, come il pH e la temperatura, altri di tipo operativo, come il tempo di ritenzione idraulica (HRT) e il carico organico volumetrico (OLR) (Yarimtepe et al., 2017; Atasoy et al., 2018; Jankowska et al., 2018; Yuan et al., 2019b; Fang et al., 2020). I risultati di alcune ricerche effettuate sulla produzione di VFA suggeriscono che i valori ottimali dei parametri operativi per la massimizzazione di VFA sono fortemente dipendenti dal tipo di fonte di carbonio nonché dalla tipologia di rifiuto o acqua reflua, utilizzato per il processo di fermentazione, per cui pare assodato che i parametri operativi siano fortemente legati alle caratteristiche intrinseche delle matrici organiche sottoposte al trattamento di fermentazione (Jankowska et al., 2017). A tale proposito, si ritiene che i flussi di materia da cui poter ricavare significative quantità di VFA dovrebbero essere caratterizzati da un alto contenuto di substrati organici (cioè carboidrati, proteine e grassi, ecc.), da un basso tenore di azoto, dall'assenza di composti tossici e recalcitranti e, infine, dall'elevata quantità e disponibilità del rifiuto stesso (Lee et al., 2014; Garcia-Aguirre et al., 2017).

In letteratura sono state proposte numerose tipologie di rifiuti liquidi e solidi per la produzione di VFA (es. effluenti di cartiere, di industrie casearie, fanghi attivi, frazioni organiche dei rifiuti urbani,

ecc.) (Mato et al., 2010; Lee et al., 2014; Yarimtepe et al., 2017). Tra questi, le acque reflue generate dalla produzione agroalimentare sono considerate tra le più adatte a massimizzare la produzione di VFA, grazie all'elevato contenuto di sostanza organica ($\text{COD} > 4000 \text{ mg L}^{-1}$) e per via del basso contenuto di azoto (Dionisi et al., 2005).

Tra le acque reflue prodotte dal settore agroalimentare, quelle dell'industria agrumaria presentano caratteristiche che, almeno in linea teorica, ben si presterebbero per la produzione di VFA. Le acque reflue agrumarie vengono generate dalle operazioni di lavorazione degli agrumi, tra cui il lavaggio di frutta e macchinari, l'estrazione di succo e oli essenziali, nonché l'essiccazione e il trattamento delle bucce (Di Trapani et al., 2019). Le acque reflue agrumarie sono caratterizzate da un alto contenuto di sostanza organica, di solidi sospesi, di oli essenziali e da un pH generalmente basso (< 3), nonché dalla scarsa presenza di azoto e fosforo (Zema et al., 2012). Il COD delle acque reflue agrumarie è generalmente elevato, risultando compreso tra 1.000 mg L^{-1} e 10.000 mg L^{-1} , a seconda del tipo di agrumi trasformati (Zema et al., 2018), ed è inoltre caratterizzato da un'altissima biodegradabilità, essendo la frazione prontamente biodegradabile prossima al 70% del COD totale (Corsino et al., 2018). Nonostante le caratteristiche di questi reflui siano altamente promettenti per poter produrre VFA, sono pochi gli studi ad oggi condotti sulla produzione di VFA da acque reflue agrumarie e, più in generale, finalizzati alla loro valorizzazione (Koppar e Pullammanappallil, 2013; Torquato et al., 2017).

Alla luce di ciò, lo scopo di questo studio è stato quello di ottimizzare la produzione di VFA e, in particolare dell'acetato, dalla fermentazione delle acque reflue agrumarie, indagando sul ruolo che sul processo hanno alcuni parametri operativi, quali il rapporto tra i nutrienti (carbonio-azoto-fosforo), il pH e la concentrazione iniziale di COD sulle rese del processo di fermentazione.

2. Materiali e Metodi

2.1 Caratterizzazione delle acque reflue

Le acque reflue agrumarie sono state prelevate da un'industria che opera la trasformazione degli agrumi sita a Palermo. Le acque reflue agrumarie in questione sono state generate dalla lavorazione di mandarini, arance e limoni, nonché dalle operazioni di estrazione di oli essenziali e trasformazione delle bucce. I reflui prelevati dallo scarico dello stabilimento industriale, prima del trattamento depurativo, sono stati caratterizzati in termini di pH, conducibilità elettrica, solidi sospesi totali (SST), domanda chimica di ossigeno chimico totale (COD totale) e solubile (COD solubile), nutrienti, concentrazioni di VFA (come acetato). Le caratteristiche principali delle acque reflue utilizzate per la sperimentazione sono riassunte nella Tabella 1.

2.2 Set-up sperimentale

Le prove sperimentali sono state condotte in reattori di vetro da 1 L continuamente miscelati mediante agitatori magnetico. Durante la campagna sperimentale sono state eseguite quattro cicli di prove, ciascuno della durata di 21 giorni, nelle quali i reattori sono stati alimentati in modalità batch-statica.

Tabella 1: Caratteristiche delle acque reflue agrumarie

Parametro	u.m.	Valore
COD totale	[mg L ⁻¹]	32.089
COD solubile	[mg L ⁻¹]	19.186
Azoto totale	[mg L ⁻¹]	15,1
Fosforo totale	[mg L ⁻¹]	12,3
pH	[-]	3,21
VFA (come acetato)	[mg L ⁻¹]	23,5
TSS	[mg L ⁻¹]	1.247
Conducibilità	[mS/cm]	1,47

Nel corso delle prove sono state studiate quattro diverse condizioni operative: ciclo 1, con differenti rapporti tra i nutrienti (C: N: P rispettivamente pari a 200: 0,1: 0,1; 200: 5: 1; 200: 10: 2); ciclo 2, con pretrattamento delle acque reflue per la rimozione dei solidi sedimentabili; ciclo 3, con correzione iniziale del pH (da 4 a 7); ciclo 4, con differenti concentrazioni iniziali di COD (32.000 mg L⁻¹, 16.000 mg L⁻¹, 8.000 mg L⁻¹ e 4.000 mg L⁻¹). In ciascuna prova veniva modificato solo un parametro operativo, mentre gli altri erano mantenuti costanti. In particolare, il parametro operativo che garantiva la maggiore produzione di acetato veniva mantenuto costante nelle successive prove, mentre si provvedeva a variare singolarmente uno degli altri parametri.

Nella prova 1 è stato valutato l'effetto del rapporto tra il carbonio (come COD totale) con azoto e fosforo (C: N: P). A tale scopo, sono stati avviati tre diversi reattori batch aventi un diverso rapporto C: N: P, pari a 200: 0,1: 0,1 (A1), 200: 5: 1 (A2) e 200: 10: 2 (A3). Più precisamente, in A1 è stato mantenuto il rapporto C: N: P originario nelle acque reflue agrumarie grezze, mentre in A2 e A3 sono stati aggiunti cloruro di ammonio e ortofosfato di potassio al fine di ottenere il voluto rapporto C: N: P. In ciascun reattore, le acque reflue agrumarie sono state diluite con acqua di rubinetto per ottenere una concentrazione iniziale di COD totale di 4000 mg L⁻¹, mentre il pH è stato corretto alla neutralità (7) aggiungendo idrossido di sodio.

Nella prova 2, è stato studiato l'effetto della sostanza organica in forma particolata. In questo caso sono stati avviati due reattori, il primo (B1) con il surnatante delle acque reflue agrumarie ricavato mediante sedimentazione statica (2 ore), il secondo (B2) con le acque reflue grezze t.q., includendo quindi il contenuto di solidi sedimentabili. In entrambi i casi, le acque reflue agrumarie, chiarificate o meno, sono state diluite con acqua di rubinetto per ottenere la stessa concentrazione di COD totale della prova 1 (4000 mg L⁻¹) e, analogamente, il pH è stato corretto a 7. Per quanto riguarda il rapporto C: N: P, è stato impostato uguale a quello del reattore A1 (quindi senza aggiunta di azoto e fosforo), condizione questa che aveva garantito la migliore produzione di acetato nella precedente prova.

Nella prova 3, è stato studiato l'effetto del pH iniziale. Sulla base dei risultati ottenuti nelle precedenti prove, il refluo agrumario non chiarificato, con un rapporto C: N: P pari a 200: 0,1: 0,1 e un COD totale di 4000 mg L⁻¹ (dopo diluizione) è stato alimentato in quattro reattori (C1, C2, C3 e C4). Successivamente, il pH è stato corretto a 7 in C1, 6 in C2, 5 in C3 e 4 in C4 aggiungendo idrossido di sodio.

Nella prova 4, è stato valutato l'effetto della concentrazione iniziale di COD totale. In questo caso, quattro reattori sono stati riempiti con acque reflue agrumarie non chiarificate e diluite con acqua di rubinetto in base a diversi fattori di diluizione, per ottenere una concentrazione iniziale di COD totale di 4000 mg L⁻¹ (D1), 8000 mg L⁻¹ (D2), 16000 mg L⁻¹ (D3) e 32000 mg L⁻¹ (D4). In tutti i reattori il pH è stato corretto a 7.

Durante la prova 1 i reattori hanno operato a temperatura ambiente (15 ± 2 °C), mentre nelle altre prove, i reattori sono stati mantenuti a temperatura controllata ($20 \pm 0,1$ °C). Il pH è stato misurato quotidianamente in tutti i reattore, e, inoltre, si provvedeva a campionare un piccolo volume (2 mL) da ciascun reattore in tutte le prove per misurare la concentrazione di VFA (come acetato).

2.3 Metodiche analitiche

Tutte le analisi fisico-chimiche sono state eseguite secondo i metodi standard (APHA/AWWA/WEF, 2012). Il pH è stato misurato utilizzando un pH-metro (WTW SenTix® 9xx) collegato a un multimetro WTW 3430. L'analisi dell'acetato è stata eseguita mediante cromatografo ionico (Dionex DX 120), previa filtrazione dei campioni prelevati da ciascun reattore su membrana porosa da 0,45 µm. Per la misura della concentrazione di acetato è stata realizzata una specifica curva di calibrazione utilizzando l'acetato di sodio come standard (purezza 98%).

3. Risultati e discussione

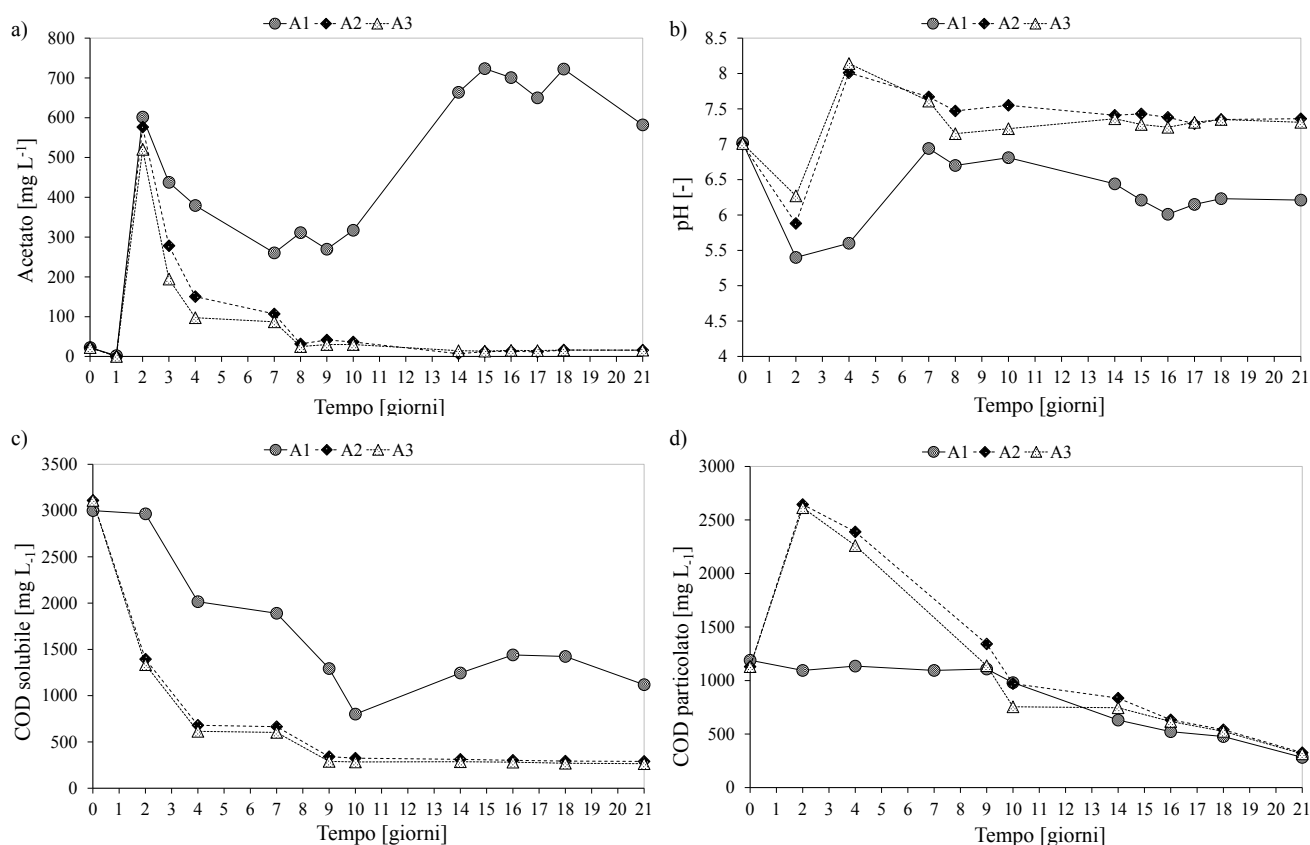
3.1 Effetto del rapporto tra i nutrienti

Nella prova 1, è stato studiato l'effetto di diversi rapporti C: N: P sulla produzione di acetato (Fig. 1). La concentrazione iniziale di acetato nelle acque reflue agrumarie era di circa 20 mg L⁻¹. Come riportato in Fig. 1a, la concentrazione di acetato è leggermente diminuita dopo il primo giorno in tutti i reattori, ma è aumentata in modo significativo nel secondo giorno, in cui la concentrazione di acetato è aumentata da 1,90 mg L⁻¹ a 601 mg L⁻¹, 576 mg L⁻¹ e 520 mg L⁻¹, rispettivamente in A1, A2 e A3. Pertanto, la massima concentrazione di acetato è stata ottenuta nel reattore funzionante in condizioni di sbilanciamento di nutrienti (C: N: P = 200: 0,1: 0,1), sebbene la differenza nella produzione di acetato fosse marginale (<10⁻¹5%). Risultati simili sono stati trovati in uno studio in letteratura (Boonsawang et al., 2014), in cui gli autori hanno osservato che l'azoto e il fosforo hanno influenzato la produzione di acetato nel reattore di fermentazione. In particolare, Boonsawang e co-autori hanno osservato che la massima produzione di acetato è stata ottenuta operando con un rapporto tra i nutrienti, in termini di COD: N: P, pari a 100: 1,1: 0,5 trattando acque reflue generate dalla produzione di biodiesel; analogamente, Fu e co-autori hanno osservato che operando con un rapporto C/N di 30 è stato possibile massimizzare la produzione di acetato dalle fermentazione di acque reflue prodotte da industrie tessili (Fu et al., 2012).

Nei primi due giorni, il pH è diminuito in tutti i reattori da 7 a 5,4, 5,9 e 6,3 rispettivamente in A1, A2 e A3 (Fig. 1b), in modo proporzionale alla produzione di acetato. Successivamente, le concentrazioni di acetato sono diminuite, evidenziando, tuttavia, trend diversi in ciascuno dei tre reattori. In particolare, in A1 la concentrazione di acetato è diminuita fino a un valore minimo di 270 mg L⁻¹ al

settimo giorno, mentre in A2 e A3 l'acetato è quasi scomparso ($< 15 \text{ mg L}^{-1}$). Durante questa fase, il pH è aumentato in tutti i reattori, raggiungendo valori di 6,80, 7,45 e 7,50 rispettivamente in A1, A2 e A3, nello stesso giorno in cui la concentrazione di acetato era la minima (7° giorno). Dopo questo periodo di transizione, la concentrazione di acetato ha ripreso ad aumentare in A1, seppur con un tasso di crescita inferiore rispetto al precedente. La concentrazione massima di acetato si è raggiunta al 15° giorno (723 mg L^{-1}) ed è rimasta quasi costante per circa 5 giorni, dopo di che è diminuita fino a un valore di circa 600 mg L^{-1} alla fine del periodo osservato. In questa fase, l'acetato rappresentava circa il 50% del COD solubile e il 40% del COD totale. Contrariamente a quanto osservato nel reattore A1, nessuna ulteriore produzione di acetato è stata osservata in A2 e A3 dopo che era stato raggiunto il valore minimo e il pH è rimasto prossimo alla neutralità in entrambi i reattori.

Figura 1: Andamenti della concentrazione di acetato (a), pH (b), COD solubile (c) e COD particolato (d) in A1, A2 e A3 durante la prova 1.



Il COD solubile è diminuito in tutti i reattori, sebbene con trend differenti (Fig. 1c). Infatti, al 2° giorno il COD solubile in A1 è rimasto pressoché costante e intorno a circa 3.000 mg L^{-1} , mentre in A2 e A3 si è rilevata una sua diminuzione (60% in A1 e 92% in A3). Sulla base di quanto detto prima, la massima produzione di acetato osservata il 2° giorno corrispondeva all'acidificazione del COD solubile contenuto nelle acque reflue agrumarie. Inoltre, poiché l'acetato è stato quantificato nella determinazione del COD solubile, è possibile affermare che in A1 non è stato osservato alcun consumo di COD solubile ($< 2\%$) e che la maggior parte della frazione organica biodegradabile era stata convertita in acetato

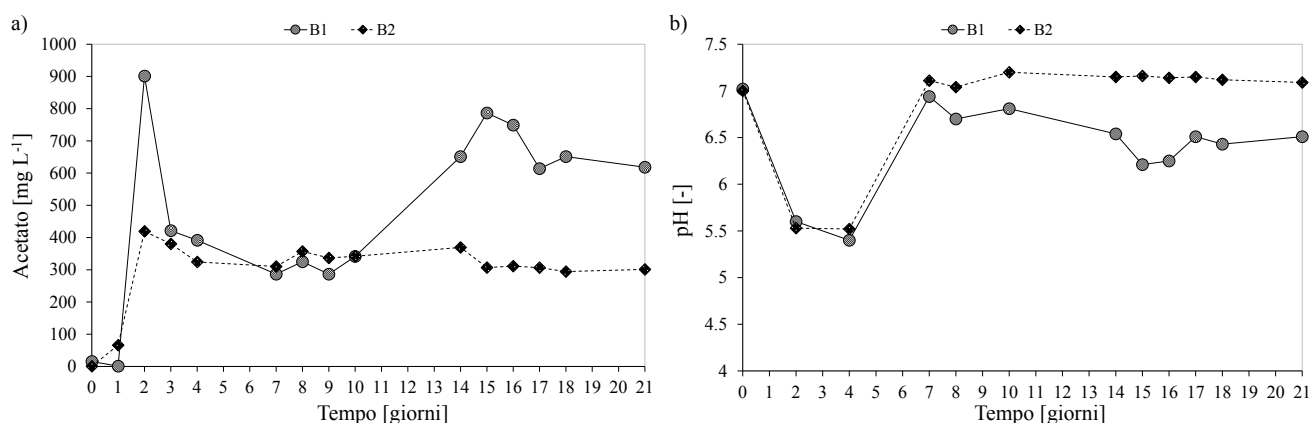
durante il processo di fermentazione. Al contrario, la maggiore diminuzione della concentrazione di COD solubile osservata in A2 e A3 ha suggerito la presenza di reazioni competitive e simultanee che coinvolgevano l'acetato. Infatti, è possibile ipotizzare che, data la maggiore quantità di nutrienti, i batteri presenti nei reattori degradavano l'acetato prodotto utilizzandolo per la loro crescita, determinando così una produzione netta di acetato inferiore rispetto al reattore A1.

Dopo che è stata raggiunta la massima concentrazione di acetato, la biomassa batterica all'interno dei reattori iniziava, probabilmente, a degradare l'acetato prodotto precedentemente, causando così la sua diminuzione in tutti i reattori. Vale la pena notare che la diminuzione della concentrazione di acetato è risultata direttamente proporzionale al rapporto C: N: P. In effetti, in letteratura è ampiamente riportato che una condizione equilibrata nel rapporto tra i nutrienti è favorevole al processo di sintesi batterica, che quindi potrebbe portare al consumo dell'acetato prodotto durante la fermentazione (Ma et al., 2017). Pertanto, in A2 e A3 la maggiore disponibilità di nutrienti ha probabilmente favorito la crescita di batteri e, di conseguenza, il maggiore consumo di acetato prodotto. Tuttavia, anche in A1 la concentrazione di acetato è diminuita, suggerendo quindi che anche in esso si verificavano fenomeni di sintesi batterica, anche se questa era minore rispetto agli altri reattori.

Vale la pena osservare che dopo il 2° giorno, la concentrazione di pH è aumentata in tutti i reattori, indicando il verificarsi di reazioni di idrolisi che coinvolgevano la frazione organica del particolato, così come riportato in letteratura (Cheah et al., 2019). Pertanto, l'aumento della produzione di acetato in A1 dopo il 7° giorno era quindi dovuto alla fermentazione dei prodotti del processo di idrolisi, come dimostrato dalla riduzione osservata nella concentrazione di COD particolato in tutti i reattori (Fig. 1d). Poiché l'idrolisi comporta reazioni complesse, il tasso di produzione di molecole organiche solubili pronte per la fermentazione è basso (Lee et al., 2014). Ciò certamente limitava il tasso di produzione di acetato, che è stato infatti inferiore a quello osservato fino al 2° giorno, quando la materia organica disponibile per il processo di fermentazione era già in forma solubile. In A2 e A3, il COD solubile derivante dall'idrolisi del particolato è stato probabilmente usato simultaneamente dai batteri a scopo di crescita, riducendo così la sua disponibilità per le reazioni di fermentazione. In A1, il consumo di COD solubile da parte dei batteri è stato ridotto al minimo a causa del basso C: N: P, favorendo così le reazioni di fermentazione rispetto alla nuova sintesi di biomassa. Sulla base dei risultati finora esposti si può affermare che è preferibile operare in condizioni di nutrienti sbilanciata, al fine di ottenere una maggiore resa di conversione della sostanza organica in acetato.

3.2 Effetto della rimozione dei solidi sedimentabili

Nella prova 2 sono stati avviati due reattori alimentati con acque reflue agrumarie grezze (B1) e chiarificate (B2), in questo caso utilizzando il surnatante ottenuto mediante sedimentazione statica in 2 ore. La Figura 2 mostra l'andamento della concentrazione di acetato (Fig. 2a) e del pH (Fig. 2b) durante la prova.

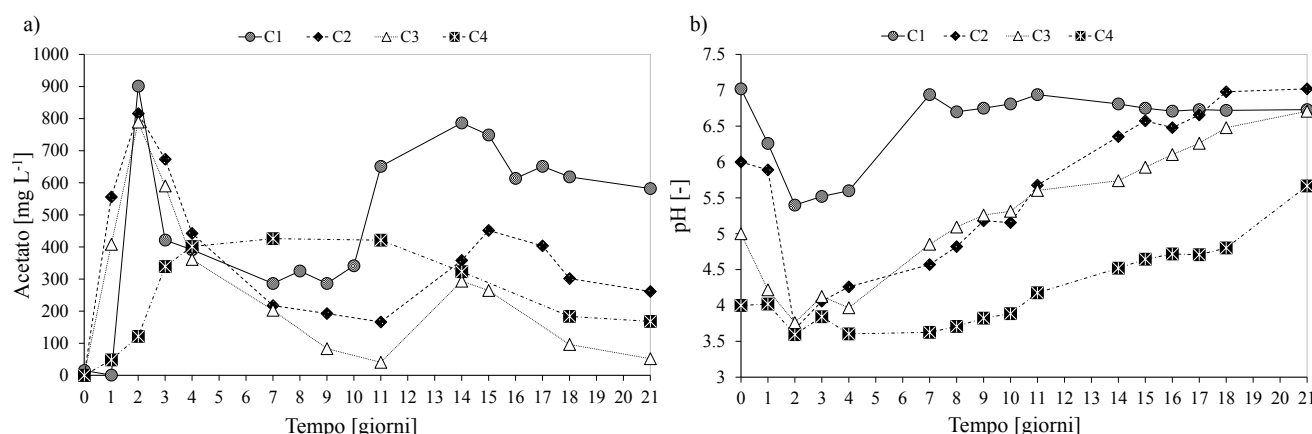
Figura 2: Andamenti della concentrazione di acetato (a), pH (b) durante la prova 2.

L'andamento della concentrazione di acetato e del pH in B1 erano molto simili a quelli osservati in A1, poiché, del resto, le condizioni operative erano le stesse, suggerendo quindi la ripetibilità e la riproducibilità dei risultati ottenuti nel precedente esperimento. Più in dettaglio, come riportato in Fig. 2a, è stato osservato un primo picco nella concentrazione di acetato nel 2° giorno di funzionamento, come osservato nella Prova 1, anche se in questo caso la concentrazione di acetato era di circa il 50% superiore (900 mg L^{-1} contro 600 mg L^{-1}), probabilmente a causa della maggiore temperatura in B1 (20 °C contro 16 °C). Successivamente, la diminuzione della concentrazione di acetato e il suo nuovo aumento dovuto all'idrolisi del substrato particolato sono risultati simili a quelli osservati in A1. La concentrazione di acetato in B2 è aumentata rapidamente nelle fasi iniziali della prova, raggiungendo un valore massimo di 419 mg L^{-1} al giorno 2, mentre nei tre giorni seguenti, la concentrazione di acetato è leggermente diminuita di circa il 13% (357 mg L^{-1} al 5° giorno), rimanendo quasi costante fino alla fine del periodo osservato. Sebbene la concentrazione iniziale di COD totale fosse la stessa in B1 e B2, il valore più alto della concentrazione di acetato è stato osservato in B1. La ragione di questo risultato potrebbe essere duplice: innanzitutto, nel reattore B2 i batteri erano presenti in quantità inferiore perché, essendo principalmente in forma particolata, essi erano stati rimossi durante il pretrattamento del campione, riducendo così l'efficienza del processo di acidificazione; in secondo luogo, potrebbe essere possibile che l'idrolisi della sostanza organica particolata si sia verificata anche nella fase iniziale in B1, portando a una maggiore disponibilità di prodotti solubili da fermentare (Salamah e Randall, 2019). Inoltre, vale la pena notare come la diminuzione della concentrazione di acetato nel lungo periodo sia risultata inferiore in B2 (> 65% in B1 contro 13% in B2), indicando quindi che la rimozione del particolato potrebbe essere utile nel prevenire il consumo di acetato nel lungo periodo, così come osservato nel reattore B1. I risultati ottenuti nella prova 2 hanno messo in luce il ruolo della sostanza organica particolata nella produzione di acetato durante il processo di fermentazione. Infatti, da un lato la presenza della frazione organica particolata ha permesso di ottenere una concentrazione di acetato più elevata, indipendentemente dalla concentrazione iniziale di COD, ma, dall'altro lato, è stata probabilmente responsabile della diminuzione dell'acetato nel lungo periodo. Sulla base di tali risultati, una strategia operativa attuabile potrebbe essere quella che prevede la separazione della separazione della frazione solubile da quella particolata dopo il raggiungimento del primo picco della concentrazione di acetato. La frazione particolata andrebbe lasciata in fermentazione all'interno del reattore, circostanza che, però, richiederebbe una maggiore capacità di stoccaggio per i reattori di fermentazione e quindi maggiori costi di investimento.

3.3 Effetto del pH iniziale

Nella prova 3, è stato valutato l'effetto del valore iniziale di pH. La Figura 3 mostra gli andamenti della concentrazione di acetato (Fig. 3a) e pH (Fig. 3b) durante la Prova 3.

Figura 3: Andamenti della concentrazione di acetato (a), pH (b) durante la prova 3.



In questa prova, il reattore C1 non è stato avviato perché le condizioni operative erano le stesse di B1 e la riproducibilità del test era stata precedentemente dimostrata. Pertanto, i dati ottenuti nella precedente prova 2 riferita al reattore B1 sono stati considerati gli stessi di C1 nella prova 3. Durante l'intera prova è stato osservato un comportamento simile in C1, C2 e C3 in termini di produzione di acetato. Più precisamente, il primo picco è stato osservato dopo 2 giorni in tutti i reattori, nei quali la concentrazione massima di acetato era molto simile (800-900 mg L⁻¹), sebbene la massima concentrazione di acetato mostrasse un lieve decremento al diminuire del pH, confermando quanto riportato in letteratura (Zhou et al., 2018). Al contrario, il valore minimo di pH, misurato nel giorno 2, era diverso in C1, C2 e C3 (Fig. 4b): infatti, i valori di pH più bassi sono stati misurati in C2 (3,8) e C3 (3,68), mentre il pH era maggiore in C1 (5,4). Successivamente, il pH è aumentato in tutti i reattori, sebbene in C2 e C3 si sia mantenuto sempre inferiore a quello misurato nel reattore C1. Questo risultato ha probabilmente influenzato i processi di idrolisi in C2 e C3, per cui il recupero della produzione di acetato dopo il decimo giorno è risultato inferiore rispetto a C1. In particolare, le concentrazioni massime raggiunte in C2 e C3 erano inferiori di circa il 50% (410 mg L⁻¹ contro 790 mg L⁻¹) e del 70% (260 mg L⁻¹ contro 790 mg L⁻¹) rispetto a quella di C1. Questo risultato ha indicato che un basso pH non è favorevole al processo di idrolisi, confermando così quanto riportato in letteratura (Veeken et al., 2000; Liu et al., 2012). Al contrario, l'andamento della produzione di acetato in C4 era completamente diverso da quelli sopra discussi e, in particolare, la concentrazione di acetato è aumentata molto lentamente all'inizio della prova, raggiungendo un valore massimo vicino a 400 mg L⁻¹ il giorno 4; successivamente, questo valore di concentrazione è rimasto quasi costante per circa 7 giorni, pur mostrando una lenta diminuzione, che si è quasi dimezzata alla fine della prova. Contrariamente agli altri reattori, in C4 non è stato osservato il recupero della produzione di acetato derivante dall'idrolisi della sostanza organica particolata, confermando che bassi valori di pH non sono favorevoli al processo di idrolisi e che, inoltre, per valori di pH inferiore a 4, questo è stato completamente inibito (Veeken et al., 2000; Zhou et al., 2018). Un'altra differenza è stata osservata in

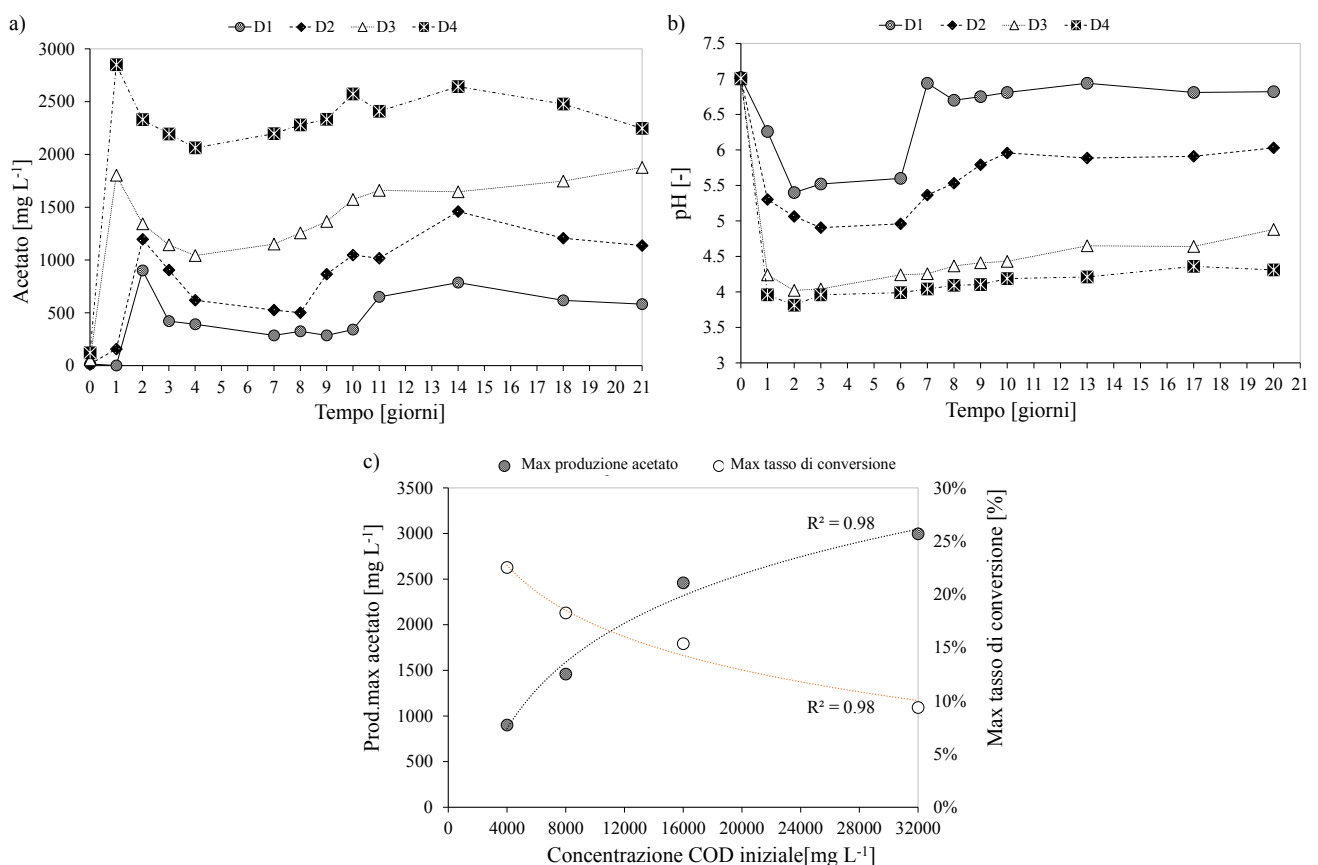
termini di riduzione della concentrazione di acetato dopo il primo picco. Infatti, mentre in C1, C2 e C3 la concentrazione di acetato è diminuita proporzionalmente alla diminuzione del pH, nel reattore C4, invece, la diminuzione è stata inferiore in valore assoluto rispetto agli altri reattori (<45%) e ha mostrato una lenta diminuzione nel tempo secondo quanto precedentemente discusso.

Sulla base dei precedenti risultati, si può affermare che la produzione massima di acetato sul COD solubile (primo picco) era comparabile in C1, C2 e C3, mentre in C4 era significativamente inferiore. Questi risultati hanno suggerito che valori di pH iniziali superiori a 5 non determinano differenze sostanziali con riferimento alla massima conversione della sostanza organica in forma già solubile in acetato, mentre un pH inferiore a 4-5 ha causato un rallentamento dell'avvio delle reazioni di fermentazione. Inoltre, il consumo dell'acetato è stato maggiore al diminuire del pH nell'intervallo tra 5-7, mentre per pH più bassi il consumo di acetato è stato percentualmente inferiore. Infine, il processo di idrolisi è stato ostacolato dalla diminuzione del pH, mentre si è completamente fermato per pH inferiore a 5.

3.4 Effetto della concentrazione iniziale di COD

L'effetto di diverse concentrazioni iniziali di COD è stato valutato nella prova 4. La figura 4 mostra gli andamenti della concentrazione di acetato (Fig. 4a) e pH (Fig. 4b), nonché il legame tra il COD con la massima produzione di acetato e il tasso massimo di conversione della sostanza organica in acetato (Fig. 5c).

Figura 4: Andamenti della concentrazione di acetato (a), pH (b) e correlazioni tra la concentrazione iniziale di COD e la massima produzione e resa di acetato durante la prova 4.



Per lo stesso motivo spiegato nella prova 3, i dati riferiti al reattore D1 sono gli stessi di quelli di B1 (prova 2). Come riportato in Fig. 4a, gli andamenti della produzione di acetato hanno seguito un trend simile in D1, D2 e D3, mentre in D4 l'andamento è stato leggermente diverso, specialmente nella seconda fase della prova. Più in dettaglio, come visto nelle precedenti prove, è stato osservato un primo picco nella produzione di acetato dal COD solubile, che si è verificato o al primo o al secondo giorno dopo l'avvio della prova. In particolare, la massima produzione di acetato è stata osservata in D4 (2.850 mg L⁻¹), seguita da D3 (1.403 mg L⁻¹), D2 (1.195 mg L⁻¹) e, infine, D1 (901 mg L⁻¹), evidenziando in tal modo una certa relazione con la concentrazione iniziale di COD totale. In D3 e D4, la concentrazione massima di acetato è stata osservata dopo un giorno dall'inizio della prova, mentre in D1 e D2 dopo due giorni. Successivamente, come osservato anche durante le prove precedenti, in tutti i reattori la concentrazione di acetato è leggermente diminuita dopo il raggiungimento del primo picco. Facendo riferimento all'andamento del pH (Fig. 4b), la rapida riduzione che si verificava nella fase iniziale della prova è risultata proporzionale alla concentrazione iniziale di COD; pertanto, i valori minimi di pH sono stati osservati in D4 (3,81) e D3 (4,01), mentre in D2 e D1 il pH era maggiore e prossimo a 5 e 5,4 in D2 e D1, rispettivamente. Secondo quanto osservato nella prova 3, la diminuzione della concentrazione di acetato era inferiore in corrispondenza di bassi pH, pertanto, si potrebbe affermare che i tassi minori della diminuzione dell'acetato osservati in D4 e D3 erano dovuti a valori inferiori di pH. Successivamente, la concentrazione di acetato è aumentata in tutti i reattori a causa dell'idrolisi del COD particolato, ma, in questo caso, la produzione di acetato non è stata proporzionale al COD totale iniziale. In effetti, rispetto al valore minimo in ciascun reattore, la concentrazione di acetato è aumentata di circa il 20% in D4, il 45% in D3 e circa il 200% in D2 e D1; anche in questo caso, la ragione di tale risultato potrebbe essere dovuta ai valori di pH più bassi in D3 e D4, che hanno ostacolato i processi di idrolisi.

La concentrazione massima di acetato ottenuta in ciascun reattore è stata anche correlata alla concentrazione iniziale di COD totale. Come mostrato in Fig. 4c, la produzione massima di acetato non è aumentata proporzionalmente alla concentrazione iniziale di COD totale e la relazione tra la produzione di acetato e la concentrazione iniziale di COD era di tipo asintotica. Analogamente, il tasso di conversione massimo del COD totale in acetato è diminuito con la concentrazione iniziale di COD. Ciò significa che l'aumento della concentrazione iniziale di COD non è associato a un più elevato tasso di conversione del substrato organico in acetato. Come precedentemente discusso, questo risultato è probabilmente dovuto a un'eccessiva diminuzione del pH osservato in quei reattori in cui era maggiore la concentrazione iniziale di COD totale. È ragionevole affermare che il processo limitante era l'idrolisi del particolato COD, a causa del basso pH, che probabilmente riduceva la capacità enzimatica di idrolizzare il substrato organico. A questo proposito, il controllo del pH durante il processo di fermentazione potrebbe essere utile per favorire la creazione delle condizioni adeguate per l'idrolisi. Tali risultati sono coerenti con quanto riportato in letteratura, infatti, la concentrazione di VFA prodotta da diversi tipi di acque reflue è risultata scarsamente correlata con la concentrazione iniziale di COD, mentre è stato riscontrato che il massimo della produzione di VFA era raggiungibile solo in un intervallo specifico dipendente dalle acque reflue e da altre condizioni operative (Atasoy et al., 2018 ; Lee et al., 2014).

4. Conclusioni

In questo studio sono stati valutati gli effetti di alcuni parametri operativi sulla produzione di acetato dalla fermentazione di acque reflue agrumarie. La produzione di acetato è stata significativamente influenzata da tutti i parametri studiati e, in particolare, si è osservato che lo squilibrio dei nutrienti è favorevole per massimizzare la produzione di acetato. Inoltre, è preferibile un pH iniziale basso (vicino a 5) per ottenere un'elevata produzione di acetato nel breve termine, sebbene un pH vicino alla neutralità dovrebbe essere garantito nel lungo termine per consentire l'idrolisi della frazione organica particolata. Infine, il tasso di conversione della sostanza organica in acetato è diminuito significativamente per elevati valori di COD, suggerendo così l'opportunità di operare a basse concentrazioni iniziali di COD totale ($<5000 \text{ mg L}^{-1}$). Va sottolineato che molte delle condizioni prima citate sono tipiche per le acque reflue agrumarie e ciò consente la valorizzazione di questi flussi di scarto senza la necessità di ricorrere a processi di trattamento costosi ed energivori.

Ringraziamenti

Questo lavoro è stato finanziato dal Programma Operativo Nazionale PON 2015-2020, Area di specializzazione: Energia - BIOFEEDSTOCK", finanziato dal Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca. Inoltre, il lavoro fa parte del progetto PON R&I 2014-2020: AIM "Attrazione e mobilità internazionale" - PON R&I 2014-2020, Ministero dell'Istruzione, Università e Ricerca, Unione Europea - Fondo sociale europeo (FSE) e Fondo europeo di sviluppo regionale (FESR).

Gli autori ringraziano l'azienda "Agrumaria Corleone S.p.A." (Palermo) per il supporto tecnico. Inoltre, gli autori ringraziano la Sig.ra Rosa D'Addelfio e l'Ing. Francesco Traina per il loro prezioso contributo per lo svolgimento delle attività di laboratorio.

Bibliografia

1. APHA/AWWA/WEF, 2012. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Standard Methods. <https://doi.org/ISBN 9780875532356>
2. Atasoy, M., Owusu-Agyeman, I., Plaza, E., Cetecioglu, Z., 2018. Bio-based volatile fatty acid production and recovery from waste streams: Current status and future challenges. *Bioresour. Technol.* 268, 773–786. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.042>
3. Boonsawang, P., Rerngnarong, A., Tongurai, C., Chairapat, S., 2014. Effect of nitrogen and phosphorus on the performance of acidogenic and methanogenic reactors for treatment of biodiesel wastewater. *Songklanakarin J. Sci. Technol.*
4. Cheah, Y.K., Vidal-Antich, C., Dosta, J., Mata-Álvarez, J., 2019. Volatile fatty acid production from mesophilic acidogenic fermentation of organic fraction of municipal solid waste and food waste under acidic and alkaline pH. *Environ. Sci. Pollut. Res.* <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05394-6>
5. Conca, V., da Ros, C., Valentino, F., Eusebi, A.L., Frison, N., Fatone, F., 2020. Long-term validation of polyhydroxyalkanoates production potential from the sidestream of municipal wastewater treatment plant at pilot scale. *Chem. Eng. J.* 390, 124627.

- <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124627>
6. Corsino, S.F., Di Trapani, D., Torregrossa, M., Viviani, G., 2018. Aerobic granular sludge treating high strength citrus wastewater: Analysis of pH and organic loading rate effect on kinetics, performance and stability. *J. Environ. Manage.* 214, 23–35. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.087>
 7. Di Trapani, D., Corsino, S.F., Torregrossa, M., Viviani, G., 2019. Treatment of high strength industrial wastewater with membrane bioreactors for water reuse: Effect of pre-treatment with aerobic granular sludge on system performance and fouling tendency. *J. Water Process Eng.* <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100859>
 8. Dionisi, D., Carucci, G., Petrangeli Papini, M., Riccardi, C., Majone, M., Carrasco, F., 2005. Olive oil mill effluents as a feedstock for production of biodegradable polymers. *Water Res.* <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.03.011>
 9. Esteban-Gutiérrez, M., Garcia-Aguirre, J., Irizar, I., Aymerich, E., 2018. From sewage sludge and agri-food waste to VFA: Individual acid production potential and up-scaling. *Waste Manag.* 77, 203–212. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.05.027>
 10. Fang, W., Zhang, X., Zhang, P., Wan, J., Guo, H., Ghasimi, D.S.M., Morera, X.C., Zhang, T., 2020. Overview of key operation factors and strategies for improving fermentative volatile fatty acid production and product regulation from sewage sludge. *J. Environ. Sci. (China)* 87, 93–111. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.05.027>
 11. Fu, B., Zhang, J., Fan, J., Wang, J.W., Liu, H., 2012. Control of C/N ratio for butyric acid production from textile wastewater sludge by anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.* 65, 883–889. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.919>
 12. Garcia-Aguirre, J., Aymerich, E., González-Mtnez. de Goñi, J., Esteban-Gutiérrez, M., 2017. Selective VFA production potential from organic waste streams: Assessing temperature and pH influence. *Bioresour. Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.187>
 13. Jankowska, E., Chwialkowska, J., Stodolny, M., Oleskowicz-Popiel, P., 2017. Volatile fatty acids production during mixed culture fermentation – The impact of substrate complexity and pH. *Chem. Eng. J.* <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.021>
 14. Jankowska, E., Duber, A., Chwialkowska, J., Stodolny, M., Oleskowicz-Popiel, P., 2018. Conversion of organic waste into volatile fatty acids – The influence of process operating parameters. *Chem. Eng. J.* 345, 395–403. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.180>
 15. Jin, Y., Lin, Y., Wang, P., Jin, R., Gao, M., Wang, Q., Chang, T.C., Ma, H., 2019. Volatile fatty acids production from saccharification residue from food waste ethanol fermentation: Effect of pH and microbial community. *Bioresour. Technol.* 292. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121957>
 16. Koppar, A., Pullammanappallil, P., 2013. Anaerobic digestion of peel waste and wastewater for on site energy generation in a citrus processing facility. *Energy.* <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.08.007>
 17. Lee, W.S., Chua, A.S.M., Yeoh, H.K., Ngoh, G.C., 2014. A review of the production and applications of waste-derived volatile fatty acids. *Chem. Eng. J.* 235, 83–99. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.002>

18. Ma, H., Liu, H., Zhang, L., Yang, M., Fu, B., Liu, H., 2017. Novel insight into the relationship between organic substrate composition and volatile fatty acids distribution in acidogenic co-fermentation. *Biotechnol. Biofuels*. <https://doi.org/10.1186/s13068-017-0821-1>
19. Mato, T., Ben, M., Kennes, C., Veiga, M.C., 2010. Valuable product production from wood mill effluents. *Water Sci. Technol.* <https://doi.org/10.2166/wst.2010.949>
20. Moretto, G., Valentino, F., Pavan, P., Majone, M., Bolzonella, D., 2019. Optimization of urban waste fermentation for volatile fatty acids production. *Waste Manag.* 92, 21–29. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.05.010>
21. Salamah, S.K., Randall, A.A., 2019. Optimization of Sludge Fermentation for Volatile Fatty Acids Production. *Int. J. Low-Carbon Technol.* 149–154. <https://doi.org/10.1093/ijlct/ctz046>
22. Strazzer, G., Battista, F., Garcia, N.H., Frison, N., Bolzonella, D., 2018. Volatile fatty acids production from food wastes for biorefinery platforms: A review. *J. Environ. Manage.* <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.039>
23. Torquato, L.D.M., Pachiega, R., Crespi, M.S., Nespeca, M.G., de Oliveira, J.E., Maintinguer, S.I., 2017. Potential of biohydrogen production from effluents of citrus processing industry using anaerobic bacteria from sewage sludge. *Waste Manag.* <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.047>
24. Veeken, A., Kalyuzhnyi, S., Scharff, H., Hamelers, B., 2000. Effect of pH and VFA on hydrolysis of organic solid waste. *J. Environ. Eng.* [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2000\)126:12\(1076\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2000)126:12(1076))
25. Yarımtepe, C.C., Oz, N.A., Ince, O., 2017. Volatile fatty acid production dynamics during the acidification of pretreated olive mill wastewater. *Bioresour. Technol.* 241, 936–944. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.173>
26. Yuan, Y., Hu, X., Chen, H., Zhou, Y., Zhou, Y., Wang, D., 2019a. Advances in enhanced volatile fatty acid production from anaerobic fermentation of waste activated sludge. *Sci. Total Environ.* 694, 133741. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133741>
27. Yuan, Y., Hu, X., Chen, H., Zhou, Y., Zhou, Y., Wang, D., 2019b. Advances in enhanced volatile fatty acid production from anaerobic fermentation of waste activated sludge. *Sci. Total Environ.* 694, 133741. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133741>
28. Zema, D.A., Andiloro, S., Bombino, G., Tamburino, V., Sidari, R., Caridi, A., 2012. Depuration in aerated ponds of citrus processing wastewater with a high concentration of essential oils. *Environ. Technol.* 33, 1255–1260. <https://doi.org/10.1080/09593330.2011.618938>
29. Zema, D.A., Calabrò, P.S., Folino, A., Tamburino, V., Zappia, G., Zimbone, S.M., 2018. Valorisation of citrus processing waste: A review. *Waste Manag.* 80, 252–273. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.024>
30. Zhang, B., Zhang, L.L., Zhang, S.C., Shi, H.Z., Cai, W.M., 2005. The influence of pH hydrolysis and acidogenesis of kitchen wastes in two-phase anaerobic digestion. *Environ. Technol.* <https://doi.org/10.1080/09593332608618563>
31. Zhou, M., Yan, B., Wong, J.W.C., Zhang, Y., 2018. Enhanced volatile fatty acids production from anaerobic fermentation of food waste: A mini-review focusing on acidogenic metabolic pathways. *Bioresour. Technol.* 248, 68–78. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.121>

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Analisi sperimentale delle prestazioni termiche di un sistema di isolamento a cappotto con pannelli in aerogel

Francesco Asdrubali^{1*}, Paola Marrone², Lucia Fontana², Federico Orsini², Claudia Guattari¹, Luca Evangelisti¹, Marta Roncone¹, Roberto De Lieto Vollaro¹

¹ Dipartimento di Ingegneria, Università degli Studi Roma Tre

² Dipartimento di Architettura, Università degli Studi Roma Tre

* Autore di riferimento. E-Mail: francesco.asdrubali@uniroma3.it

Abstract: I recenti provvedimenti di legge che garantiscono sgravi fiscali per il rifacimento delle facciate rendono possibile un maggior utilizzo di materiali particolarmente performanti seppur costosi. Tra i materiali superisolanti, l'aerogel presenta interessanti proprietà, quali bassissima conducibilità termica e densità, resistenza alle alte temperature, trasparenza. Presso il cantiere scuola del CEFMECTP, Organismo paritetico per la formazione e la sicurezza in edilizia di Roma e provincia, con la collaborazione dei Dipartimenti di Architettura e Ingegneria dell'Università Roma Tre, è stata condotta una sperimentazione per determinare le prestazioni termiche di un piccolo edificio interamente isolato (pareti perimetrali e tetto) con pannelli in aerogel. Le prestazioni dell'edificio interamente isolato con i pannelli in aerogel sono state confrontate con quelle di un identico edificio limitrofo "di riferimento", privo di alcun tipo di isolamento. Al fine di misurare gli scambi termici è stata installata in situ un'apposita strumentazione comprensiva di piastre termoflussimetriche, di sonde di temperatura dell'aria interna ed esterna e di sonde di temperatura superficiali interna ed esterna negli edifici di studio. La sperimentazione ha evidenziato che l'edificio coibentato presenta una trasmittanza termica inferiore ed una minore oscillazione della temperatura dell'aria interna rispetto all'edificio di riferimento, con conseguente maggiore stabilità della temperatura dell'aria interna e ricadute positive in termini di risparmio energetico e comfort degli occupanti.

Keywords: aerogel, sostenibilità, super-isolanti, analisi prestazionale, sperimentazione.

1. Introduzione

I gas climalteranti (GHG), principalmente prodotti dalle attività antropiche, favorendo l'effetto serra, sono considerati oggi come i principali responsabili dell'incremento della temperatura media globale,

cresciuta di circa $+1^{\circ}\text{C}$ rispetto all'era preindustriale [1] Surriscaldamento globale e conseguente cambiamento climatico (CC) rischiano, quindi, di rendere inospitali ampi territori oggi densamente abitati [2]. Per cercare di evitare, o quanto meno ridurre, gli effetti negativi del cambiamento climatico, è necessario ripensare globalmente il modello di sviluppo in un'ottica di ridurre le emissioni di GHG [3-4].

Tale obiettivo risulta perseguibile favorendo l'utilizzo di risorse rinnovabili [5], adeguando lo sviluppo economico ai principi dell'economia circolare [6-9], producendo materiali a basse emissioni di carbonio [10-11] e riducendo i consumi di energia [12]. In questo contesto, le città e gli edifici giocano un ruolo fondamentale, essendo ancora oggi tra i principali responsabili del consumo di energia e delle emissioni di GHG (oltre il 30% del totale), causate principalmente dai trasporti urbani ed extraurbani, dalla necessità di riscaldare e raffrescare gli ambienti, alla produzione dei materiali per la costruzione [13].

Per cercare di invertire questo trend negativo, l'Unione Europea, a partire dalla fine del XX secolo, ha deciso di adottare il protocollo di Kyoto con l'obiettivo di ridurre i consumi di energia entro il 2020 del 20% e, conseguentemente, le emissioni di GHG [14]. Tra le possibili azioni incentivate da tale accordo, troviamo le strategie di riduzione dei consumi energetici degli edifici attuabili attraverso il miglioramento delle prestazioni termiche dell'involucro edilizio [15-16] in termini di riduzione delle dispersioni termiche e di incremento dello sfasamento termico, azioni che possono essere condotte lavorando sui sistemi tecnologici per l'isolamento termico.

Accanto ai tradizionali isolanti [17] realizzati a base di materiali inorganici (ad esempio lana di roccia, polistirene espanso, ecc.), od organici (sughero, fibre di legno, ecc.), si trovano oggi in commercio materiali non tradizionali definiti come super-isolanti, realizzati con processi produttivi e/o materiali innovativi [18].

I materiali super-isolanti hanno alte prestazioni, caratterizzate da una conducibilità termica inferiore a 0.020 W/mK , rispetto sia a quella K dei materiali tradizionali (lana di roccia o lana di vetro) pari a $0.03\text{--}0.04\text{ W/m}$, sia a quella dei materiali di transizione, quali il poliuretano o il propilene espansi, con valori compresi tra 0.02 e 0.03 W/mK [19-20]. Inoltre, proprio le alte prestazioni permettono di avere una riduzione significativa degli spessori di materiale, a parità di prestazioni, rispetto ai tradizionali materiali.

Tra questi materiali innovativi, l'aerogel appare di grande interesse, collocandosi tra i prodotti innovativi di maggior interesse per il prossimo futuro [21]. Scoperto agli inizi degli anni '30 [22-23], l'aerogel, è un prodotto poroso sintetico, in cui il componente liquido del gel è sostituito con un gas. Tale soluzione ha permesso la realizzazione di un materiale fortemente performante in termini di isolamento termico, con una conducibilità termica di circa 0.013 W/mK . Molteplici ricerche ne hanno, infatti, sottolineato le ottime prestazioni termiche, nelle sue applicazioni per involucri opachi, integrato in pannelli [24-25], o malte [26] e nelle sue applicazioni traslucide, integrato in pannelli ed infissi [27-28]. Sebbene le alte prestazioni siano oramai note, tali studi hanno posto l'attenzione anche sull'alto costo del materiale, ritenuto oggi un forte limite alla sua applicazione diffusa all'edilizia [29].

Tuttavia, questo limite può oggi essere in parte superato grazie all'introduzione nell'ordinamento italiano di un credito di imposta del 90% (cosiddetto "bonus facciate") per le spese sostenute per il

restauro e il recupero delle facciate degli edifici (v. Legge di Bilancio 2020). La norma include, infatti, anche gli interventi di retrofit energetico che soddisfino i cosiddetti requisiti minimi e i valori limiti della trasmittanza termica dell'involucro edilizio [30].

Da queste osservazioni sembra, pertanto, importante poter valutare l'applicabilità dell'aerogel a interventi di retrofit energetico su edifici esistenti, per definirne l'efficacia in termini sia di prestazioni termiche sia di fattibilità economica.

Lo studio, che prosegue attività di ricerca comparabili [31-33], condotto attraverso una sperimentazione su un caso applicativo, ha l'obiettivo di analizzare le prestazioni dell'aerogel e delle sue applicazioni con piccoli spessori e per interventi con cappotto esterno in regioni caratterizzate da un clima mite.

Il paper presenta la seguente struttura: sezione 2, descrizione degli obiettivi e della metodologia; sezione 3 risultati e discussione; sezione 4, conclusioni.

2. Obiettivi dello studio e Metodologia

Lo studio ha l'obiettivo di valutare i benefici derivanti dall'installazione di uno strato d'isolante in pannelli di aerogel, attraverso una campagna di monitoraggio su due identici prototipi edilizi in muratura, di cui uno coibentato con uno strato sottile di cappotto termico in aerogel, al fine di confrontare e quantificare i diversi comportamenti termici delle pareti.

Ciò è stato possibile misurando le temperature superficiali delle pareti esposte a Nord-Ovest, le temperature dell'aria interna ed esterna, e i flussi termici scambiati attraverso le pareti stesse, sia nell'edificio originale (edificio di riferimento) che in quello coibentato.

La sperimentazione, condotta con la collaborazione dei Dipartimenti di Architettura e Ingegneria dell'Università degli Studi Roma Tre e del CefmeCtp, Organismo paritetico per la formazione e la sicurezza in edilizia di Roma e provincia, è avvenuta nell'area esterna del cantiere scuola del CefmeCtp situato a Pomezia (Roma, zona climatica D) (Fig. 1).

In particolare, sul grande piazzale di cemento dell'area di cantiere sorgono alcuni edifici, tutti uguali, con dimensioni ridotte e caratterizzati dalla medesima tecnologia costruttiva muraria in blocchi di tufo intonacata e soletta in calcestruzzo armato, rivestimento interno ed esterno con intonaco cementizio. Due degli edifici esistenti sono stati usati come strutture di supporto per la sperimentazione: il primo è stato interamente isolato con pannelli in aerogel dello spessore rispettivamente di 1 cm per le pareti perimetrali e di 4 cm per il tetto, mentre il secondo, privo di isolamento in aerogel, è stato usato come test di confronto (Fig. 2 e 3). Il cappotto esterno è stato realizzato con pannelli semirigidi (mm 1400x720), formati da uno strato di Aerogel di silice rinforzata con fibre in PET (feltro), idrorepellente e traspirante, con densità volumetrica pari a 230 kg/m^3 , conduttività termica pari a $0,015 \text{ W/mK}$, e calore specifico di 1000 J/kgK . La finitura esterna del cappotto è stata realizzata con pannelli di fibrocemento, anch'essi montati a secco tramite tasselli.

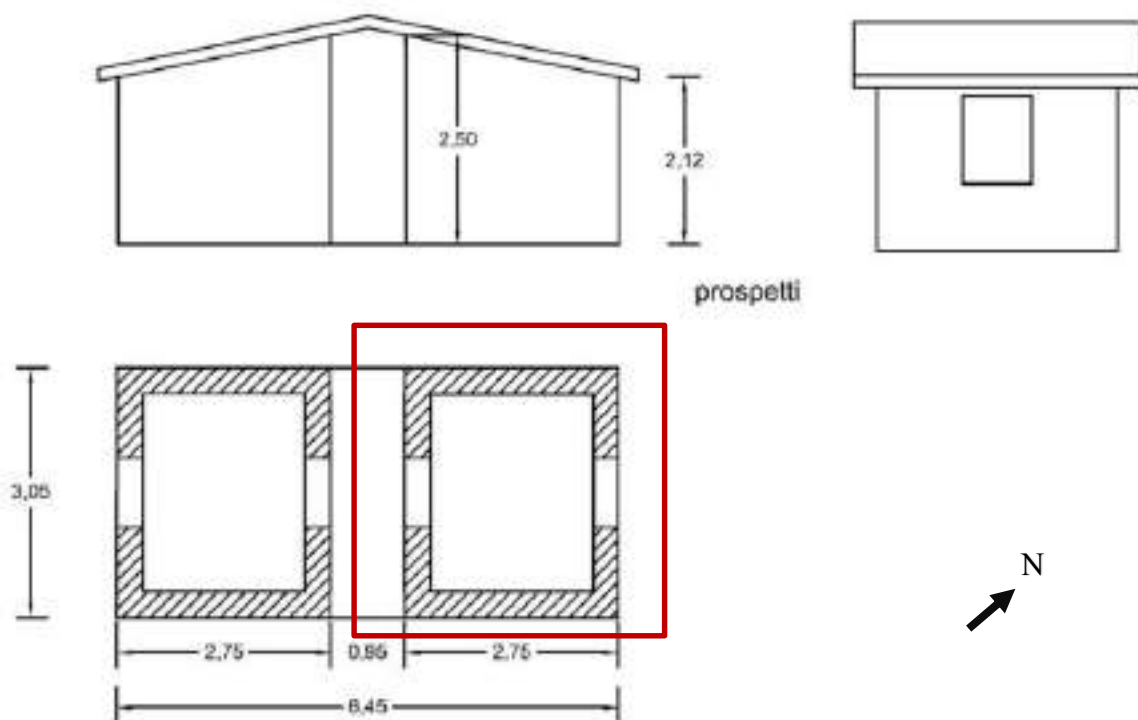
Figura 1. L'immagine mostra la localizzazione dell'area di cantiere.**Figura 2.** Geometria degli edifici analizzati

Figura 3. Immagine degli edifici analizzati (a), del caso studio (b), del sistema a cappotto in fase di installazione (c) e ad installazione terminata (d).



Al fine di caratterizzare termicamente l'edificio di riferimento e l'edificio coibentato, sono state eseguite misure di trasmittanza termica (U), valutando inoltre l'andamento delle temperature superficiali interne ed esterne delle pareti esposte a Nord-Ovest per il calcolo dei fattori di attenuazione (DF) e sfasamento (PS). Per tale motivo, per ciascun edificio, sul lato interno della parete sono stati installati un sensore di flusso termico e un sensore di temperatura superficiale; sul lato esterno della parete è stato invece installato un sensore di temperatura superficiale. Inoltre, sono state misurate le temperature dell'aria interna ed esterna alle strutture. Tutti i sensori sono stati connessi a un data-logger per la registrazione dati. La rappresentazione schematica dell'installazione dei sensori è riportata di seguito, in Figura 4.

La misura delle trasmittanze termiche delle pareti è avvenuta in accordo con la norma ISO 9869-1. I dati acquisiti sono stati elaborati attraverso il metodo delle medie progressive, applicando la seguente relazione (1):

$$U = \frac{\sum_{j=1}^n q_j}{\sum_{j=1}^n (T_{air-int} - T_{air-ext})_j} \quad (1)$$

in cui q_j è il flusso termico specifico, mentre $T_{air-int}$ e $T_{air-ext}$ sono rispettivamente la temperatura dell'aria interna ed esterna all'edificio analizzato.

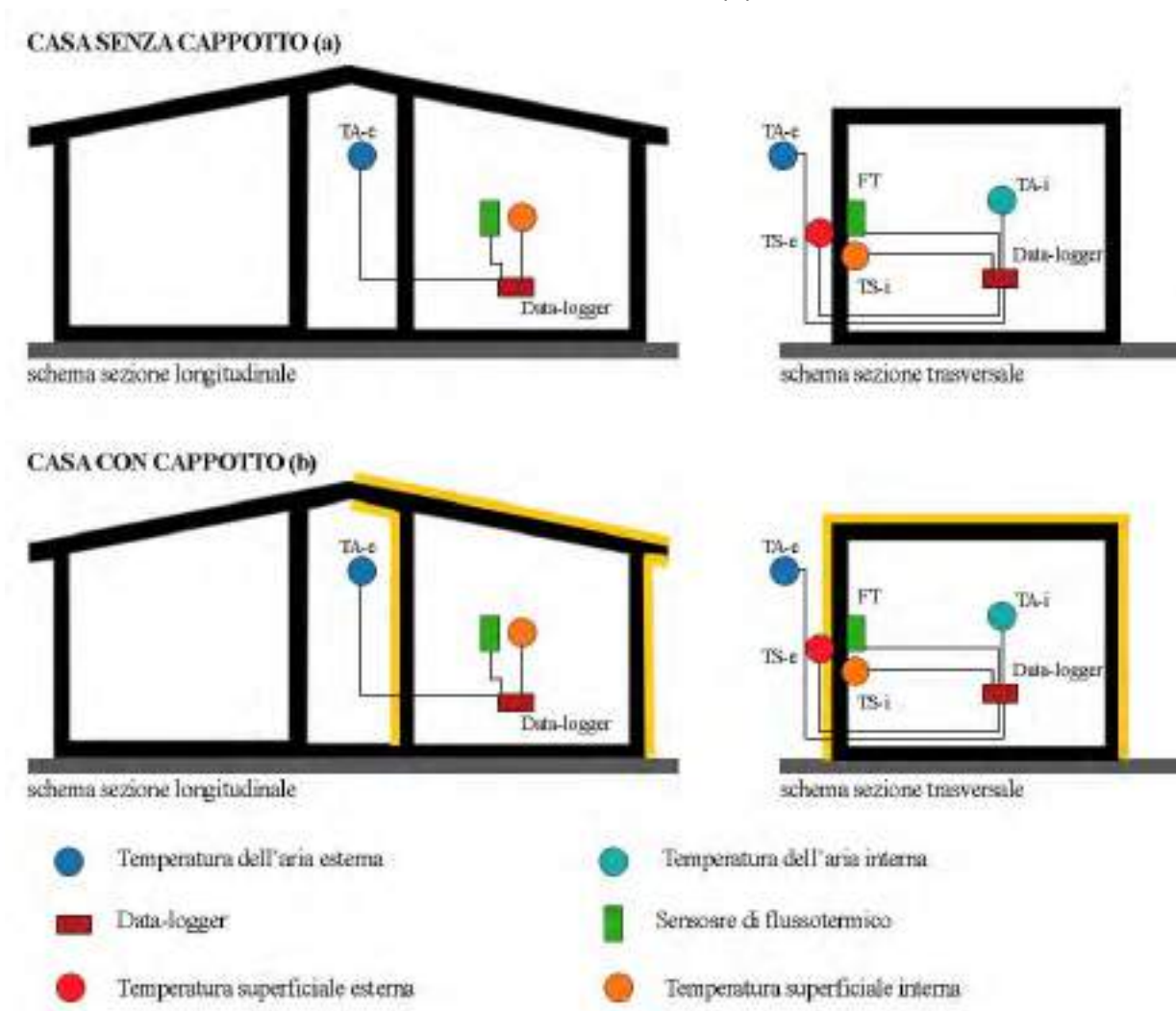
Lo sfasamento delle onde termiche può essere determinato come differenza temporale fra l'ora di registrazione della massima temperatura superficiale esterna rispetto all'ora con la massima temperatura superficiale interna registrata (3).

$$PS = h_{Tsup\_max\_ext.} - h_{Tsup\_max\_int.} \quad (2)$$

Invece, l'attenuazione delle onde termiche può essere calcolata come differenza tra la temperatura superficiale interna massima ($T_{sup\_max_{int.}}$) rispetto a quella media ($T_{sup\_media_{int.}}$), rapportata alla differenza tra la temperatura superficiale esterna massima ($T_{sup\_max_{est.}}$) rispetto a quella media ($T_{sup\_media_{est.}}$), ovvero secondo quanto definito nella seguente espressione (3):

$$DF = \left[\frac{T_{sup\_max_{int.}} - T_{sup\_media_{int.}}}{T_{sup\_max_{est.}} - T_{sup\_media_{est.}}} \right] \quad (3)$$

Figura 4. Immagine illustrativa della strumentazione applicata nell'edificio di riferimento (a) e nell'edificio coibentato (b).



Al fine di effettuare una sperimentazione completa e realistica, sono stati analizzati i comportamenti termici dei due casi di studio considerando differenti scenari in termini di tempi di accensione e spegnimento del sistema di riscaldamento (realizzato con termoventilatori elettrici opportunamente schermati per evitare effetti disturbanti diretti sui sensori).

Il primo scenario analizzato ha riguardato un periodo di cinque giorni in cui all'interno dei due edifici i sistemi di riscaldamento sono rimasti spenti (questo primo scenario è stato definito "Free-floating").

Nel secondo scenario, denominato “On”, i sistemi di riscaldamento all’interno dei due casi di studio sono rimasti ininterrottamente accesi per quattro giorni e, al termine della fase di riscaldamento, è stata valutata la fase di raffreddamento delle due strutture durante i 3 giorni successivi.

Infine, nel terzo scenario (denominato “On-Off”) si è studiato il comportamento termico delle due strutture accendendo i sistemi di riscaldamento per nove ore al giorno (accensione dei termoventilatori la mattina alle ore 9.00 a.m. e spegnimento degli stessi durante alle ore 18.00 del pomeriggio).

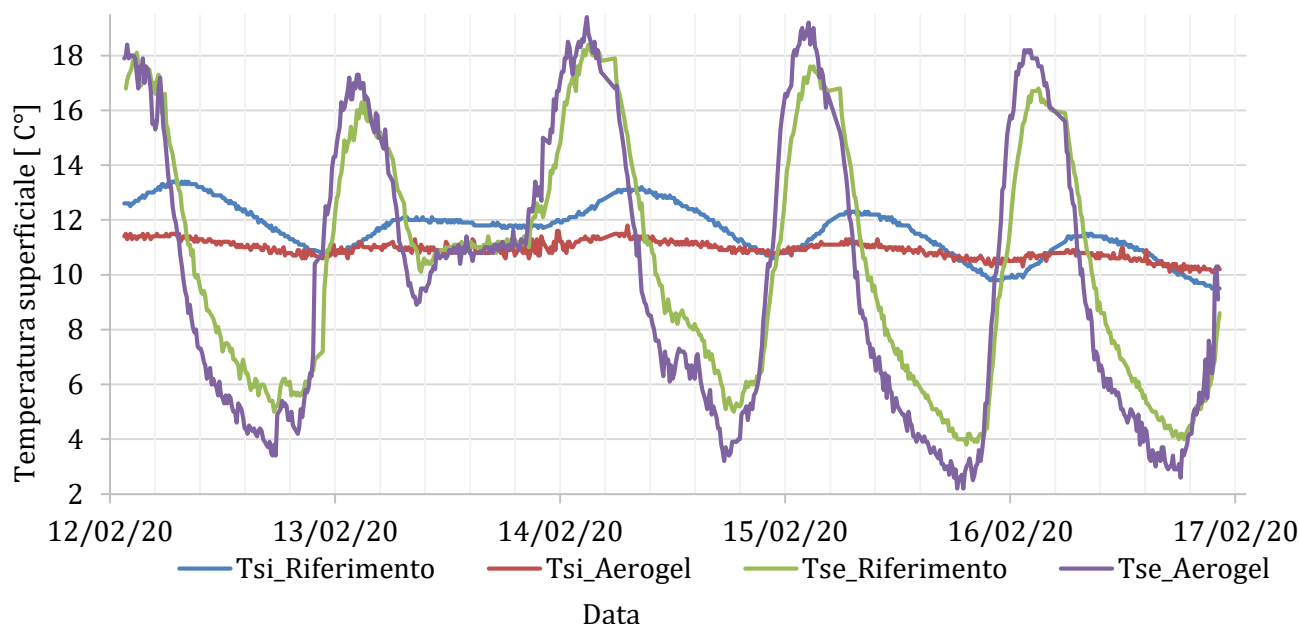
3. Risultati e discussione

3.1. Scenario 1: “Free-floating”

La prima fase di monitoraggio delle due strutture si è focalizzata sullo studio del comportamento termico assunto dalle stesse in condizioni di “free-floating”.

L’elaborazione dei dati in questa fase si è concentrata principalmente sull’individuazione delle attenuazioni e degli sfasamenti medi nell’intervallo di misurazione. In particolare, sono stati analizzati i dati ottenuti dai sensori di temperatura superficiale, i cui andamenti nel tempo sono stati riportati in Figura 5.

Figura 5. Temperature superficiali interne ed esterne delle pareti perimetrali esposte a Nord-Ovest.



Dalla figura si può notare come le temperature superficiali interne presentino sin da subito un regime in prima approssimazione periodico stabilizzato, in quanto le strutture risultavano soggette già da giorni alla sollecitazione termica esterna.

Sia le attenuazioni che gli sfasamenti sono stati calcolati rispetto a un intervallo giornaliero, mentre il valore finale medio, mostrato nella Tabella 1, è stato assunto come media delle attenuazioni e degli sfasamenti giornalieri individuati.

Tabella 1. Valori medi delle attenuazioni e degli sfasamenti ottenuti dal monitoraggio in regime passivo.

	Valori Medi	
	DF	PS
Edificio di riferimento	0,12	4h 07 m
Edificio coibentato	0,04	4 h 58 m

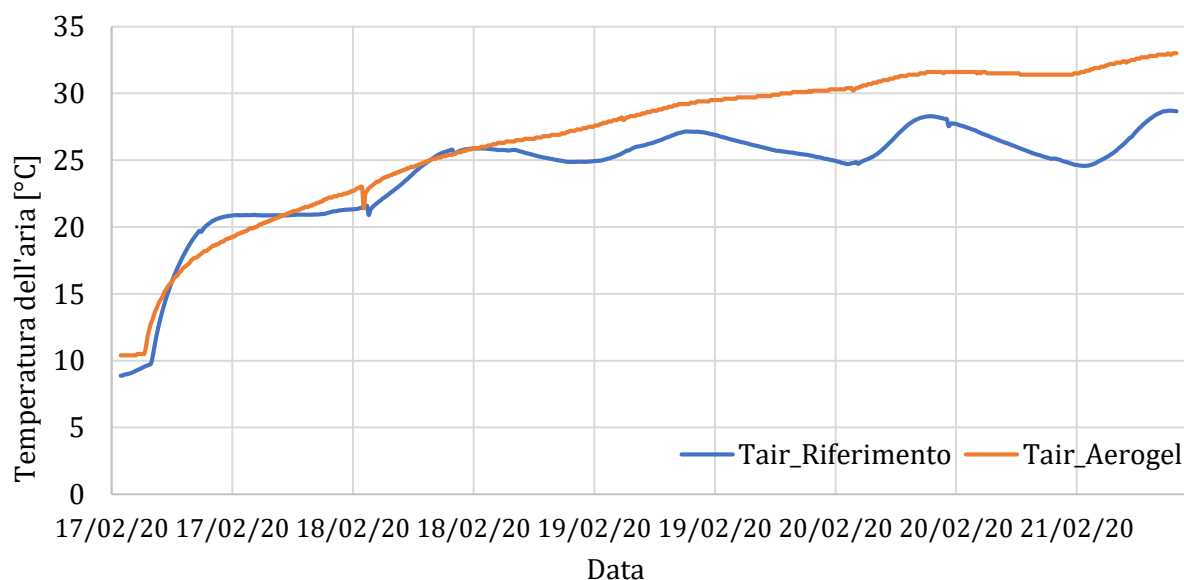
Confrontando tali dati è possibile stimare come l'inserimento di uno strato sottile di aerogel non risulti in grado di determinare una variazione significativa dell'inerzia termica della parete. Si riscontra, infatti, nell'edificio coibentato con aerogel uno sfasamento medio superiore appena del 13 % rispetto a quello di riferimento. Al contrario, un solo centimetro di aerogel, grazie alle sue prestanti caratteristiche isolanti, ha determinato una diminuzione dell'attenuazione media del 64,4 % rispetto a quella calcolata per l'edificio di riferimento, conferendo di conseguenza una maggiore stabilità della temperatura dell'aria interna.

In conclusione, è possibile affermare che l'installazione di un sottile strato di aerogel può migliorare il comportamento dinamico della struttura. Questo è un fattore significativo anche nei confronti del comfort interno degli occupanti, garantendo la vantaggiosa mancanza di brusche oscillazioni delle temperature.

3.2. Scenario 2: ON

La seconda fase del monitoraggio è stata rivolta allo studio del comportamento termico assunto dai due edifici con riscaldamento attivo. Questo è stato possibile grazie alla disposizione, nelle due cassette, di termoventilatori mantenuti accesi in modo continuativo per circa nove ore al giorno.

In questo caso, l'attenzione è stata rivolta verso il progressivo aumento della temperatura dell'aria dei due diversi casi di studio (Figura 6).

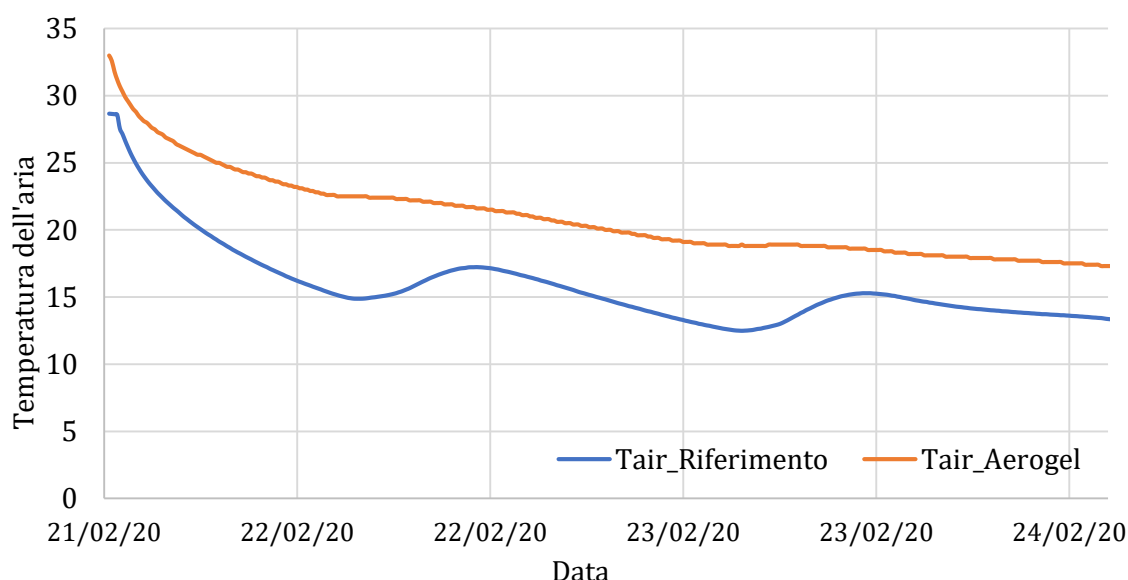
Figura 6. Temperature dell'aria interna nelle due cassette di studio con riscaldamento sempre attivo.

L'analisi ha evidenziato nel caso dell'edificio coibentato con aerogel un andamento di crescita della temperatura interna più significativa rispetto a quella dell'edificio di riferimento. Al termine dei periodi di accensione del sistema di riscaldamento, nella casetta isolata non si è raggiunto un regime stabilizzato, in quanto la temperatura interna è progressivamente cresciuta. L'utilizzo dell'aerogel ha portato a una temperatura dell'aria interna di circa 33°C, rispetto ai circa 27° gradi medi nell'edificio di riferimento, dove si osserva l'instaurarsi di un andamento quasi periodico stabilizzato dopo circa due giorni dall'accensione.

Inoltre, in accordo con i risultati del Free-floating, l'assenza del cappotto esterno ha reso la struttura più sensibile alle fluttuazioni della temperatura esterna, come dimostrato dalle tipiche oscillazioni giornaliere (Figura 7, curva blu).

A seguito dello spegnimento dei termoventilatori, la struttura coibentata con aerogel ha mantenuto una temperatura interna superiore. L'analisi delle temperature dell'aria interna (Figura 7) ha mostrato un naturale andamento decrescente in entrambe le strutture dovuto alla fase di raffreddamento delle stesse, ma l'utilizzo dell'aerogel ha consentito un raffreddamento della struttura più lento, meno sensibile alle variazioni giornaliere della temperatura esterna.

Figura 7. Temperature dell'aria interna dei due casi di studio durante il periodo di spegnimento del sistema di riscaldamento.



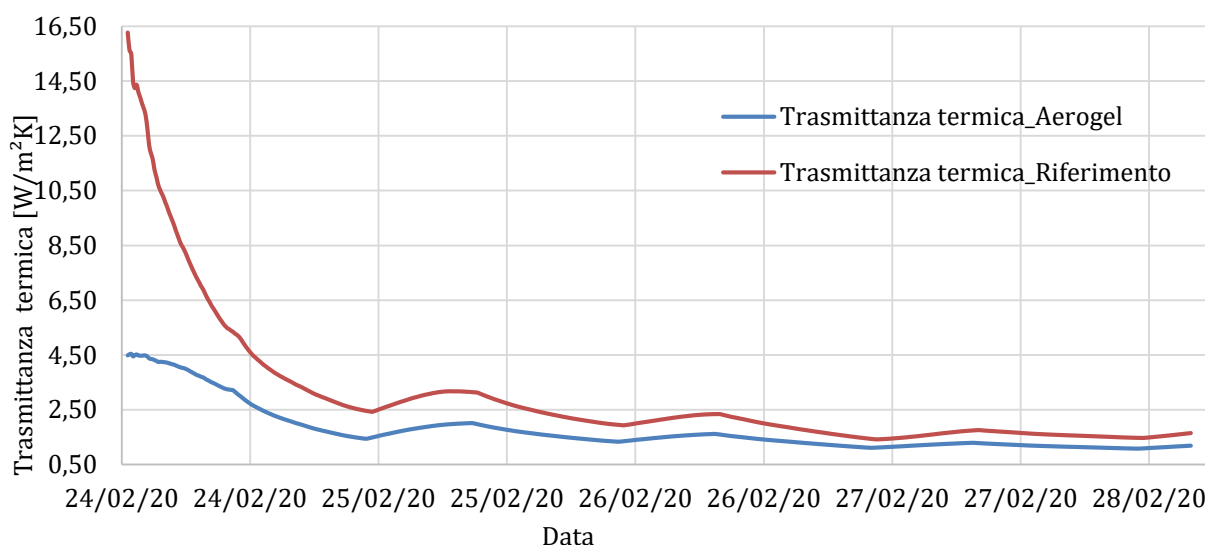
3.3. Scenario 3: On-off.

La terza ed ultima fase del monitoraggio è stata rivolta alla valutazione del comportamento termico dei due edifici ipotizzando di avere fasi di accensione e spegnimento del sistema di riscaldamento, accendendo cioè i termoventilatori la mattina e spegnendoli la sera, simulando così l'accensione intermittente di un impianto di riscaldamento reale.

L'elaborazione dei dati di questa fase ha avuto come principale oggetto di studio la stima e il confronto delle trasmittanze termiche dalle due pareti esposte a Nord-Ovest.

La figura 8 mostra l'andamento delle trasmittanze termiche come risultanti dall'elaborazione attraverso il metodo delle medie progressive, relative all'edificio di riferimento e all'edificio coibentato con l'aerogel.

Figura 8. Trasmittanze termiche dei due casi di studio.



I valori stabilizzati di trasmittanza termica sono riportati nella Tabella 2, indicando la differenza percentuale tra i valori calcolati.

Tabella 2. Trasmittanze termiche ottenute nei due casi di studio e differenza percentuale riscontrata.

Elemento analizzato	Trasmittanza termica [W/m²K]	Differenza percentuale [%]
Edificio di riferimento	1,66	-
Edificio coibentato in aerogel	1,19	-28,3%

L'applicazione di un cappotto termico costituito da 1 cm di aerogel ha permesso pertanto una riduzione percentuale del coefficiente U pari a circa il 30%.

4. Conclusioni

Il presente studio si è prefissato come obiettivo la valutazione del comportamento termico di un piccolo edificio interamente isolato (pareti perimetrali e tetto) con pannelli in aerogel.

A tal fine è stata condotta un'indagine sperimentale su due edifici, confrontando le prestazioni dell'edificio coibentato con un identico edificio limitrofo "di riferimento", privo di alcun tipo di isolamento, e quantificando i due diversi comportamenti dal punto di vista termico.

I dati acquisiti hanno rilevato l'efficacia effettiva del sistema passivo a cappotto in aerogel, anche con un modesto spessore, ai fini dell'ottimizzazione delle prestazioni energetiche di un edificio.

Infatti, la sperimentazione ha dimostrato che l'edificio coibentato presenta una trasmittanza termica inferiore di circa il 30 % rispetto a quella dell'edificio di riferimento.

Si è inoltre riscontrata una significativa riduzione dell'ampiezza dell'oscillazione della temperatura dell'aria interna, con conseguente maggiore stabilità della temperatura dell'aria interna, che risulta promettente ai fini delle prestazioni estive e del comfort interno degli occupanti.

Tra gli sviluppi futuri si prevede un ampliamento delle indagini sperimentali al fine di comprendere il comportamento termico e i benefici derivanti dall'impiego di tale soluzione passiva anche durante il regime estivo; saranno quindi effettuate delle analisi costi/benefici su base annua.

Ringraziamenti

Questo articolo è parzialmente finanziato dall'Università degli Studi Roma Tre tramite il progetto EDESMART [edesmart.inf.uniroma3.it] riguardante l'efficientamento e la diagnostica energetica negli edifici e ha visto la partecipazione di diversi Enti senza i quali il lavoro non avrebbe potuto essere sviluppato. In particolare, si ringraziano: l'Ing. Alfredo Simonetti, Direttore CefmeCtp (Organismo paritetico per la formazione e la sicurezza in edilizia di Roma e provincia), ed i suoi collaboratori per la cordialità e professionalità dimostrate durante la sperimentazione. Si ringrazia inoltre l'ing. Andrea De Rossi per la preziosa collaborazione nell'esecuzione delle misure.

Bibliografia

1. IPCC, "IPCC REPORT 2018," 2018.
2. United Nations, "UNSD Environmental Indicators," 2018. [Online]. Available: <https://unstats.un.org/unsd/envstats/qindicators.cshtml>. [Accessed: 14-Nov-2018].
3. European Commission, "Accordo di Parigi," 2015. [Online]. Available: https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_it. [Accessed: 14-Nov-2018].
4. UNEP, *The Emissions Gap Report 2018*, United Nat. 2018.
5. A. Sanson and L. G. Giuffrida, *Decarbonizzazione dell'economia italiana, il catalogo delle tecnologie energetiche*. 2017.
6. F. Pomponi and A. Moncaster, "Circular economy for the built environment: A research framework," *J. Clean. Prod.*, vol. 143, pp. 710–718, 2017.
7. M. Geissdoerfer, P. Savaget, N. M. P. Bocken, and E. J. Hultink, "The Circular Economy – A new sustainability paradigm?," *J. Clean. Prod.*, vol. 143, pp. 757–768, 2017.
8. I. C. De los Rios and F. J. S. Charnley, "Skills and capabilities for a sustainable and circular economy: The changing role of design," *J. Clean. Prod.*, vol. 160, pp. 109–122, 2017.
9. K. Winans, A. Kendall, and H. Deng, "The history and current applications of the circular economy concept," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 68, no. October 2015, pp. 825–833, 2017.
10. F. Orsini and P. Marrone, "Approaches for a low-carbon production of building materials: a review," *J. Clean. Prod.*, vol. 241, p. 118380, 2019.
11. F. Orsini and P. Marrone, "Prodotti a basse emissioni di carbonio: potenzialità e limiti della manifattura della regione Lazio," in *XIX Congresso Nazionale CIRIAF - ENERGIA E SVILUPPO SOSTENIBILE*, 2019, pp. 173–186.

12. M. Chitnis, S. Sorrell, A. Druckman, Firth.S., and T. Jackson, "Estimating Direct and Indirect Rebound Effects for U . S . Households," 2011.
13. IEA, "Energy and CO2 emissions in the OECD," 2018.
14. ONU, "United Nations framework on climate change, UNFCCC," Kyoto, Jappan, 1998.
15. McKinsey & Company, "Pathways to a low-carbon economy: Version 2 of the Global Greenhouse Gas Abatement Cost Curve." 2009.
16. K. B. Janda and J. F. Busch, "Worldwide status of energys tandards for buildings," *Energy*, vol. 19, no. 1, pp. 27–44, 1994.
17. A. M. Papadopoulos, "State of the art in thermal insulation materials and aims for future developments," *Energy Build.*, vol. 37, no. 1, pp. 77–86, 2005.
18. E. Cuce and S. B. Riffat, "A state-of-the-art review on innovative glazing technologies," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 41, pp. 695–714, 2015.
19. M. A. Aegerter, N. Leventis, and M. M. Koebel, *Aerogels handbook*. New York, USA: Springer, 2011.
20. N. Hüsing and U. Schubert, "Aerogels—Airy Materials: Chemistry, Structure, and Properties," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 37, no. 1/2, pp. 22–45, 1998.
21. K. Richter, P. M. Norris, and C.-L. Chang, "Aerogels: applications, structure and heat transfer phenomena," in *Annual Review on Heat Transfer*, vol. 6, G. C. (Eds. . in: V. Prasad, Y. Jaluria, Ed. 1995, pp. 61–114.
22. S. S. Kistler, "Coherent expanded aerogels and jellies," *Nature*, vol. 127, no. 741, 1931.
23. S. S. Kistler and A. G. Caldwell, "Thermal conductivity of silica aerogel," *dEng Chem*, vol. 26, no. 6, pp. 658–662, 1932.
24. M. Koebel, A. Rigacci, and P. Achard, "Aerogel-based thermal superinsulation: An overview," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 63, no. 3, pp. 315–339, 2012.
25. R. Baetens, B. P. Jelle, and A. Gustavsen, "Aerogel insulation for building applications: A state-of-the-art review," *Energy Build.*, vol. 43, no. 4, pp. 761–769, 2011.
26. R. Garay Martinez, E. Goiti, G. Reichenauer, S. Zhao, M. Koebel, and A. Barrio, "Thermal assessment of ambient pressure dried silica aerogel composite boards at laboratory and field scale," *Energy Build.*, vol. 128, pp. 111–118, 2016.
27. K. Jensen, F. Kristiansen, and J. Schultz, "Highly insulating and light transmitting aerogel glazing for super-insulating win- dows : HILI? Public final report," 2005.
28. C. Buratti and E. Moretti, "Glazing systems with silica aerogel for energy savings in buildings," *Appl. Energy*, vol. 98, pp. 396–403, 2012.
29. S. B. Riffat and G. Qiu, "A review of state-of-the-art aerogel applications in buildings," *Int. J. Low-Carbon Technol.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–6, 2013.
30. AGENZIA DELLE ENTRATE, "CIRCOLARE N . 2 / 2020 OGGETTO : Detrazione per gli interventi finalizzati al recupero o restauro della facciata esterna degli edifici esistenti prevista dall ' articolo 1 , commi da 219 a 224 della legge 27 dicembre 2019 n . 160 (Legge di bilancio 2020 ." pp. 1–21, 2020.
31. F. Asdrubali, L. Evangelisti, C. Guattari, A. Marzi, and M. Roncone, "Monitoraggio e simulazione dinamica di un edi cio pilota dotato di tetto verde," *Orig. Artic. AiCARR J.*, vol. 59, no. 6, pp. 40–44, 2019.

32. L. Evangelisti, C. Guattari, and F. Asdrubali, "Comparison between heat-flow meter and Air-Surface Temperature Ratio techniques for assembled panels thermal characterization," *Energy Build.*, vol. 203, 2019.
33. L. Evangelisti, C. Guattari, and F. Asdrubali, "Influence of heating systems on thermal transmittance evaluations: Simulations, experimental measurements and data post-processing," *Energy Build.*, vol. 168, pp. 180–190, 2018.

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Preliminary environmental impact evaluation of industrial scale microbial biodiesel production from cardoon stalks via steam explosion pretreatment

Marco Castellini¹, Enrico Maria Mosconi¹, Tiziana Laureti¹, Gianluca Rubino¹, Marco Marconi¹, Sonia Castellucci¹, Benedetta Turchetti², Pietro Buzzini², Giorgia Tasselli³ and Marco Barbanera^{1,*}

¹ Department of Economics, Engineering, Society and Business Organization (DEIM), University of Tuscia, Viterbo, Italy

² Department of Agricultural, Food and Environmental Sciences, University of Perugia, Perugia, Italy

³ CIRIAF-Biomass Research Centre, University of Perugia, Perugia, Italy

* Author to whom correspondence should be addressed. E-Mail: m.barbanera@unitus.it

Abstract: The study aims to develop a full-scale plant to produce microbial biodiesel from cardoon stalks, based on the biorefinery concept, and to evaluate its environmental burden using a cradle-to-gate, scaled-up LCA approach. The production process was divided in three areas: i) biomass pretreatment, ii) glucose extraction, and iii) lipid synthesis from yeasts for biodiesel production. Processes were modeled using the life cycle assessment software SimaPro 9.0, and environmental impacts were assessed using ReCiPe method at midpoint level-hierarchist cultural perspective. LCA results identified the following environmental hotspots all over the whole chain: the production of enzymes required in the hydrolysis of steam-exploded biomass and the heat and organic solvents required for lipid extraction and the subsequent distillation steps. The analysis of the LCA normalization results revealed that the highest environmental burdens were associated with human carcinogenic toxicity (69.2%). A further interesting result was that the GHG emissions associated to microbial biodiesel are negative (- 1.5 g CO₂ eq/MJ), due to the environmental credits generated by the co-products. Comparative analysis with palm oil biodiesel revealed that microbial biodiesel has better performance regarding global warming, fine particulate matter formation, marine eutrophication, freshwater ecotoxicity, human carcinogenic toxicity, land use, mineral resource scarcity, and fossil resource scarcity.

Keywords: Cardoon stalks; Microbial Biodiesel; Life Cycle Assessment; Scale-up; Sustainability

1. Introduction

The use of vegetable oils, such as palm, soybean, sunflower, peanut, as alternative fuels or oleochemical precursors is becoming economically unsuitable and not sustainable. In response to the rising prices and because of the climate changes and environmental-related issues linked to their employment, some alternative oils and fats sources are needed [1]. Accordingly, finding new biological sources of lipids take a strategic importance to reduce any competition with food resources [2].

In the last decade oleaginous microorganisms have significantly attracted research attention to decrease the dependency on vegetable sources [3]. The production of lipids via microorganisms has a lot of advantages: a quite simple process due to their short life cycle, no seasonal and climatic influences, and a greater ease to scale-up the process [4]. Among them, oleaginous yeasts are able to accumulate lipids up to 60% of their cell dry weight under specific stress conditions, e.g. nitrogen exhaustion [5]. Yeast lipids are stored in the form of triacylglycerols (TAGs) that can be converted into biodiesel and building blocks for lubricants, adhesives, solvents, biosurfactants, cosmetics, and degradable polymers [6]. Fatty acid profiles of yeast TAGs are very similar to that of vegetable oils [5]. According to the literature, one of the main fatty acid produced by oleaginous yeasts is represented by oleic acid [7]. Ideally, oils containing a high portion of monounsaturated fatty acids, e.g. oleic acid, can be considered good candidates to be used industrially, especially for biodiesel production in order to reduce the dependence on fossil fuels [8]. It has been established that an increasing content of unsaturated acid methyl esters can improve the low temperature properties of biodiesel, while methyl oleate, with only one double-bond, is especially preferred because of its low melting point and higher stability during storage period than other polyunsaturated acid methyl esters [9]. Other favorable properties of oleaginous yeasts is represented by their capacity to achieve high cell densities during fed-batch culture growth, as well as their ability to use alternative, low-value carbon sources for growth [4, 5].

Agro-industrial wastes and non-food crops from marginal lands, including lignocelluloses, are inexpensive, renewable and an abundant source of carbon sources that could be used for large-scale and cost-effective lipids production by oleaginous yeasts [6]. Depending on type of the feedstock, lignocellulosic biomasses need to be processed with different severities in order to make their carbohydrates accessible by oleaginous yeast [10]. Biomass pretreatment also generates degradation products that could inhibit microorganisms growth, so different pre-treatment severities need to be investigated for each lignocellulosic biomass to find the best conditions for lipids production [11]. Among lignocellulosic biomass, cardoon (*Cynara cardunculus* L.) is considered a promising energy crop to obtain oil from marginal residues in high yields [12]. Cardoon shows interesting yields from both lignocellulose (14-15 t/ha dry yield without irrigation) and grain (1.5-2 t/ha) so it could widen the spectrum of potential applications (bioethanol, green forage, pharmacological compounds among others) with low water and nutrients requirement [12]. Moreover cardoon can grow in marginal lands avoiding the competition with food crops [13].

To date, several studies were carried out in Literature in order to evaluate the mass and energy balance of lipid production by using oleaginous yeast [14, 15] while few studies analyzed the entire production process of microbial biodiesel. Karlsson et al. [16] evaluated the energy and mass balance of biodiesel production from wheat straw using oleaginous yeast, demonstrating that agitation and aeration of the

bioreactors for lipid accumulation consumed the largest fraction of electricity. However, as reported by Parsons et al. [17], the environmental issues other than greenhouse gas (GHG) emissions and energy demand of microbial oil production should be evaluated in order to determine the most sustainable pathway for the biodiesel production. The most widespread used approach to assess the environmental performance of bioenergy systems is the life cycle assessment (LCA), which is a method to analyze the potential environmental impacts of a product or an activity throughout its life cycle. To date, LCA studies were mostly referred to the production of microbial oil derived from phototrophic algae while scarce attention was paid to the LCA analysis of heterotrophic algae and yeast-derived oil. The main reason is the difficulty to find proper LCA data on industrial scale because biodiesel production from oleaginous yeast is still at the research stage and only lab-scale data are available. However, an LCA study of an innovative product based on lab-scale data can be useful to identify environmental hotspots of the production process but it does not allow to compare its environmental performance with existing competing products, which exploit economies of scale [18]. In addition, the extrapolation of inventory data at industrial scale from lab-scale processes is not realistic because several steps are not connected to each other and a linear scaling of mass and energy balance cannot be assumed. At this regard, Piccinno et al. [17] proposed a framework to model a chemical production process at full-scale based on lab-scale data. This framework was successfully applied to estimate the environmental impact at full-scale of biorefinery processes for the production of bioethanol and xylo-oligosaccharides from barley straw [19], and of nanocellulose from carrot waste [18].

In this paper, this scale-up technique was adopted to model a larger-scale biodiesel production from microbial oil produced by *Leucosporidium creatinivorum* DBVPG 4794 from cardoon stalks. Then, the inventory data were used to carry out the LCA analysis in accordance with the requirements of ISO 14040, in order to comprehend and address the environmental impact throughout the production system. To the best of our knowledge, this is the first study that analyzes a wider range of potential environmental impacts, related to human health and ecosystem quality, for microbial biodiesel.

2. Materials and methods

2.1. Goal and scope definition

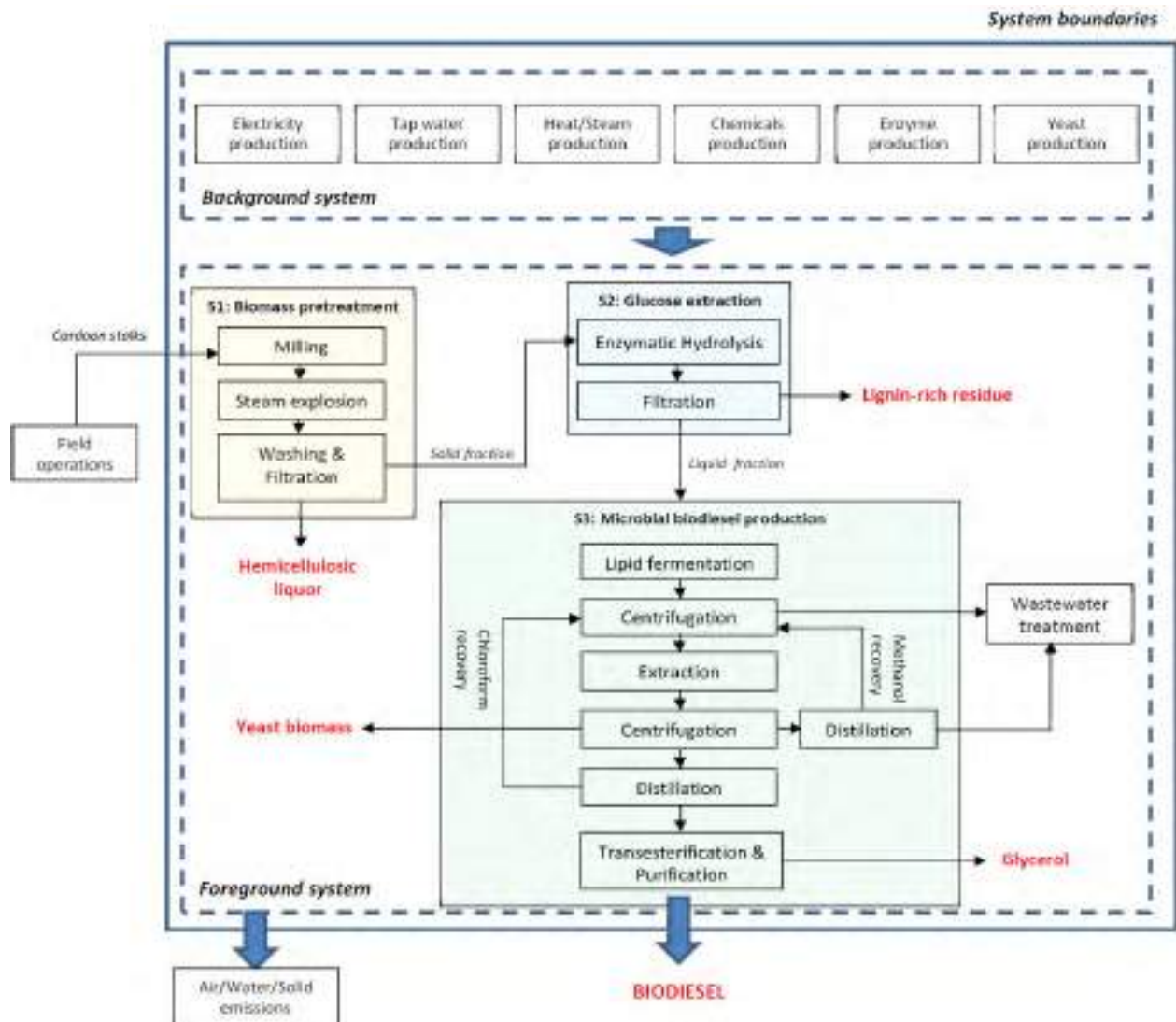
The aim of the LCA study was to determine the environmental performance of microbial biodiesel production from cardoon stalks under a biorefinery scheme. Moreover, the comparison with the first generation biodiesel production chain from palm oil was a further goal of this work. This choice was justified by the fact that actually European Union consumes more than 7 million tons of palm oil, of which more than half is employed for biodiesel production [20].

In order to carry out a more significant comparison and since first generation biodiesel process is at commercial scale, the microbial biodiesel process has been modelled at full-scale process based on laboratory-scale data. To this aim, the framework defined by Piccinno et al. [17] was employed to obtain the energy and mass balance of the process at industrial scale, benefiting of economies of scale. The functional unit used to perform the attributional cradle-to-gate LCA was 1 MJ of energy contained in biofuel. Furthermore, a contribution analysis of the different steps of the process was carried out in order to analyze the environmental hotspots.

2.2. Description of the full-scale process

The production process was divided in three subsystems (Fig. 1): biomass pretreatment (S1), glucose extraction (S2), and microbial biodiesel production (S3).

Figure 1. System boundaries of the analyzed microbial biodiesel production process at full-scale.



Production of cardoon stalks was not included in the system boundaries because the environmental impact due to the operations of the cultivation process of cardoon was entirely allocated to the cardoon seeds, that is the main product from the economic point of view. Since the full-scale process is a multi-output system from which several by-products are obtained, the system expansion approach was applied, avoiding the allocation procedure. Transport activities were excluded from the system boundaries because it was assumed that all processing stages are carried out in the same plant. A detailed description of each stage which reflect the activities carried out in the laboratory and corresponding involved operations are described below.

S1: Biomass pretreatment. Cardoon stalks are air-dried up to 15% moisture content and warehoused in silos at room temperature to guarantee their conservation. The composition analysis of cardoon

stalks was cellulose 28.1% (w/w), hemicellulose 15.8% (w/w), and lignin 13.1% (w/w) [21].

Feedstock is received from a local farm and then is milled using a hammer mill with a screen size of 25.4 mm. Then, cardoon stalks are subjected to the steam explosion pretreatment at 210 °C for 11 min, in order to obtain the maximum separation of the main components, such as a liquid fraction rich in depolymerized xylan and a solid fraction rich in cellulose and lignin. At the end of treatment, the liquors were separated from the spent solids by filtration (press screw filter). Furthermore, solid fraction is washed to remove residual hydrolysate and inhibitors prior to enzymatic hydrolysis. The liquid stream is a mixture of hemicellulosic oligosaccharides and in this scenario it was assumed that it is sent to an anaerobic digester, where biogas is produced.

S2: Glucose extraction. The solid fraction from the filtration unit is sent to the enzymatic hydrolysis section, wherein cellulose is mostly converted to glucose by using commercial enzyme (Cellic Ctec2, Novozyme, Denmark) with an activity of 150 FPU/ml and 5444 CBU/ml and a density of 1.3 g/ml. The experimental conditions assumed were the following: water/solid ratio of 5.7 g/g dry mass, enzyme/solid ratio of 114 g/g dry mass, temperature of 50 °C, and reaction time of 48 h. KOH and H₂SO₄ were used to maintain the medium at pH 5. Next, the slurry is filtered in a filter press to separate the glucose-rich syrup from the solid fraction rich in cellulose and lignin. This solid stream, with a moisture content of about 35%, a higher heating value of 20.9 MJ/kg (dry basis) and composed mainly by cellulose (26.0%) and lignin (64.1%), is used as a fuel in a combined heat and power unit (CHP), in order to partially supply the power and heat requirements of the process.

S3: Microbial biodiesel production. The enzymatic liquor is sent to the fermentation section where, first of all, the inoculum is prepared. For the preparation of the inoculum, cells of *Leucosporidium creatinivorum* DBVPG 4794, obtained from the Industrial Yeast Collection DBVPG of the University of Perugia (Italy, www.dbvpg.unipg.it), are grown at 20 °C for 24 h in a medium containing 20 g glucose/l and nutrients (10 g yeast extract/l, 10 g peptone/l, 20 g agar/l) [6]. After growth, cells are inoculated into the fermenter to begin the fermentation (1 mL of medium is used for 20 mL of enzymatic liquor together with the nutrients). The lipid fermentation is carried out at 20 °C and 160 rpm for 168 h. Once the fermentation is ended, the yeast cells are separated from the medium by centrifugation. Liquid fraction is sent to a wastewater treatment plant (WWTP) for further treatment. Then, the harvested biomass is sent to the lipid extraction step. Firstly, biomass is incubated at 60 °C for 2 h with 4 M HCl (0.15 g of HCl/g dry biomass) and then a chloroform/methanol 2:1 (v/v) mixture is added and incubated at 20 °C for 2 h in a reactor at 160 rpm. At the end of treatment, the suspension is centrifuged obtaining three streams: the yeast biomass, the organic phase containing lipids and chloroform, and the upper liquid layer, containing methanol, HCl, and the residual water. Yeast residual biomass (C: 47.4%, N:3.7%, H: 8.0%, O: 40.9%) is recovered and it was assumed that it is sent to an anaerobic digestion plant for biogas production. Both organic and liquid fractions are pumped to the distillation units in order to recover the organic solvents (chloroform and methanol), assuming that the recycling rate is 95% [18]. Finally, the purified lipid fraction is sent to the transesterification reactor, where it reacts with methanol to produce biodiesel and glycerine in the presence of an alkaline catalyst (NaOH) and with hydrochloric acid as a neutralizer. This process was not carried out at lab-scale but the input and output parameters were drawn from Sun et al. [22]. Biodiesel produced through transesterification

was assumed to have a low heating value (LHV) of 39.5 MJ/kg. In this scenario, crude glycerine replaces synthetic glycerine in the system expansion approach.

2.3. Life cycle inventory analysis

Life cycle inventory is the most critical step in LCA, due to the inputs and outputs data collection that should be reliable, so to obtain accurate environmental results. In the microbial biodiesel production process, several mass and energy flows should be estimated and those referred to the foreground system were modelled at full scale, starting from data obtained at laboratory scale, the engineering design of the equipment employed in each step, and the design of the infrastructure needed to link the stages (pumps, conveyors). Direct inputs and outputs at lab-scale for each stage of the process were drawn from certain selected studies [6, 21]. The scale-up sequence proposed by Piccinno et al. [17, 18] has been followed in detail. In particular, a plant capable of processing 10,000 ton/yr of wet cardoon stalks (moisture content: 15%) was considered.

The electricity consumption of the milling process was estimated based on the modified Rittinger equation, reported by Naimi and Sokhansanj [23], assuming $k'R$ equal to 160 J mm/g and L_p of 25.4 mm. Heat requirement of the steam explosion pretreatment was calculated by adopting the multi-stage heat transfer model, developed by Sui and Chen [24], according to which energy consumption of the process is due to the upward stage of pressure, the holding pressure stage and the instantaneous decompression stage. To this aim, a fed-batch reactor with a working volume of 5 m³ and the specific heat of dry cardoon stalks of 1.62 kJ/kgK were assumed. From the calculation, the steam consumption per unit mass of dry material was of 0.512 kg/kg db.

As regards the electricity consumption of the filtration and centrifugation units, it was assumed a value of 5.5 kWh/ton and 10 kWh/ton, respectively, as suggested by Piccinno et al. [17].

Heat and electricity requirements of the reactors used for enzymatic hydrolysis, lipid fermentation and lipids extraction were evaluated by applying the methodology described in [17]. In particular, the heating energy is composed of the energy to increase the medium to a certain temperature and to keep it for the duration of the reaction, considering, the heat loss on the reactor surface and the efficiency of the heating device. To this aim, cylindrical reactors were considered with a working volume of 10 m³ and 50 m³ for enzymatic hydrolysis and lipid fermentation and extraction, respectively. Natural gas was selected as the energy source with a thermal efficiency of 79%.

For the distillation units, according to the procedure described by Piccinno et al. [17], the heating energy is obtained as the sum of the energy needed to heat the whole mixture to the boiling point of the targeted material and the heat that is required for the enthalpy of vaporization needed to convert the distillate from the liquid to the gaseous phase. The reflux ratio, ratio between the liquid reflux flow divided by the distillate, was assumed to be 0.0018 and 2.34 for distillation of chloroform and methanol, respectively. Furthermore, a consumption of 0.027 kg of cooling water per kg of waste solvent was also considered for the liquid condensation. Fugitive emissions into air occurring during the distillation step were also calculated during the filling of the distillation vessel, the heating of the solvents, the collection of the solvents in the receiving vessels, and the final drumming step. Based on the literature [25], a recycling rate of 95% was assumed. Moreover, the amounts of each reactant (including enzyme and yeast) were included in the inventory data, considering laboratory procedure,

while for the solvents employed in the process, a reduction of 20% than lab protocol was adopted [17]. Table 1 shows the main inventory data corresponding to the foreground system referred to the production of 1 ton of biodiesel.

Table 1. Life Cycle Inventory data corresponding to the production of microbial biodiesel from cardoon stalks. Data are reported per ton of product obtained.

Inputs from technosphere	
<i>Section 1 (S1)</i>	
Electricity	596.7 kWh
Steam	11.7 ton
Tap water	23.6 ton
<i>Section 2 (S2)</i>	
Electricity	44.4 kWh
Heat	2485.6 kWh
Cellic CTec2	124.5 kg
Tap water	580.3 ton
Potassium hydroxide	123.3 kg
Sulfuric acid	37.5 kg
<i>Section (S3)</i>	
Electricity	2361.5 kWh
Heat	3488.0 kWh
Steam	17.9 ton
Cooling water	4.3 kg
Yeast extract (nutrient)	329.8 kg
Yeast	1.2 kg
<i>Electricity</i>	<i>15.5 Wh</i>
<i>Tap water</i>	<i>12.6 kg</i>
<i>Glucose</i>	<i>120.1 g</i>
<i>Yeast extract (nutrient)</i>	<i>220.8 g</i>
<i>Sodium hydroxide</i>	<i>255.6 g</i>
<i>Agar</i>	<i>1.2 g</i>
Chloroform	105.5 kg
Methanol	1151.1 kg
Hydrochloric acid	319.6 kg
Sodium hydroxide	8.8 kg
Hydrochloric acid	8.0 kg
Outputs to technosphere	
<i>Emissions into air</i>	
Chloroform	39.0 kg
Methanol	2.3 kg
<i>Waste to treatment</i>	
Wastewater after lipid fermentation to WWTP	24305.6 kg
Wastewater after methanol distillation to WWTP	5540.7 kg
<i>Co-products</i>	
Glycerin	93.8 kg
Electricity	9940.1 kWh
Heat	33307.2 kWh

In addition to the primary data, the inventory included also secondary data for background systems, related to the production of utilities (heat, electricity, steam) and other inputs, such as chemicals, tap water, nutrients. The main source of secondary data was the Ecoinvent database v.3.5 [26]. Data for the enzyme production were taken from Gilpin and Andrae [27], assuming corn starch glucose as carbon source. Inventory data for the yeast production were modelled from lab protocols. Impact associated with the setting-up and maintenance of the infrastructure were not included in the study because it was considered negligible. Furthermore, a recycling rate of 70% of the water used in the process was assumed [28].

As regards the modelling of co-products, the hemicellulosic liquor and the yeast residual biomass were sent to an anaerobic digestion plant and the biogas produced is used in a CHP plant. Biogas yields were assumed to be 0.35 Nm³ biogas per kg of sugars [29] and 534.3 mL of methane per g of dry matter [30] for the liquid and solid streams, respectively. In addition, methane loss during combustion equal to 1.8% of the total methane produced, electrical and thermal yields of 35% and 50% were considered [31]. Electric and thermal energy consumption for the biogas plant management was also included in the inventory data, corresponding to 6% and 25% of the overall production, respectively. Lignin-rich residue was assumed that it was burned in a CHP plant and related air emissions were included, considering the emissions reported in the process *Electricity, high voltage {IT}|heat and power co-generation, wood chips, 6667 kW, state-of-the-art 2014 | Alloc Rec, U* defined in the Ecoinvent database. System expansion was applied to model the energy that leaves the system as a co-product, leading to avoided heat and electricity production.

Table 2 shows the background processes drawn from Ecoinvent database.

Table 2. List of the main Ecoinvent database processes and other literature sources considered for the background system.

Input	Process
Electricity	Electricity, medium voltage {IT} market for APOS, U
Heat	Heat, district or industrial, natural gas {Europe without Switzerland} heat production, natural gas, at industrial furnace >100kW APOS, U
Water	Tap water {Europe without Switzerland} market for APOS, U
Steam	Steam, in chemical industry {RER} production APOS, U
Enzymes	Gilpin et al. [11]
Potassium hydroxide	Potassium hydroxide {GLO} market for APOS, U
Sulfuric acid	Sulfuric acid {GLO} market for APOS, U
Chloroform	Trichloromethane {GLO} market for APOS, U
Methanol	Methanol {GLO} market for APOS, U
Hydrochloric acid	Hydrochloric acid, without water, in 30% solution state {RER} market for APOS, U
Cooling water	Cooling energy, from natural gas, at cogen unit with absorption chiller 100kW
Yeast extract (nutrient)	Protein feed, 100% crude {GLO} fodder yeast to generic market for protein feed APOS, U
Sodium hydroxide	Sodium hydroxide, without water, in 50% solution state {GLO} market for APOS, U
Glucose	Glucose {GLO} market for glucose APOS, U
Wastewater treatment	Wastewater from vegetable oil refinery {GLO} treatment of APOS, U

2.4. Life cycle impact assessment methodology

The analysis of the environmental impact of the microbial biodiesel production process was carried out by using the ReCiPe method at midpoint level-hierarchist (H) cultural perspective [32]. This method was selected because it is valid for the European context. The midpoint level provides information on the effects of 18 impact categories on the environment, their contribution to the environmental performance of the overall process and which inventory data contribute to each impact.

In order to analyse the relative magnitude of the impact results, the optional step of normalization was carried out. Normalization allows to determine the magnitude of the category indicator results relative to certain reference information.

SimaPro v9.0.0 software was employed for the computational implementation of life cycle inventory data.

3. Results and discussion

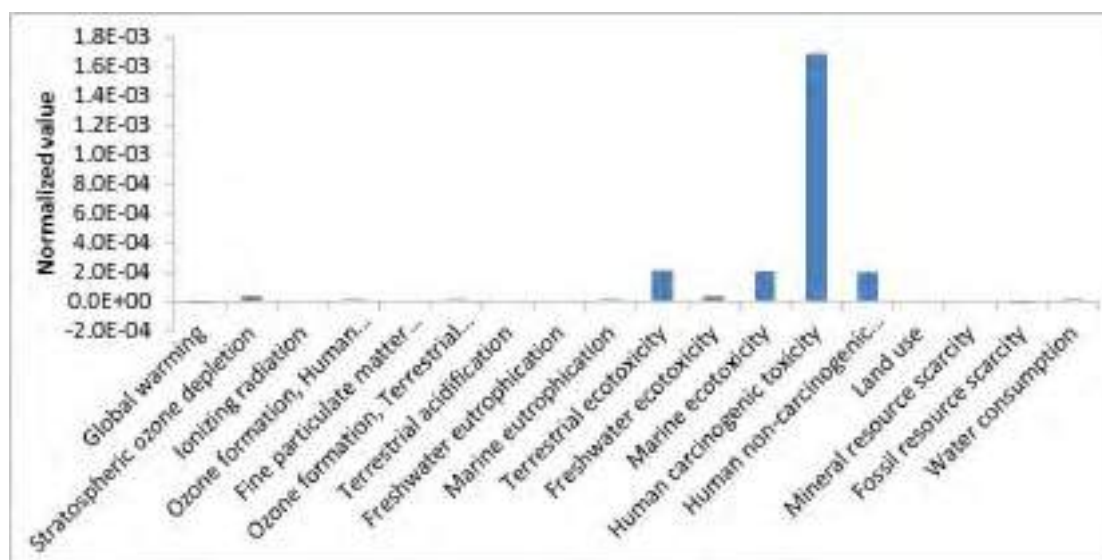
3.1. Overall environmental performance

Table 3 shows the midpoint results of microbial biodiesel production at industrial scale, calculated by ReCiPe H method. A normalization step was carried out with Europe ReCiPe (H) for the better understanding and to carefully compare each impact category of the production system. Fig. 2 shows the normalized results for the system from which it can be noted that human carcinogenic toxicity contributes the largest environmental burdens with 69.2%, followed by terrestrial ecotoxicity (8.7%), and marine ecotoxicity (8.5%).

Table 3. The characterization values of midpoint environmental impacts

Impact category	Unit	Value
Global warming	kg CO ₂ eq	-1.50E-03
Stratospheric ozone depletion	kg CFC11 eq	2.53E-06
Ionizing radiation	kBq Co-60 eq	1.38E-03
Ozone formation, Human health	kg NO _x eq	2.27E-04
Fine particulate matter formation	kg PM _{2.5} eq	4.84E-05
Ozone formation, Terrestrial ecosystems	kg NO _x eq	2.26E-04
Terrestrial acidification	kg SO ₂ eq	1.72E-04
Freshwater eutrophication	kg P eq	2.24E-06
Marine eutrophication	kg N eq	5.21E-05
Terrestrial ecotoxicity	kg 1,4-DCB	2.33E-01
Freshwater ecotoxicity	kg 1,4-DCB	5.28E-05
Marine ecotoxicity	kg 1,4-DCB	2.10E+00
Human carcinogenic toxicity	kg 1,4-DCB	6.28E-03
Human non-carcinogenic toxicity	kg 1,4-DCB	1.85E+00
Land use	m ² a crop eq	2.50E-02
Mineral resource scarcity	kg Cu eq	1.46E-05
Fossil resource scarcity	kg oil eq	-3.34E-03
Water consumption	m ³	2.99E-03

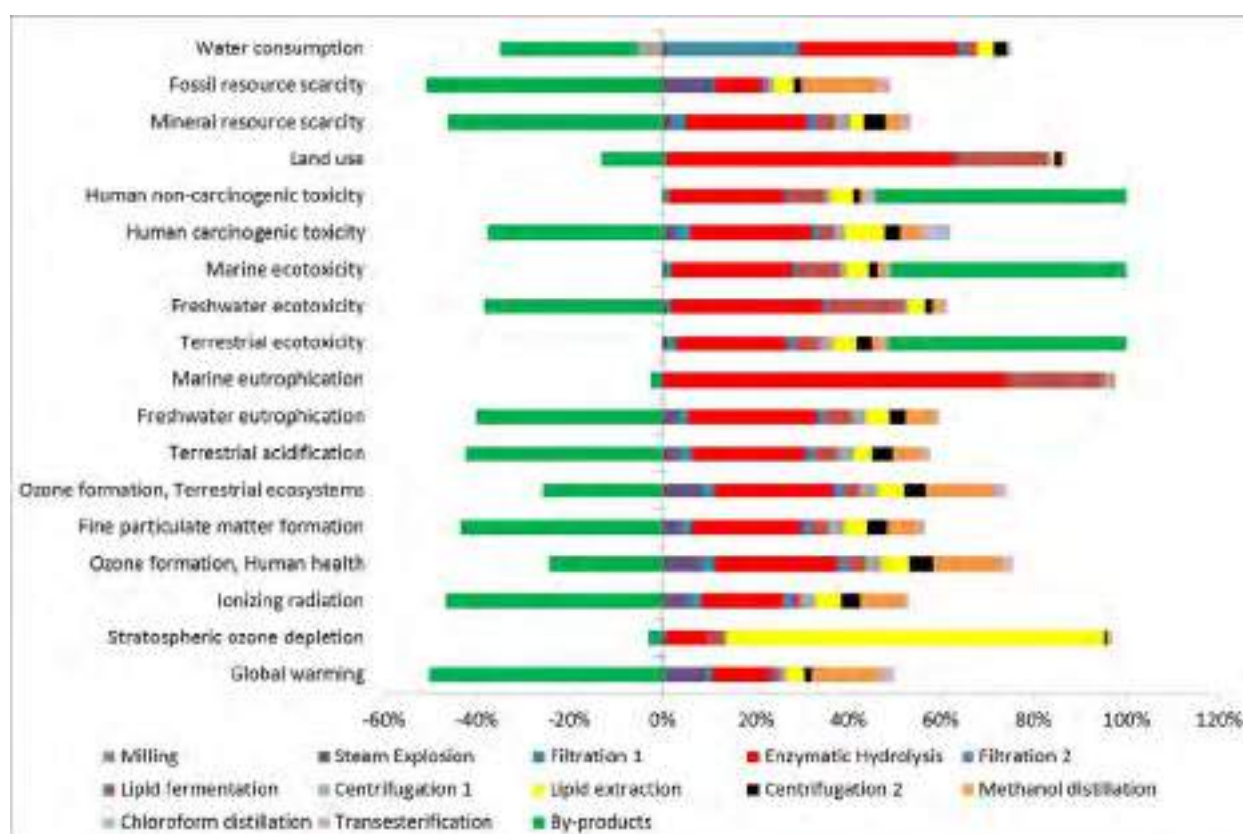
Figure 2. Results of the impacts assessment of industrial scale system using normalized values (ReCiPe midpoint (H) method)



The impact of global warming potential and fossil resource scarcity are negative thanks to the contribution of by-products, while the environmental burdens of other categories are negligible.

Figure 3 shows comparative environmental impact among different life cycle phases of biodiesel production from cardoon stalks.

Figure 3. Relative impact category contributions of different production phases



It can be noted that enzymatic hydrolysis phase generates the main environmental burden in most of the impact categories. Electricity consumption and the production of carbon source, in terms of corn starch glucose, are the most significant contributors to this phase. Furthermore the figure also depicts that methanol distillation and lipid extraction have significant environmental impact, mostly due to the high amount of steam and chloroform consumption, respectively. In addition, the contribution of by-products to the overall environmental performance of the microbial biodiesel allows to decrease the impact for most categories, while for some of them (human non-carcinogenic toxicity, marine ecotoxicity, terrestrial ecotoxicity) the emissions into air from combustion of lignin-rich residue cause an increase of the burden.

3.2. Hot-spot analysis

One of the key issues of the study is the determination of the environmental hotspots, i.e. the operations involved in the biodiesel production process that are responsible for the highest environmental burdens and energy requirements. The most significant impact categories, defined after the normalization step, are analysed in detail below.

3.2.1. Human carcinogenic toxicity

Main contributor to human carcinogenic toxicity is the enzymatic hydrolysis phase (26.5%) followed by lipid extraction (8.4%), methanol distillation (5.1%) and chloroform distillation (5.1%). Corn starch glucose for enzyme production (21.1%) is mainly responsible in the enzymatic hydrolysis process while the production of potassium hydroxide accounts for 4.3%. In addition to the emissions due to the electricity consumption, another significant contribution to the human carcinogenic toxicity is related to the chloroform emission into atmosphere during its production and solvent distillation. Human carcinogenic toxicity is partially balanced by the avoided toxicity caused by Chromium VI emissions into water during the electricity production.

3.2.2. Terrestrial ecotoxicity

For terrestrial ecotoxicity impact category, processes involved in the system expansion (51.2%), enzymatic hydrolysis (23.9%), lipid fermentation (5.6%) are main contributors among all three sections. In particular, emissions of zinc (53%) and copper (43%) into air produce considerable amount of burden on environment, mostly due to the combustion of lignin-rich residue. However, emissions from residue combustion were modelled based on factors for the combustion of wood chips and, therefore, are subject to uncertainty due to the differences in composition.

3.2.3. Marine ecotoxicity

Like terrestrial toxicity impact category, the use of by-products for energy recovery has major contribution of burden generation regarding marine ecotoxicity impact category (50.7%). Enzymatic hydrolysis represents a contribution of 26.1% of total impacts on marine ecotoxicity. In this case, the atmospheric emission of zinc (90.2%) is mainly responsible for burden generation in this impact

category. The impacts related to enzyme production could be decreased by substituting the carbon source (cornstarch glucose in this study) with sugar cane molasses or lignocellulosic materials.

3.2.4. Global warming

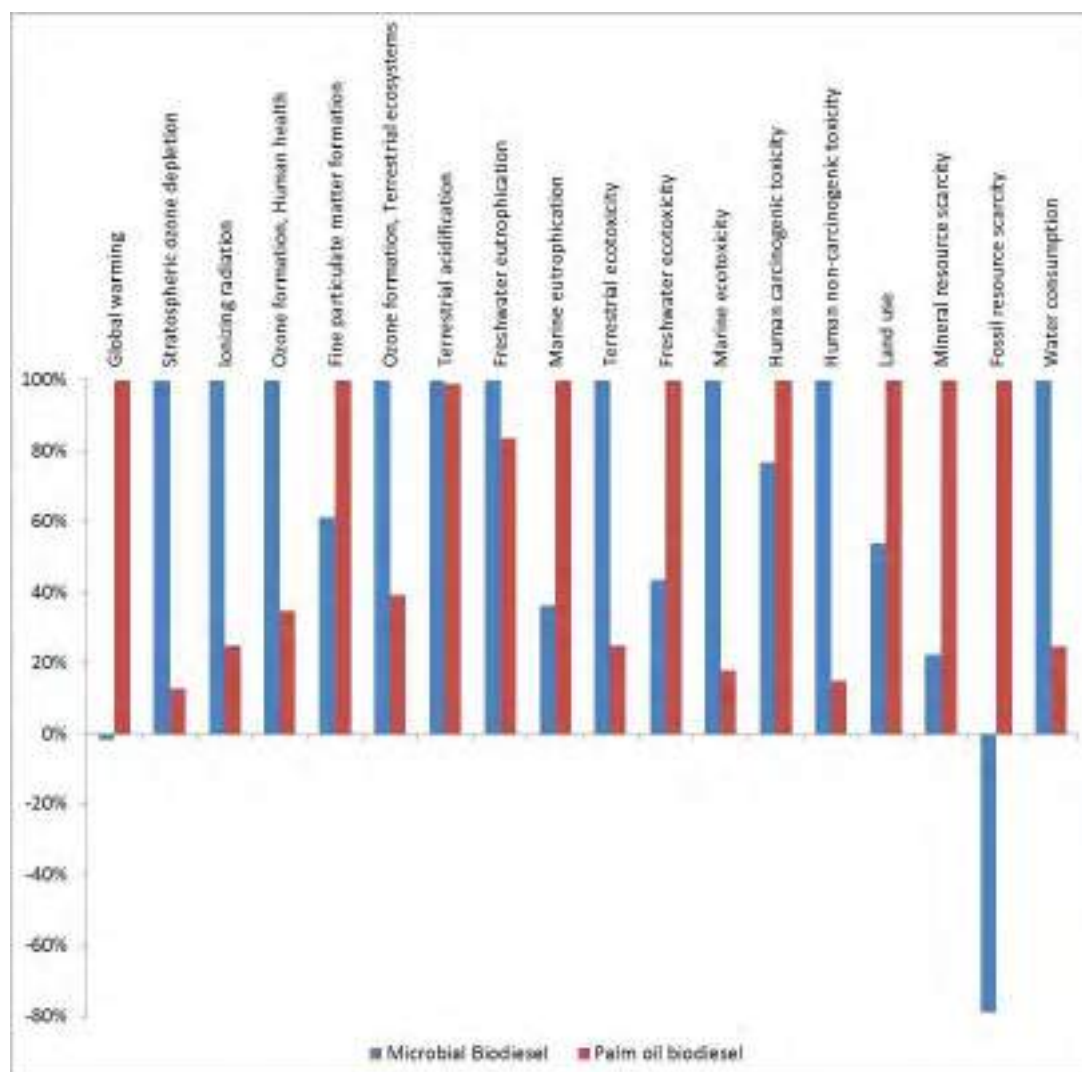
The results of the impact category global warming show net negative values, implying that the production of microbial biodiesel from cardoon stalks results in reduction of GHG emissions. The avoided production of heat from natural gas combustion (thanks to the use of lignin-rich residue) is the most significant process for mitigation effect on global warming (about 59% of the total credits). Obviously, credit from heat generation is strongly influenced by the fuel considered. Among the positive impacts (0.258 kg CO₂eq/MJ), about 33% of the GHG emissions are due to the methanol distillation phase, mainly caused by the high heat consumption, and 29% of emissions are related to the enzymatic hydrolysis process, mainly due to the enzyme production.

3.2. Comparison with palm oil biodiesel

A comparison with biodiesel from palm oil, based on similar methodological choices and background data, was also carried out in order to provide more insight in the environmental benefits of cardoon stalks as a feedstock. Palm oil was chosen as a comparative feedstock, because, according the Oil World data [33], crude palm oil is one of the main source for biodiesel production. At this regard, EU used over 4 million tonnes of crude palm oil to make biodiesel in 2018.

Fig. 4 shows the comparison of the overall environmental impact burdens of the biodiesel obtained from cardoon stalks and palm oil. Palm oil biodiesel was modelled through the process *Vegetable oil methyl ester {MY}| esterification of palm oil | APOS, S* taken from the Ecoinvent database v.3.5.

The LCA results show that palm oil biodiesel exhibited significantly lower environmental impact than microbial biodiesel, in the categories of stratospheric ozone depletion, ionizing radiation, ozone formation (human health), ozone formation (terrestrial ecosystems), freshwater eutrophication, terrestrial ecotoxicity, marine ecotoxicity, human non-carcinogenic toxicity, and water consumption, by about 87%, 75%, 65%, 61%, 16%, 75%, 82%, 85% and 75%, respectively. However, palm oil biodiesel process showed higher impact on the global warming, fine particulate matter formation, marine eutrophication, freshwater ecotoxicity, human carcinogenic toxicity, land use, mineral resource scarcity, fossil resource scarcity than that of microbial biodiesel by 102%, 39%, 64%, 56%, 23%, 46%, 78%, and 179%, respectively. Both processes showed similar impact on the terrestrial acidification. Thus, by considering all the environmental impact categories, it is difficult to define the best option for biodiesel production; however, by analysing normalization results of palm oil biodiesel, the most significant impact category is the human carcinogenic toxicity, which accounts for 88.3% of the overall burden, mostly due to the chromium emissions into water from fertilizers application. In this case, biodiesel from cardoon stalks is more sustainable than palm oil biodiesel. Furthermore, the environmental credits derived from the by-products obtained in the microbial biodiesel production process allow to achieve a significant reduction of fossil resource consumption and GHG emissions, which are mostly due to land use change for palm oil biodiesel.

Figure 4. Relative comparative environmental profiles of microbial biodiesel and pal oil biodiesel

4. Conclusions

Large-scale production of microbial biodiesel from cardoon stalks was environmentally analyzed to detect environmental hotspots. The production factory was modelled at full-scale starting from laboratory data and environmental impacts were calculated, by applying the LCA methodology.

The production of enzymes, required for hydrolysis of cellulosic materials into fermentable sugars, was identified as environmental hotspot. In addition, the large requirement of heat and organic solvents (chloroform and methanol) affected significantly the environmental profile. According to the results, further research should be focused at industrial scale in the optimization of the amount of enzymes used and of the enzymes production process in terms of carbon source, energy requirements and potential recycling of enzymes. In addition, the employment of renewable sources to produce heat and steam requirements, such as wood chips could be evaluated as a possible improvement of the environmental performance. Furthermore, the use of more environmentally friendly solvents (isopropanol, ethanol, acetone, hexane, ethyl acetate) and heat recovery from different phases could be also interesting options not only from an environmental perspective but also from an economic one.

Given the significant contribution of the co-products to the environmental profile of microbial biodiesel from cardoon stalks, future research must be carried out to evaluate in more detail the generated environmental credits.

With these recommendations, the production process could be improved in the future, decreasing its environmental impact, although for several environmental issues microbial biodiesel is already more sustainable than first generation biodiesel.

Aknowledgements

The study has received financial support by the Ministry of Education, University and Research (MIUR) - Italy, in the frame of the project PON 2015-2020: "ARS01_00985 BIOFEEDSTOCK - Development of Integrated Technological Platforms for Residual Biomass Exploitation".

References

1. Chebbi, H.; Leiva-Candia, D.; Carmona-Cabello, M.; Jaouani, A.; Dorado, M. P. Biodiesel production from microbial oil provided by oleaginous yeasts from olive oil mill wastewater growing on industrial glycerol. *Industrial Crops and Products* **2019**, 139, 111535.
2. Manaf, I. S. A.; Rahim, M. H. A.; Govindan, N.; Maniam, G. P. A first report on biodiesel production from *Aglaia korthalsii* seed oil using waste marine barnacle as a solid catalyst. *Industrial Crops and Products* **2018**, 125, 395-400.
3. Tamilalagan, A.; Singaram, J.; Rajamohan, S. Generation of biodiesel from industrial wastewater using oleaginous yeast: performance and emission characteristics of microbial biodiesel and its blends on a compression injection diesel engine. *Environmental Science and Pollution Research* **2019**, 26(11), 11371-11386.
4. Filippucci, S.; Tasselli, G.; Scardua, A. et al. Study of *Holtermanniella wattica*, *Leucosporidium creatinivorum*, *Naganishia adeliensis*, *Solicoccozyma aeria*, and *Solicoccozyma terricola* for their lipogenic aptitude from different carbon sources. *Biotechnol Biofuels* **2016**, 9, 259.
5. Chatterjee, S.; Mohan, S. V. Microbial lipid production by *Cryptococcus curvatus* from vegetable waste hydrolysate. *Bioresource technology* **2018**, 254, 284-289.
6. Tasselli, G.; Filippucci, S.; Borsella, E. et al. Yeast lipids from cardoon stalks, stranded driftwood and olive tree pruning residues as possible extra sources of oils for producing biofuels and biochemicals. *Biotechnol Biofuels* **2018**, 11, 147.
7. Ageitos, J. M.; Vallejo, J. A.; Veiga-Crespo, P.; Villa, T. G. Oily yeasts as oleaginous cell factories. *Applied microbiology and biotechnology* **2011**, 90(4), 1219-1227.
8. Patel, A.; Arora, N.; Sartaj, K.; Pruthi, V.; Pruthi, P. A. Sustainable biodiesel production from oleaginous yeasts utilizing hydrolysates of various non-edible lignocellulosic biomasses. *Renewable and sustainable energy reviews* **2016**, 62, 836-855.
9. Wu, H.; Li, Y.; Chen, L.; Zong, M. Production of microbial oil with high oleic acid content by *Trichosporon capitatum*. *Applied energy* **2011**, 88(1), 138-142.

10. Kahr, H.; Pointner, M.; Krennhuber, K.; Wallner, B.; Jäger, A. Lipid production from diverse oleaginous yeasts from steam exploded corn cobs. *Agronomy research* **2015**, 13(2), 318-319.
11. Zhang, J.; Zhou, H.; Liu, D.; Zhao, X. Pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient enzymatic saccharification of cellulose. In *Lignocellulosic Biomass to Liquid Biofuels*; Academic Press, 2020; pp. 17-65.
12. Gominho, J.; Curt, M. D.; Lourenço, A.; Fernández, J.; Pereira, H. *Cynara cardunculus* L. as a biomass and multi-purpose crop: A review of 30 years of research. *Biomass and Bioenergy* **2018**, 109, 257-275.
13. Vergara, P.; Ladero, M.; García-Ochoa, F.; Villar, J. C. Valorization of *Cynara Cardunculus* crops by ethanol-water treatment: Optimization of operating conditions. *Industrial Crops and Products* **2018**, 124, 856-862.
14. Zhou, W.; Li, Y.; Zhang, Y.; Zhao, Z. Energy efficiency evaluation of lipid production by oleaginous yeast *Rhodospiridium toruloides*. *Journal of thermal analysis and calorimetry* **2012**, 108(1), 119-126.
15. Koutinas, A. A.; Chatzifragkou, A.; Kopsahelis, N.; Papanikolaou, S.; Kookos, I. K. Design and techno-economic evaluation of microbial oil production as a renewable resource for biodiesel and oleochemical production. *Fuel* **2014**, 116, 566-577.
16. Karlsson, H.; Ahlgren, S.; Sandgren, M.; Passoth, V.; Wallberg, O.; Hansson, P. A. A systems analysis of biodiesel production from wheat straw using oleaginous yeast: process design, mass and energy balances. *Biotechnology for biofuels* **2016**, 9(1), 229.
17. Piccinno, F.; Hischier, R.; Seeger, S.; Som, C. From laboratory to industrial scale: a scale-up framework for chemical processes in life cycle assessment studies. *Journal of Cleaner Production* **2016**, 135, 1085-1097.
18. Piccinno, F.; Hischier, R.; Seeger, S.; Som, C. Predicting the environmental impact of a future nanocellulose production at industrial scale: Application of the life cycle assessment scale-up framework. *Journal of Cleaner Production* **2018**, 174, 283-295.
19. González-García, S.; Morales, P. C.; Gullón, B. Estimating the environmental impacts of a brewery waste-based biorefinery: Bio-ethanol and xylooligosaccharides joint production case study. *Industrial Crops and Products* **2018**, 123, 331-340.
20. Meijide, A.; de la Rua, C.; Guillaume, T.; Röhl, A.; Hassler, E. et al. Measured greenhouse gas budgets challenge emission savings from palm-oil biodiesel. *Nature Communications* **2020**, 11(1), 1-11.
21. Bertini, A.; Gelosia, M.; Cavalaglio, G.; Barbanera, M.; Giannoni, T. et al. Production of Carbohydrates from Cardoon Pre-Treated by Acid-Catalyzed Steam Explosion and Enzymatic Hydrolysis. *Energies* **2019**, 12(22), 4288.
22. Sun, C. H.; Fu, Q.; Liao, Q.; Xia, A. et al. Life-cycle assessment of biofuel production from microalgae via various bioenergy conversion systems. *Energy* **2019**, 171, 1033-1045.
23. Naimi, L. J., Sokhansanj, S. Data-based equation to predict power and energy input for grinding wheat straw, corn stover, switchgrass, miscanthus, and canola straw. *Fuel Processing Technology* **2018**, 173, 81-88.

24. Sui, W.; Chen, H. Multi-stage energy analysis of steam explosion process. *Chemical Engineering Science* **2014**, 116, 254-262.
25. González-García, S.; Argiz, L.; Míguez, P.; Gullón, B. Exploring the production of bio-succinic acid from apple pomace using an environmental approach. *Chemical Engineering Journal* **2018**, 350, 982-991.
26. Moreno Ruiz, E.; Valsasina, L.; Brunner, F.; Symeonidis, A.; FitzGerald, D.; Treyer, K.; Bourgault, G.; Wernet, G. Documentation of changes implemented in the ecoinvent database v3.5, Zürich, Switzerland, 2018.
27. Gilpin, G. S.; Andrae, A. S. Comparative attributional life cycle assessment of European cellulase enzyme production for use in second-generation lignocellulosic bioethanol production. *The International Journal of Life Cycle Assessment* **2017**, 22(7), 1034-1053.
28. Piccinno, F.; Hischier, R.; Seeger, S.; Som, C. Life cycle assessment of a new technology to extract, functionalize and orient cellulose nanofibers from food waste. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2015**, 3(6), 1047-1055.
29. Mariano, A. P.; Dias, M. O.; Junqueira, T. L.; Cunha, M. P.; Bonomi, A.; Maciel Filho, R. Utilization of pentoses from sugarcane biomass: techno-economics of biogas vs. butanol production. *Bioresource technology* **2013**, 142, 390-399.
30. Hafner, S. D.; Koch, K.; Carrere, H.; Astals, S.; Weinrich, S.; Rennuit, C. Software for biogas research: Tools for measurement and prediction of methane production. *SoftwareX* **2018**, 7, 205-210.
31. Parajuli, R.; Knudsen, M. T.; Birkved, M.; Djomo, S. N.; Corona, A.; Dalgaard, T. Environmental impacts of producing bioethanol and biobased lactic acid from standalone and integrated biorefineries using a consequential and an attributional life cycle assessment approach. *Science of the Total Environment* **2017**, 598, 497-512.
32. Huijbregts, M. A.; Steinmann, Z. J.; Elshout, P. M.; Stam, G.; Verones, F. et al. ReCiPe2016: a harmonised life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level. *The International Journal of Life Cycle Assessment* **2017**, 22(2), 138-147.
33. Oil World Annual, 2018. Available online at: <https://www.oilworld.biz/t/publications/annual> (accessed on 26/03/2020).

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Acid-assisted organosolv pre-treatment and enzymatic hydrolysis of *Cynara cardunculus* for the production of glucose

Alessandro Bertini^{1,*}, Mattia Gelosia¹, Gianluca Cavalaglio¹, Marco Barbanera², Tommaso Giannoni¹, Salvatore Grimaldi², Alvaro Marucci², Andrea Nicolini¹ and Franco Cotana¹

¹ CIRIAF-CRB section- University of Perugia via G. Duranti,63, 06125 Perugia, Italy

² University of Tuscia, Largo dell'Università, s.n.c., Loc. Riello, 01100, Viterbo, Italy

* Author to whom correspondence should be addressed. E-Mail: bertini@crbnet.it

Abstract: Lignocellulosic biomass is non-edible feedstock that can be used into integrated biorefinery for the production of biochemicals and biofuel. Among lignocellulosic biomass, cardoon (*Cynara cardunculus*) is a promising crop thanks to its low water and fertilizer demand. Organosolv is a chemical treatment that uses numerous organic or aqueous solvent mixtures and a small amount of acid catalyst in order to solubilize the lignin and hemicellulose fractions, making the cellulose accessible to hydrolytic enzymes. In this work, lignocellulosic residues of cardoon underwent a two-step treatment process to obtain fermentable glucose. In the first step the milled biomass was subjected to microwave assisted extraction (MAE) using an acidified water/ γ -valerolactone mixture yielding a solid cellulose pulp. In the second step, the cellulose pulp was hydrolyzed by cellulolytic enzymes into glucose. The first step optimization was carried out by means of backward elimination of not statistically significant factors performed on a full factorial design of experiment (DOE). The investigated factors were process temperature, acid catalyst concentration, and water/ γ -valerolactone ratio. A glucose production equal to 30.17 grams per 100 grams of raw material (89% of the maximum theoretical yield) was achieved after conducting the process at 150 °C using an acidified water solution (1.96% H₂SO₄ w/w).

Keywords: *Cynara Cardunculus*, Organosolv pre-treatment, enzymatic hydrolysis, cellulose,.

1. Introduction

Thanks to their availability and no competition with the food chain, lignocellulosic biomass represents an interesting raw feedstock for the production of energy and chemicals [1]. Lignocellulosic biomass is naturally recalcitrant to enzymatic deconstruction and microbial fermentation, and an

effective pre-treatment is required prior to any further conversion into biochemicals and biofuels [2].

Pretreatment is the key technology for enhancing the extent of enzymatic hydrolysis and improving the overall economics of the conversion process [3]. The choice of pre-treatment technology and the pretreatment conditions selected not only impacts upon enzymatic saccharification but also upon the choice of lignocellulose feedstock, handling and processing, enzyme loading, safety aspects, energy consumption, production cost and opportunities to generate co-products. [4].

The organosolv pre-treatment could represent a high-value opportunity to overcome biomass recalcitrance and to recover relatively pure lignin with high yields as co-product [5, 6]. Organosolv is a chemical treatment that employs numerous organic or aqueous solvent mixtures in order to solubilize both the lignin and hemicellulose fractions, yielding a cellulose-rich residue with increased accessibility to hydrolytic enzymes [7]. In addition, some of the organic solvents (such as methanol, ethanol, acetone, acetic acid, glycerol and γ -Valerolactone) employed in the treatment are derived from renewable sources, enhancing the economic and environmental sustainability of the overall process [8]. γ -Valerolactone (GVL) is a biomass-derived, renewable, non-toxic solvent with a high boiling point that provides thermal stability, a key parameter for avoiding high-pressure conditions and the risk usually associated with volatility and flammability of solvents [9]. By adding a small amount of acid catalyst into GVL, a mild pretreatment can be performed at reduced temperature and reaction times. At the same time, an easily-accessible cellulose with a low degree of polymerization is obtained [10]. As result, high yields of sugars are obtained after the enzymatic hydrolysis of pre-treated material [11, 12]. Cardoon (*Cynara cardunculus* L., Asteraceae family) is a perennial herbaceous species native to the Mediterranean region. Cardoon is a non-food oilseed crop with interesting properties such as: relatively low crop input, large biomass productivity (10–20 t ha⁻¹ of dry biomass) and low moisture content. Its properties and its ability to grow in marginal lands suggested it could be useful for biorefinery purposes [13]. Previous studies used cardoon as feedstock for the production of monosaccharides and biofuels after a physico-chemical pretreatment, obtaining high process yields [14, 15]. On the contrary, very few studies used cardoon as feedstock in organosolv fractionation processes [16, 17]. In this work, lignocellulosic residues of cardoon were treated through a two-step process to obtain fermentable glucose. In the first step, the milled biomass was subjected to microwave-assisted extraction (MAE) using an acidified water/ γ -valerolactone mixture. In the second step, the cellulose pulp was hydrolysed by cellulolytic enzymes. Optimization of the first step was carried out using design of experiment (DoE), generating a 2-level factorial design. The investigated factors were process temperature and water/ γ -valerolactone ratio.

2. Materials and methods

The *Cynara Cardunculus* utilized in this work was kindly provided by Matrica S.p.A (Porto Torres, Italy). Only the stems of the plant were used as raw material and they were provided in dried form. The raw material was milled in order to obtain a homogeneous powder with an average particle size of 1 mm to be used in both the characterization and pre-treatment phases. All the reagents utilized in this work were of analytical grade and purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, United States of America). The Cellic® CTec2 enzymatic cocktail was provided by Novozymes (Copenhagen, Denmark).

The raw material and the pre-treated biomass were characterized according to the National Renewable Energy Laboratory (NREL, Golden, CO, USA) protocols, in order to evaluate their chemical composition[18][18][18][18][18][18][18][18][18][18][18][28](Sluiter and Sluiter 2010)(Sluiter and Sluiter 2010)(J. Sluiter & Sluiter, 2010)(Sluiter and Sluiter 2010). Moisture analysis was performed using a HB43-S Halogen Classic plus (Mettler Toledo, Columbus, OH 43240, USA). Monosaccharide and inhibitor concentrations were analyzed using an ultra-high performance liquid chromatography (UHPLC) Dionex UltiMate 3000 (Thermo Scientific, Sunnyvale, CA, USA equipped with a Bio-Rad Aminex HPX-87H column (Bio-rad, California, USA) thermo-regulated at 50 °C, and a refraction index detector (ERC RefractoMax 520, Thermo Scientific, Waltham, MA, USA), mobile phase = 0.01 N H₂SO₄, flow 0.6 ml/min GVL-organosolv pre-treatment was conducted using an Ethos One Microwave-assisted extractor (Milestone S.r.l, Sorisole (BG) – Italy).

2.1 Characterization of raw material and pre-treated material

The raw material showed a water content of 7.98% (w/w) and was characterized in terms of cellulose, hemicellulose, lignin, extractives, pectin, acetyl groups, and ash. The pre-treated material (PM) was characterized for cellulose, hemicellulose and lignin content[19].

Polymeric cellulose and hemicellulose concentration was evaluated as C6 and C5 monomers concentration obtained after acid hydrolysis with H₂SO₄. Monosaccharides concentrations were detected by means of UHPLC analysis. The concentration of polymeric carbohydrates was adjusted for anhydrous polymers correction of 0.88 and 0.90 for C5 and C6 carbohydrates, respectively. The acid-insoluble residue, consisting for the major part in lignin, was determined gravimetrically.

2.2 Design of experiment

The experimental design generated by software Minitab 17 and employed in this work was a full factorial design, comprised of 2 levels (-1, +1) for 3 factors, which were temperature of reaction, acid concentration and solvent composition expressed as GVL/Water ratio. The design comprised of 8 runs was reported in Table 1. The choice behind each run's reaction conditions was based upon results observed in a preliminary and unpublished work. The less statistically significant factors of the model were removed using the backward elimination method. The obtained model was used to predict the optimal conditions for maximizing sugar production after enzymatic hydrolysis.

Table 1: DoE for organosolv-mediated extraction of sugars from *Cynara Cardunculus*.

Run	T (°C)	Acid (% w/w)	GVL/W
1	180	0.98	0.6
2	160	0.98	0.6
3	180	1.96	0.6
4	180	1.96	0.4
5	160	0.98	0.4
6	160	1.96	0.6
7	180	0.98	0.4
8	160	1.96	0.4

2.3 Process flowchart

The overall process for the organosolv-mediated production of fermentable glucose was outlined in figure 1. The milled raw material was added to a PTFE vessel along with a GVL/water acid solution, using a 1:10 solid to liquid ratio; the GVL/water solution ratio was varied for each different run as described in the DoE. The reaction was conducted in a microwave extractor and the reaction time was fixed at 30 minutes after reaching the set temperature. The reaction was left to cool for 10 minutes, which is a factory default setting of the microwave extractor. After the reaction, the solid was separated from the solution by vacuum filtration using a büchner flask. The liquid fraction, rich in hemicellulose-derived sugars and lignin was discarded. The solid was then washed with deionized water (60 °C) to remove all traces of solvent and acid. The washed solid was then subjected to enzymatic hydrolysis. A characterization of cellulose, hemicellulose and lignin, along with enzymatic hydrolysis yield and cellulose recovery, was performed for each run.

Figure 1: Flowchart of the organosolv pre-treatment process



2.4 Enzymatic hydrolysis

Enzymatic hydrolysis was carried out on the washed solid fraction using 100 ml flasks. The enzymatic hydrolysis was performed using a solid loading of only 1% (w/w), as reported in the analytical procedure for the enzymatic saccharification of lignocellulosic biomass [20]. In order to test the digestibility of cellulose, a high amount of enzyme (0.3 grams of enzyme for every gram of cellulose) was used. 45 mM citrate solution buffer (pH 5.0) and a fixed amount of 0.2 g of sodium azide solution (5%) as an antibacterial agent, was added to each flask until to a total weight into of 50 g. The hydrolysis reaction was conducted for 72 h in a thermostatic chamber at 50 °C under shaking condition, using an orbital shaker (Phoenix Instrument RS-OS 10) set to 180 rpm. The hydrolysate was then filtered and

diluted to 100 ml in order to normalize the volumes of all runs. The diluted hydrolysates were analyzed for glucose content using the same protocols employed during characterization of the raw material. The cellulose recovered (CSR) after the organosolv pre-treatment and the enzymatic hydrolysis yield (EY) for cellulose were calculated in accord to following equations (1) and (2):

$$\%CSR = \frac{C_{pt}}{C_{rm}} \times 100 \quad (1)$$

Where C_{pt} is the cellulose content (g) in the pre-treated solid and C_{rm} is the cellulose content (g) in the raw material prior the pre-treatment.

$$\%EY_{cellulose} = \frac{G_{HY} \times 0.9}{C_{pt}} \times 100 \quad (2)$$

Where G_{hy} is the glucose content (g) in the hydrolysate, 0.9 is the anhydrous correction for C6 sugars.

The overall yield (OY) expressed as grams of glucose for 100 grams of raw material was calculated in accord to the following equations (3):

$$OY = \frac{\%C_{rm} CSR \times EY}{0.9} \quad (3)$$

Where $\%C_{rm}$ is the percentage of cellulose into the raw material.

3. Results and discussion

3.1 Raw material characterization

Cynara Cardunculus was characterized in order to measure its cellulose, hemicellulose, pectin, acetyls, lignin and extractives content. The results are reported in Table 2:

Table 2: *Cynara Cardunculus* composition

Cellulose	Hemicellulose	Pectin	Acetyls	Lignin	Extractives
30.52%	17.17%	4.67%	5.02%	14.21%	7.64%

From the results shown in the table above, it is easy to infer the innate suitability of *Cynara Cardunculus* for the production of fermentable sugars; its cellulose content, along with a relatively low lignin content, make it an ideal candidate for biorefinery purpose.

3.2 Cellulose recovery and digestibility

Table 3 shows the result for each run as pre-treated solid composition and, cellulose recovery and digestibility.

Table 3: Pre-treated solid composition, cellulose recovery and digestibility.

Run	Cellulose (%)	Hemicellulose (%)	Lignin (%)	EY (%)	CSR (%)
1	95.93	0.00	7.33	76.06	69.33
2	95.71	0.03	4.23	47.17	89.60
3	9.88	0.00	9.42	0.00	1.27
4	78.05	0.00	21.95	36.70	38.92
5	77.82	2.74	19.44	60.67	92.87
6	95.93	0.00	4.07	100	81.11
7	91.09	0.08	8.83	55.58	67.60
8	87.06	0.06	12.88	85.39	85.29

Because of the presence of the acid catalyst, almost all the hemicellulose present in the raw material was hydrolyzed into the discarded liquid fraction, hence the extremely low or null values observed in the analyzed solid.

The low CSR yield observed for Run #3 is due to almost complete hydrolysis of the raw material, which in turn allowed for the recovery of only a small, carbonized aliquot of sample. The harsh reaction conditions at which the pre-treatment was carried out along with a higher amount of GVL in the solvent mixture, which further catalyzed the reaction, were the probable culprits of this low yield. Thus, the enzymatic hydrolysis was not performed on this sample (hence the 0% in yield), since the low mass recovery of hydrolysable material would have produced a negligible quantity of glucose for the enzymatic yield calculations. The sample obtained from the Run #4 showed the second lowest enzymatic yield and CSR value, again due to carbonization of the sample during the pre-treatment. This degradation hindered the enzymatic attack, lowering enzymatic yield. Compared to Run #3, the lower amount of GVL generated less harsh pre-treatment condition, as evidenced by both the higher content in lignin of the final sample and the higher CSR value.

Except for these two exceptions, the collected data seemed to confirm the efficiency of the organosolv process. The cellulose yield efficiency was equal to 100% in the sample obtained from Run #6, which also showed a good value of CSR (81.11%). The sample from Run #5 had the highest observed CSR (92.87%), but a lower EY equal to 60.67%. These achievements suggest that adequate reaction conditions for the studied biomass were used. Of important notice was also the low amounts of lignin observed in almost all the pre-treated samples, showing the importance of using a lignin coordinating solvent such as GVL in the process. A highly delignified substrate could improve the enzymes' activity, as they are not inhibited by the polymeric lignin framework, thus allowing the use of fewer enzymes[21].

3.3 Design of experiment

After analyzing the factorial design using the backward elimination method with a significance level of 0.1, the linear regression equation generated for the model was:

$$OY = -159.5 + 1.043 T (^{\circ}C) + 191.3 Acid \left(\% \frac{w}{w} \right) - 1.136 T (^{\circ}C) * Acid \left(\% \frac{w}{w} \right)$$

The model explained the total deviance in the OY response with an R^2 equal to 93.39%, which indicates that the model fits the data well.

The p-values for two linear terms: temperature ($^{\circ}C$) and acid concentration (% w/w), and for two-way interaction between acid concentration and temperature, were significant. On the contrary, GVL/water ratio was not statistically significant for the OY response. This result can be explained by the fact that under the acid concentration investigated the GVL contribute to cellulose digestibility was negligible. In fact, the acid-catalyzed organosolv pre-treatment improves the efficiency of enzymatic hydrolysis by both removing the lignin through the organic solvent and reducing the degree of cellulose polymerization under acidic conditions[22]. However, some studies reveal that the improvement in cellulose digestibility is not dependent upon increases in delignification efficiency, but instead the improvement arises from the increase in cellulose chain 'ends', reduced average fiber length, and increased substrate porosity of pretreated biomass due to the acidic conditions [8].

The most important effects and their relative magnitude on OY response can be observed in the Pareto chart (figure 2). As previously mentioned, two main effects were statistically significant ($\alpha < 0.1$): temperature (A) and acid concentration (B). The largest effect was temperature by acid concentration interaction because it extends the farthest. The interaction effect indicates that the relationship between temperature and the OY response depends on the value of acid concentration, as well as the relationship between acid concentration and the response OY depends on the value of temperature.

The contour plot in figure 3 visualizes in two dimensions the relationship between OY response and variables. Temperature and acid concentration had positive effect on OY, but due to the interaction effect, high achievements in terms of OY can be obtained lowering one of the two variables at a time. The figure 3 shows the best result in terms of OY when the lowest temperature and highest acid concentration are used in the pre-treatment process. On the contrary, another good OY response can be obtained increasing the temperature and lowering the acid concentration. This observation is confirmed by some studies where the addition of acid catalyst in the organosolv treatment reduces the process temperature, delivering an enhanced cellulose digestibility [22]

Figure 2: Pareto chart for the OY response, the dashed line indicate the significance limit of the variables on the response

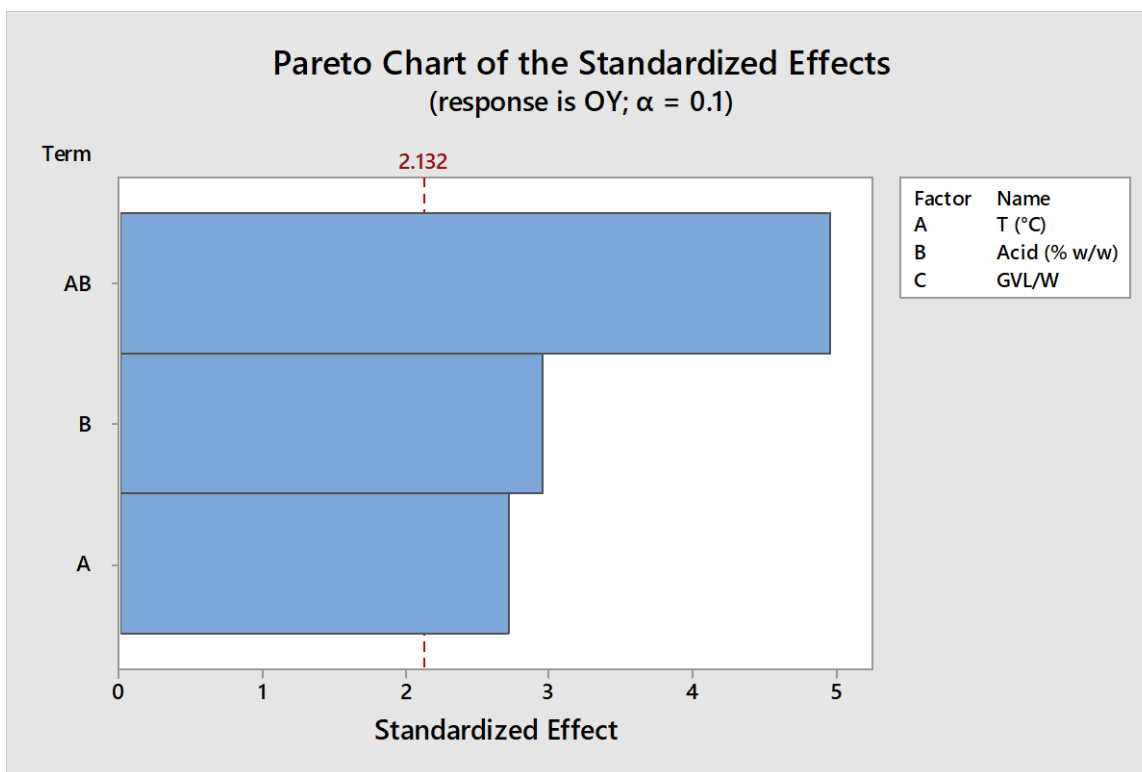
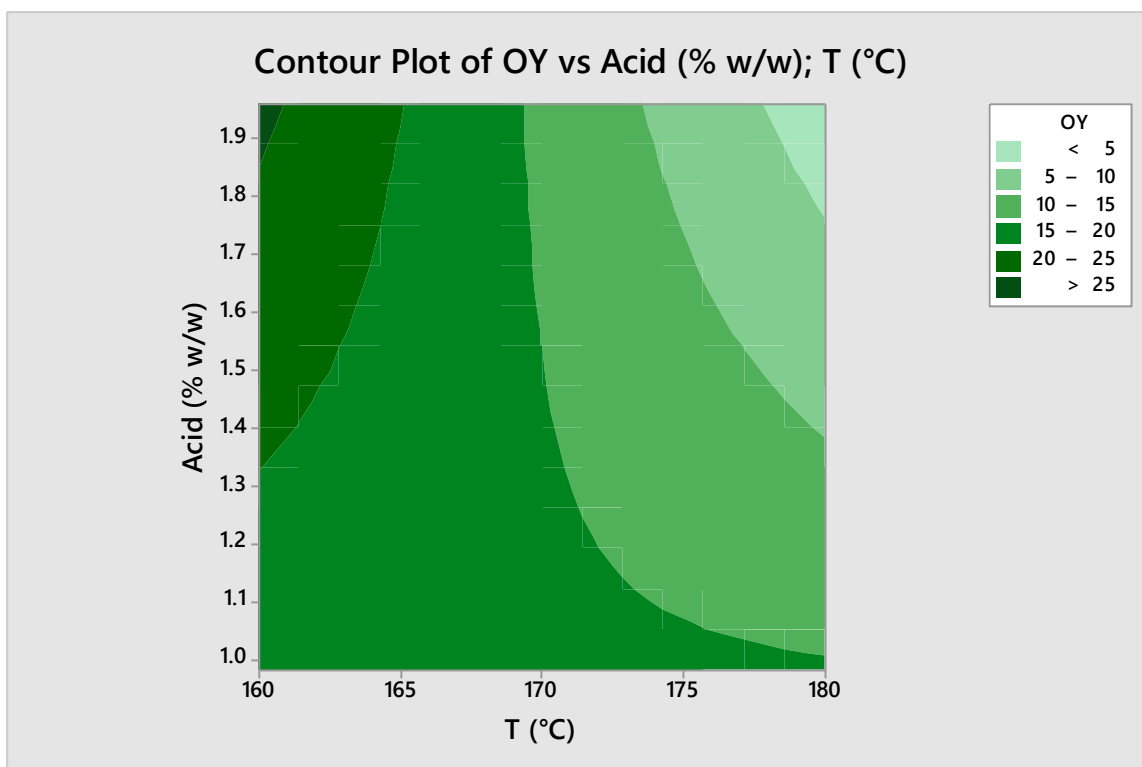
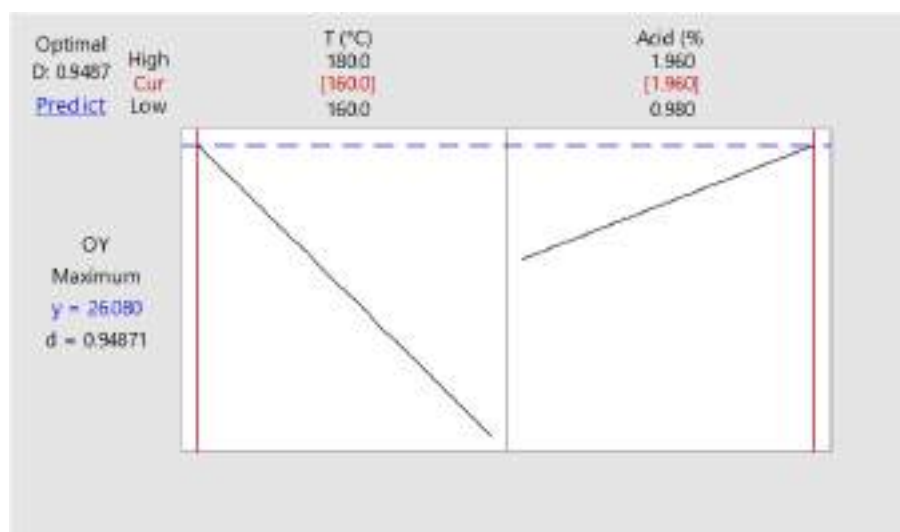


Figure 3: contour plot of OY response under different pre-treatment conditions.



An optimization plot was then generated in order to find the optimal pre-treatment conditions for maximizing the OY response (figure 4)

Figure 4: The optimization plot shows the condition to obtain a maximum OY



The optimal conditions predicted by the model possess high desirability for the desired response and predicted an OY of 26.080 ± 2.24 grams of glucose per 100 grams of raw material. The model shows how high temperatures negatively affect sugar recovery, while a high concentration of acid improves cellulose depolymerization, suggesting using the lowest temperature (160 °C) while compensating with the highest acid concentration to enhance carbohydrate production.

The model was validated performing a pre-treatment under the condition predicted and using only water as solvent. An OY of 27.15 grams of glucose per 100 grams of raw material was found, confirming the value predicted by the model and that the GVL/water ratio is not statistically significant for the OY response.

Since the optimization plot (Figure 4) suggested an increasing trend for OY response at lower temperature and higher acid concentration than those investigated, two additional runs using water as solvent were conducted with the scope of trying to reach the maximum yield of fermentable sugars. The temperature was lowered to 150 °C and 140 °C, respectively, while the acid concentration was set to 1.96% for each run. Since other similar studies on organosolv processes hardly used acid concentrations higher than 2%, it was decided to leave it to 1.96%[8]

Table 5: Additional runs performed to expand the range of the model

Run	T (°C)	Acid (% w/w)	CSR (%)	EY (%)	OY (g/100g)
7	140	1.96	95.36	81.65	26.38
8	150	1.96	92.80	95.97	30.17

Run #8 showed an increase in sugar production (30.17 grams of glucose per 100 grams of raw material), corroborating the initial hypothesis that lower temperatures are preferred for an efficient sugar extraction. On the contrary, run #7 showed a lower value of OY (26.38 grams of glucose per 100

grams of raw material) indicating that a maximum yield of fermentable sugars was achieved at around 150 °C. This evidence was also confirmed by the fact that run #8 showed a CSR and EY values of 92.80% and 95.97%, respectively.

4. Conclusions

In this work, *Cynara cardunculus* was used as raw material for the production of fermentable sugars from biomass through an organosolv-based pre-treatment followed by enzymatic hydrolysis. The biomass was firstly milled and then pre-treated using an acidified solution of water and γ -valerolactone in a microwave-assisted extractor. The optimal temperature, amount of acid and the solvent to water ratio to be used in the process was determined using 2-level factorial design of experiment. The generated model was firstly optimized through backward elimination, reducing the number of statistically relevant variables, and then visualizing the most important and influencing factors on a Pareto Chart.

Despite its delignification power, γ -valerolactone resulted non-statistically significant in the pre-treatment process that was dominated by temperature by acid concentration interaction effect, causing a strong depolymerization of cellulose. Under this evidence, the model explained the total deviance in the OY response (gram of glucose per 100 grams of raw material) with an R^2 equal to 93.39%. The model predicted an OY of 26.080 ± 2.24 working with an acid concentration of 1.96% (w/w) and at 160 °C using water as solvent. The test performed under the conditions predicted by the model produced 27.15 gram of glucose per 100 grams of raw material, confirming the validity of the model. Since the model suggested that an higher sugar production could be achieved lowering the process temperature, two additional runs at 140 °C and 150 °C, respectively, were performing in order to assess its accuracy. An increase in sugar recovery (30.17 grams of glucose per 100 grams of raw material) and enzymatic hydrolysis efficiency of 95.97% was obtained working at 150 °C with an acid concentration of 1.96 %. This value of glucose is equal to 89% of the maximum that can be produce from 100 grams of raw material and consolidate the validity of the proposed research work. Further development of this study will be focused on the recovery of the liquid fraction resulting from the organosolv process, still rich in high-quality lignin and hemicellulose-derived products. Lignin and hemicellulose-derived products could be used for the production of added-value products and new GVL to be reintroduced in the process, respectively.

Funding

This study was funded by the Italian Ministry for Education and Scientific Research (MIUR) through the project: “Biofeedstock-sviluppo di piattaforme tecnologiche integrate per la valorizzazione di biomasse residuali” (Projeckt No PON_BIOFEEDSTOCK_ARS01_00985)

Acknowledgment

We would like to thank Matrica for supplying the cardoon biomass and Novozymes for supplying the enzymatic cocktails used in the experimentation.

References

1. Friend, A.D., *Terrestrial plant production and climate change*. Journal of experimental botany, 2010. **61**(5): p. 1293-1309.
2. Agbor, V.B., et al., *Biomass pretreatment: fundamentals toward application*. Biotechnology advances, 2011. **29**(6): p. 675-685.
3. Wyman, C.E., *Biomass ethanol: technical progress, opportunities, and commercial challenges*. Annual Review of Energy and the Environment, 1999. **24**(1): p. 189-226.
4. Gomes, F.J., et al., *Literature review on biorefinery processes integrated to the pulp industry*. Natural Resources, 2014. **2014**.
5. Calvo-Flores, F.G. and J.A. Dobado, *Lignin as renewable raw material*. ChemSusChem, 2010. **3**(11): p. 1227-1235.
6. Meng, X., et al., *Effects of the advanced organosolv pretreatment strategies on structural properties of woody biomass*. Industrial Crops and Products, 2020. **146**: p. 112144.
7. Grangeiro, L.C., et al., *New trends in biogas production and utilization, in Sustainable Bioenergy*. 2019, Elsevier. p. 199-223.
8. Zhang, Z., et al., *Organosolv pretreatment of plant biomass for enhanced enzymatic saccharification*. Green chemistry, 2016. **18**(2): p. 360-381.
9. Gelosia, M., et al., *Fractionation of lignocellulosic residues coupling steam explosion and organosolv treatments using green solvent γ -valerolactone*. Energies, 2017. **10**(9): p. 1264.
10. Zhang, H., et al., *Kinetic study on the liquefaction of wood and its three cell wall component in polyhydric alcohols*. Applied energy, 2014. **113**: p. 1596-1600.
11. Mellmer, M.A., et al., *Effects of γ -valerolactone in hydrolysis of lignocellulosic biomass to monosaccharides*. Green Chemistry, 2014. **16**(11): p. 4659-4662.
12. Shuai, L., Y.M. Questell-Santiago, and J.S. Luterbacher, *A mild biomass pretreatment using γ -valerolactone for concentrated sugar production*. Green Chemistry, 2016. **18**(4): p. 937-943.
13. Angelini, L.G., et al., *Long-term evaluation of biomass production and quality of two cardoon (*Cynara cardunculus* L.) cultivars for energy use*. Biomass and bioenergy, 2009. **33**(5): p. 810-816.
14. Ballesteros, M., et al., *Fractionation of *Cynara cardunculus* (cardoon) biomass by dilute-acid pretreatment, in Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2007, Springer. p. 239-252.
15. Bertini, A., et al., *Production of Carbohydrates from Cardoon Pre-Treated by Acid-Catalyzed Steam Explosion and Enzymatic Hydrolysis*. Energies, 2019. **12**(22): p. 4288.
16. Ligerio, P., et al., *Acetosolv delignification of depithed cardoon (*Cynara cardunculus*) stalks*. Industrial crops and products, 2007. **25**(3): p. 294-300.
17. Shatalov, A.A. and H. Pereira, *Dissolving grade eco-clean cellulose pulps by integrated fractionation of cardoon (*Cynara cardunculus* L.) stalk biomass*. Chemical Engineering Research and Design, 2014. **92**(11): p. 2640-2648.
18. Sluiter, J. and A. Sluiter, *Summative mass closure*. NREL, NREL/TP-510-48087, 2010: p. 1-10.
19. Sluiter, A., et al., *Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. Laboratory analytical procedure*, 2008. **1617**: p. 1-16.

20. Resch, M., J. Baker, and S. Decker, *Low solids enzymatic saccharification of lignocellulosic biomass*. Laboratory Analytical Procedure (LAP), 2015.
21. Pan, X., *Role of functional groups in lignin inhibition of enzymatic hydrolysis of cellulose to glucose*. Journal of Biobased Materials and Bioenergy, 2008. **2**(1): p. 25-32.
22. Zhao, X., K. Cheng, and D. Liu, *Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis*. Applied microbiology and biotechnology, 2009. **82**(5): p. 815.

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Analisi preliminare del funzionamento di una microgrid termica alimentata da un cogeneratore a biomassa: il caso di studio Loccioni.

Ettore Stamponi ^{1,*}, Francesco Giorgini ², Nicola Lattanzi ³, Nicola Di Lisa³ e Elisa Moretti ⁴

¹ CIRIAF – Università degli Studi di Perugia, Via G. Duranti 63 (Perugia, Italia)

² Loccioni, Via Fiume 16, Angeli di Rosora (Ancona, Italia)

³ Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale - Università degli Studi di Perugia, Via G. Duranti 93 (Perugia, Italia)

⁴ Dipartimento di Ingegneria – Università degli Studi di Perugia, Via G. Duranti 93 (Perugia, Italia)

* Autore di riferimento. E-Mail: stamponi@crbnet.it

Abstract: La necessità di migliorare continuamente le caratteristiche degli edifici in termini di efficienza energetica e riduzione delle emissioni di anidride carbonica ha portato allo sviluppo delle smart grid, sistemi di distribuzione dell'energia che permettono di ridurre i consumi delle utenze coinvolte e di migliorare la gestione e l'utilizzo dell'energia afferente la grid. L'oggetto del presente articolo è l'analisi del caso di studio della microgrid termica ed elettrica dell'impresa Loccioni, un campus di laboratori composto da edifici ad alta prestazione energetica alimentati in parte da energia rinnovabile prodotta sul posto. La sfida del miglioramento continuo dell'uso dell'energia ha indotto l'impresa a sviluppare una smart grid elettrica per il collegamento di tutti i laboratori del campus e una microgrid termica per la gestione ottimale del calore prodotto da un sistema di cogenerazione costituito da un pirogassificatore alimentato a pellet. Nel lavoro sono discussi i risultati preliminari relativi ai primi mesi di funzionamento del sistema di cogenerazione a biomasse, evidenziandone i benefici energetici e le criticità affrontate durante la messa a punto dell'innovativo sistema di generazione. L'obiettivo principale del presente lavoro è quello di porre le basi per lo sviluppo di un sistema di gestione dell'energia che regoli, in base ai dati di produzione e consumo, i flussi energetici tra i vari edifici. Lo sviluppo della smart grid garantirà non solo benefici tangibili in termini di risparmio energetico ed economico ma anche un aumento della resilienza dell'intero sistema edificio/impianto.

Keywords: Smart grid; Cogenerazione; Gassificazione; Pellet; Biomasse; Teleriscaldamento.

1. Introduzione

Per contrastare gli effetti sul clima dovuti ai gas serra, l'Unione Europea si è impegnata a ridurre le emissioni di anidride carbonica nel 2050 del 80% rispetto ai valori del 1990. Per raggiungere questo ambizioso obiettivo è necessario un passaggio al consumo di energia prodotta localmente da fonti rinnovabili, specialmente in relazione ai consumi degli edifici civili e industriali, che rappresentano approssimativamente il 40% della richiesta energetica nel mondo [1, 2]. Tale obiettivo può essere perseguito attraverso le microgrid, costituite da insiemi semi-automatici di tecnologie di generazione di energia, sistemi di accumulo e utenze che possono operare autonomamente o in mutua interconnessione. I sistemi di generazione sono tipicamente rappresentati da impianti alimentati da fonti rinnovabili. Le microgrid sono generalmente progettate per soddisfare i carichi elettrici e termici di piccole comunità o gruppi di edifici nella maniera più efficiente possibile, grazie ad un capillare monitoraggio e al controllo operato in tempo reale attraverso sistemi gerarchici che permettono sia una gestione centralizzata, sia una gestione delle singole unità. Data la grande variabilità dei parametri che possono entrare in gioco, la configurazione delle microgrid e la scelta delle logiche di funzionamento che possano ottimizzarne i benefici energetici ed economici rappresenta una sfida tecnologica di rilevante importanza [3-6].

In particolare, la smart grid analizzata nel presente lavoro, ubicata nel polo produttivo di Angeli di Rosora (AN) dell'impresa Loccioni, è alimentata anche grazie ad un sistema di cogenerazione installato nel 2019 che realizza la generazione combinata di energia termica ed elettrica, permettendo di unire i vantaggi della gestione intelligente della microgrid e i benefici derivanti dalla cogenerazione a biomasse, i cui miglioramenti tecnologici degli ultimi anni ne hanno reso possibile l'utilizzo per applicazioni di piccola taglia [7]. Tra le numerose tecnologie per la conversione termochimica, la gassificazione rappresenta uno dei processi più interessanti per la sua capacità di convertire biomassa in calore ed elettricità con alta efficienza [8].

2. Caso studio

2.1. Edifici e impianti

Il Campus Loccioni (Figura 1) è situato nella località Angeli di Rosora (AN) ed è costituito da sei edifici, connessi da una smart grid elettrica che permette di gestire con migliore efficienza i consumi e la produzione ottenuta attraverso gli impianti da fonti rinnovabili.

Il Campus è progettato per essere alimentato dalla sola energia elettrica, infatti dal 2019 il consumo di gas naturale è stato azzerato e tutte le utilities, comprese quelle termiche di condizionamento sono alimentate da energia elettrica. Gli edifici sono connessi anche da una smart grid termica che permette di gestire il calore in uscita dal cogeneratore di recente installazione.

Il primo edificio costruito nel polo di Rosora, nel 1984, è L2. È costituito da due corpi di fabbrica distinti che occupano una superficie totale di 1520 m² ed ospita i team di sviluppo dell'impresa: la governance, la comunicazione, la gestione e formazione delle persone e delle reti. A partire dal 2005 è stato sottoposto ad interventi di riqualificazione energetica sia impiantistica (sostituendo la centrale termica a metano con pompe di calore reversibili acqua-acqua alimentate con acqua di falda e

implementando il sistema di building automation per un uso più razionale dell'energia) che edilizia (con infissi a taglio termico ad alte prestazioni corredati di sistemi di schermatura per il controllo degli apporti solari e dell'abbagliamento). Il riscaldamento invernale e il raffrescamento estivo è effettuato tramite fan coil.

Figura 1. Campus Loccioni



Tra il 1989 e il 1994 viene realizzato L3, un edificio composto da tre ampliamenti (superficie totale 4120 m²) con un benchmark distributivo che si rifà al chiostro benedettino: uffici open space a due piani che si affacciano nella corte del laboratorio. Presenta la stessa tipologia costruttiva di L2 ed è stato sottoposto ad analoghi interventi di riqualificazione. Le UTA, collocate sul tetto, distribuiscono l'aria attraverso fan coil (negli uffici) e terminali a tutt'aria (nella zona di produzione). L'illuminazione è garantita, oltre che dalle ampie vetrate e dai tubi solari installati sulle coperture, come in L3, da lampade a LED dimmerabili.

L5, inizialmente denominato Kite Lab, nasce nel 2015 come ampliamento del laboratorio L3 adiacente e viene realizzato in conformità all'esistente, mantenendo gli allineamenti e la tipologia costruttiva. Il nuovo laboratorio, di dimensioni 45,70 x 23,10 m, si presenta come un volume unitario all'interno del quale si distingue uno spazio produttivo a tutta altezza caratterizzata da copertura a shed e una parte destinata a uffici e servizi articolata su due livelli con copertura piana. La parte produttiva ospita sei sale test e due laboratori capaci di operare in atmosfera controllata e potenzialmente esplosiva idoneamente dimensionate e realizzate in conformità alla direttiva ATEX. In copertura e in facciata sud-est sono state installate due sezioni di impianto fotovoltaico connesse alla grid elettrica.

Nel 2010, dalla ristrutturazione di un complesso rurale esistente nasce la Leaf Farm, un edificio con superficie totale di 150 m² che ospita delle sale riunioni ed un open space adibito ad ufficio.

Sulla riva opposta del fiume Esino è stato realizzato nel 2013 L4 (Figura 2). L'edificio ha una superficie di 6000 m² ed è certificato in classe A+ grazie all'implementazione delle più moderne tecnologie, rendendo così ridotti al minimo i consumi energetici necessari a soddisfare le richieste interne di climatizzazione, ventilazione ed illuminazione permettendo di ottenere un risparmio energetico ed economico superiore al 70% rispetto a edifici della stessa tipologia (Figura 2).

L'involucro è altamente isolante, con valori di trasmittanza di $0,226 \text{ W/m}^2\text{K}$ per le pareti verticali e di $1,793 \div 3,194 \text{ W/m}^2\text{K}$ per le pareti vetrate, separato dal terreno attraverso un vespaio isolante dell'altezza di 1,9 m per garantire la massima prestazione rispetto agli scambi termici con il terreno. La produzione di energia rinnovabile garantita dal sistema fotovoltaico da 236,5 kWp installato sul tetto e gli avanzati sistemi di monitoraggio e controllo dei parametri interni (temperatura e illuminazione) rendono il Leaf Lab un Nearly-Zero Energy Building date le sue elevate performance energetiche [9]. La stessa attenzione riservata ai consumi è stata garantita anche al benessere degli occupanti, sfruttando quando possibile la ventilazione e l'illuminazione naturale: un sistema di gestione automatizzato basato su dei sensori di illuminamento posizionati sul tetto controlla il movimento e l'angolo delle schermature solari a copertura delle ampie superfici vetrate permettendo di garantire il comfort visivo minimizzando i consumi energetici per l'illuminazione artificiale ed evitando fenomeni di abbagliamento, mentre dei sensori di temperatura interni ed esterni regolano i ricambi con aria esterna. Per sfruttare la vicinanza con il fiume Esino, il sistema HVAC installato si basa su tre pompe di calore elettriche reversibili acqua-acqua alimentate con acqua di falda, la cui temperatura permette di aumentare l'efficienza rispetto al funzionamento con aria esterna. I terminali d'emissione sono stati scelti in base alla destinazione d'uso: il laboratorio è dotato di sistemi a tutt'aria a canale microforato che sfruttano la tecnologia della "pulsione" dell'aria, ulteriormente sviluppata per la specifica applicazione mediante l'adozione di soluzioni brevettate, mentre negli uffici sono invece presenti unità a trave fredda caratterizzate da temperature di alimentazione, sia in fase invernale che estiva, molto vicine alla temperatura di comfort desiderata in ambiente [10]. Per una gestione ancora più efficiente del sistema di condizionamento è stata realizzata una vasca in cemento armato coibentata per l'accumulo termico con una capacità di circa 450 m^3 . Tramite l'utilizzo della vasca è possibile immagazzinare sia l'energia termica prodotta dal cogeneratore sia l'energia termico/frigorifera prodotta dalle pompe di calore a costo zero, durante le ore di funzionamento degli impianti fotovoltaici nei momenti di sovrapproduzione energetica, come ad esempio nei fine settimana; questo consente oltretutto di abbattere i picchi di prelievo durante le ore di massimo consumo.

Figura 2. L6 (in alto a sinistra), L4 (in basso a destra) e impianto di cogenerazione (al centro)



Dato il grande successo, anche in termini economici, dell'esperimento L4, nel 2018 è stato realizzato un nuovo edificio denominato L6 a pochi metri di distanza, progettato per svolgere funzioni analoghe. Costruito utilizzando le stesse tecnologie e gli stessi materiali, presenta simili valori di trasmittanza e migliori performance energetiche, raggiungendo la classe di certificazione "A4 NZEB". Anche in questo caso il sistema di condizionamento si basa su tre pompe di calore acqua-acqua alimentate con acqua di falda, con una differenza rispetto al Leaf Lab nei terminali, costituiti da un sistema a soffitto radiante che sostituisce la trave fredda. Non è presente in questo caso la vasca di accumulo termico, sono presenti però delle batterie per lo storage elettrico con una capacità totale di 500 kWh, che vanno a sommarsi ai 224 kWh di accumulo già presenti nei pressi della Leaf Farm.

Oltre gli edifici e gli impianti sopracitati sono presenti anche altri elementi di generazione elettrica da fonti rinnovabili. Adiacenti alla Leaf Farm si trovano infatti un impianto fotovoltaico, composto da pannelli a terra con una potenza totale di 80,5 kWp e due gruppi ad inseguimento solare a doppio asse con una potenza complessiva di 36 kWp denominati Solar Mover. Lungo il fiume Esino è stata poi installata una centrale micro-idroelettrica ad acqua fluente, costituita da una coclea in cui viene convogliata attraverso una briglia artificiale una parte della portata del fiume Esino, con una potenza di 48 kWp, denominata Leaf Water 4.

Tutti gli edifici e gli impianti (Tabella 1) del Campus Loccioni sono quindi collegati all'unico POD in media tensione e interconnessi tra di loro. In questo modo, l'energia prodotta dagli impianti viene immessa in rete solo se non ci sono utenze in grado di utilizzarla e le batterie (con una capacità totale di 724 kWh) risultano completamente cariche. Analogamente, prima di prelevare energia dalla rete nelle ore di insufficiente produzione, viene utilizzata quella immagazzinata negli storage elettrici.

Questa gestione permette di limitare al massimo i prelievi, garantendo l'elevata prestazione in termini di autoconsumo di energia rinnovabile prodotta (87% nel 2019) e fa sì che gli edifici del Campus siano autosufficienti per circa il 35% (2019).

La grid è inoltre impiegata per alimentare le postazioni di ricarica delle auto elettriche che fanno parte della flotta aziendale.

Tabella 1. Elenco degli impianti di generazione elettrica del Campus Loccioni

Impianti in Grid	Tipologia	Potenza [kW]	Entrata in servizio	Ubicazione
Leaf Roof Angeli	Fotovoltaico	148,3	2010	L2 e L3
Leaf Water 4	Idroelettrico	45,0	2013	Fiume Esino
Leaf Lab Roof	Fotovoltaico	235,5	2014	L4
Kite Lab	Fotovoltaico	37,5	2015	L5
Solar Mover 1	Fotovoltaico	18,0	2015	Leaf Farm
Kite Lab Verticale	Fotovoltaico	10,7	2017	L5
Solar Mover 2	Fotovoltaico	18,2	2019	Leaf Farm
Impianto a Terra	Fotovoltaico	80,5	2019	Leaf Farm
Leaf Roof L6	Fotovoltaico	207,9	2019	L6
Pirogassificatore	Cogeneratore	50,0	2019	Tra L4 e L6
Totale		851,6		

2.2. Grid termica e vasca di accumulo

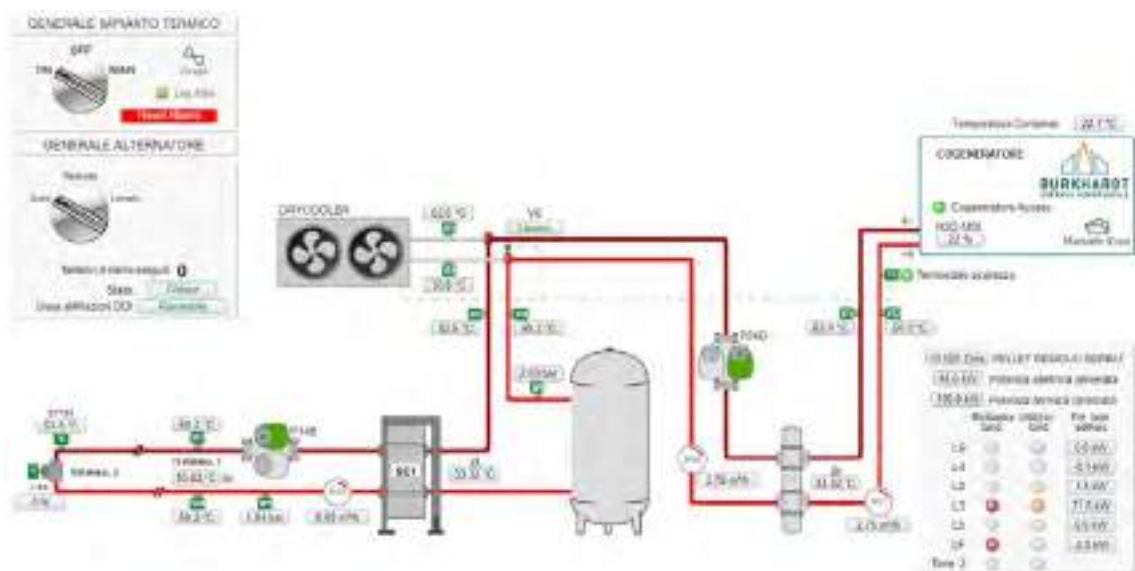
La produzione discontinua degli impianti da fonti rinnovabili rende impossibile sincronizzare la disponibilità con i consumi. Per far fronte a questa problematica, gli edifici del Campus sono collegati attraverso una smart grid termica. Questa grid collega l'impianto di cogenerazione con le centrali termiche degli edifici, riuscendo così a distribuire l'energia termica prodotta dall'impianto ai vari edifici. Inoltre, per massimizzare la quota di energia rinnovabile utilizzata, è stata realizzata, nei pressi di L4, una vasca di accumulo termico. La vasca permette di immagazzinare l'energia termica prodotta durante la notte e i giorni festivi dal cogeneratore e l'energia termica o frigorifera prodotta dalle pompe di calore quando si ha una produzione di energia elettrica superiore alla richiesta. La vasca, realizzata in cemento armato, ha dimensioni 12,3 x 11,0 x 3,4 m per un volume di 460 m³, è coibentata con uno strato di 16 cm di XPS (conducibilità termica pari a 0,032 W/mK) ed è posizionata sotto al livello del terreno per ridurre al minimo le dispersioni di calore [1].

Le tubazioni della grid (Figura 3) si estendono per oltre 2 km, hanno un diametro interno di 2" e un isolamento realizzato con materiale elastomerico estruso di spessore 6" con conducibilità inferiore ai 0,040 W/mK.

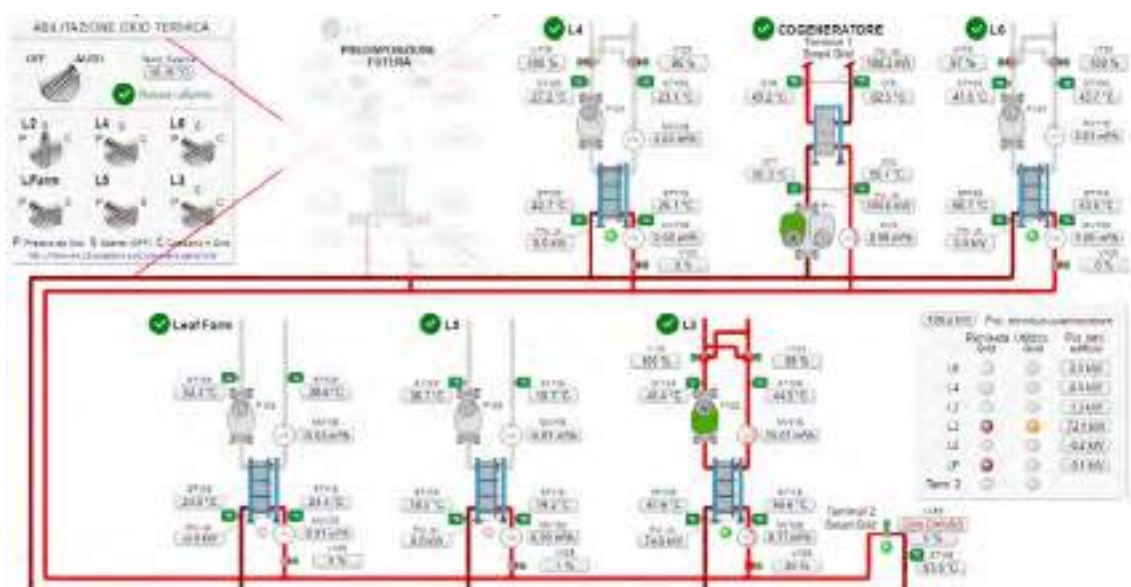
Figura 3. Planimetria generale della smart grid termica



Il cuore della grid termica è "terminal 1" che si trova tra gli edifici L4 e L6. Nel terminal 1 si trovano l'impianto di cogenerazione e nel vano interrato sotto di esso il locale tecnico della grid termica (Figura 4). L'acqua in uscita dal cogeneratore alla temperatura di 85°C, passando nello scambiatore "SC1", cede la sua energia termica alla grid. SC1 ha una potenza di 110 kW come anche i due drycooler che entrano in funzione quando la grid non è attiva ed è necessario smaltire il calore prodotto dall'unità di cogenerazione. La pompa gemellare principale della grid (P1A e P1B) ha una portata di 9,5 m³/h e una prevalenza di 600kPa. La pompa è dotata di un inverter che regola la potenza assorbita in base alla portata necessaria alla grid, variabile a seconda della distanza dell'edificio da alimentare. Quando la grid alimenta l'edificio più vicino l'assorbimento è di circa 0,8 kW mentre quando è necessario riscaldare il punto più sfavorito della grid la pompa assorbe 7,0 kW.

Figura 4. Smart Grid – Locale tecnico “terminal 1” (Building Management System - Loccioni)

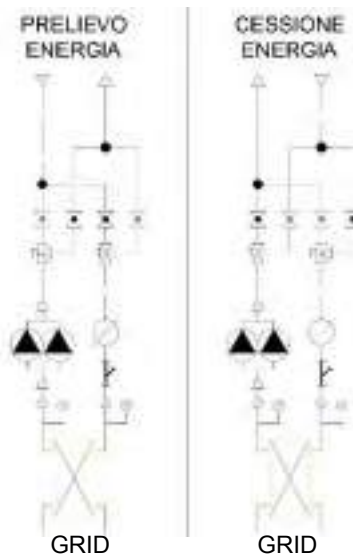
Nella grid l'energia viene distribuita secondo una logica gerarchica, inizialmente viene infatti soddisfatta la richiesta termica di L6 e in seguito quella di L4 (Figura. 5). Questi sono i due edifici più prossimi al cogeneratore, quindi dove l'energia termica può essere fornita con la massima efficienza riducendo al minimo le dispersioni.

Figura 5. Smart Grid – Rete di teleriscaldamento (Building Management System - Loccioni)

Quando le richieste di questi due edifici sono nulle la grid inizia ad alimentare gli edifici oltre il fiume (nell'ordine L3, L5, Farm), seguendo sempre la logica della maggior vicinanza e quindi minor dispersione. Quando la domanda degli edifici è nulla l'energia prodotta dal cogeneratore, passando sempre per lo scambiatore di L4, va ad alimentare la vasca di accumulo. Gli scambiatori degli edifici sono stati dimensionati in base ai carichi termici richiesti da questi ultimi e alla potenza del cogeneratore, quelli di L6, L4 ed L3 hanno una potenza pari a 110 kW mentre quelli della farm e di L5 sono da 50 kW. La grid è stata inoltre pensata per aumentare la resilienza dell'intero sistema, infatti se

un edificio dovesse presentare dei malfunzionamenti dell'impianto di condizionamento L6, L4 e L3 potrebbero andargli in soccorso cedendo calore alla grid secondo la modalità illustrata in Figura 6. Questi tre edifici sono quindi in grado di prelevare o cedere energia termica dalla grid per dare supporto e contributo agli altri edifici.

Figura 6. Modalità di scambio termico di L6, L4 ed L3



2.3. Cogeneratore a biomassa

La cogenerazione è realizzata tramite un sistema composto da un pirogassificatore, modello Burkhardt V4.50 [11], la cui potenza termica è pari a 25 kW_t, alimentato a pellet, e da un'unità cogenerativa Smartblock 50T avente potenza termica ed elettrica pari a 85 kW_t e 50 kW_e. Il sistema nel suo complesso garantisce quindi una produzione costante di 50 kWh_e e 110 kWh_t. A pieno regime il consumo di pellet è pari a 0,8 kg/kW_e [12]. L'impianto, in funzione dal 31 ottobre 2019, è stato collocato tra i gli edifici L4 e L6 all'interno di un container di acciaio di dimensioni 8,50 × 3,00 × 3,4 m completamente insonorizzato e isolato termicamente (Figura 7). L'apparato risulta direttamente connesso sia alla smart grid elettrica sia a quella termica.

La biomassa viene stoccata all'interno di un container, adiacente al modulo del cogeneratore, delle dimensioni di 2,8 × 3,5 × 10 m con un coefficiente di riempimento, dovuto alla presenza delle coclee e all'inclinazione del fondo, di 0,75. La capacità massima di stoccaggio risulta quindi di 40 tonnellate. Il deposito inoltre è alloggiato su 8 diverse celle di carico che monitorano il suo peso e quindi la biomassa stoccata all'interno. Sulla porzione superiore sono presenti due aperture che permettono, attraverso un sistema di pompaggio, di caricare il pellet tramite due tubazioni che scaricano la biomassa all'inizio e a metà del container, per ottenere una distribuzione il più omogenea possibile. Il pompaggio avviene alla pressione minima di 0,4 bar al fine di ridurre al minimo le tensioni e gli urti che altrimenti provocherebbero un forte peggioramento dei parametri meccanici della biomassa. Due coclee percorrono longitudinalmente la base del container e, confluendo in un'unica tubazione, trasportano la biomassa al reattore. Prima dell'ingresso del pellet nell'impianto di cogenerazione è presente un sistema di vagliatura necessario alla rimozione delle polveri prodotte nelle fasi di trasporto e di carico.

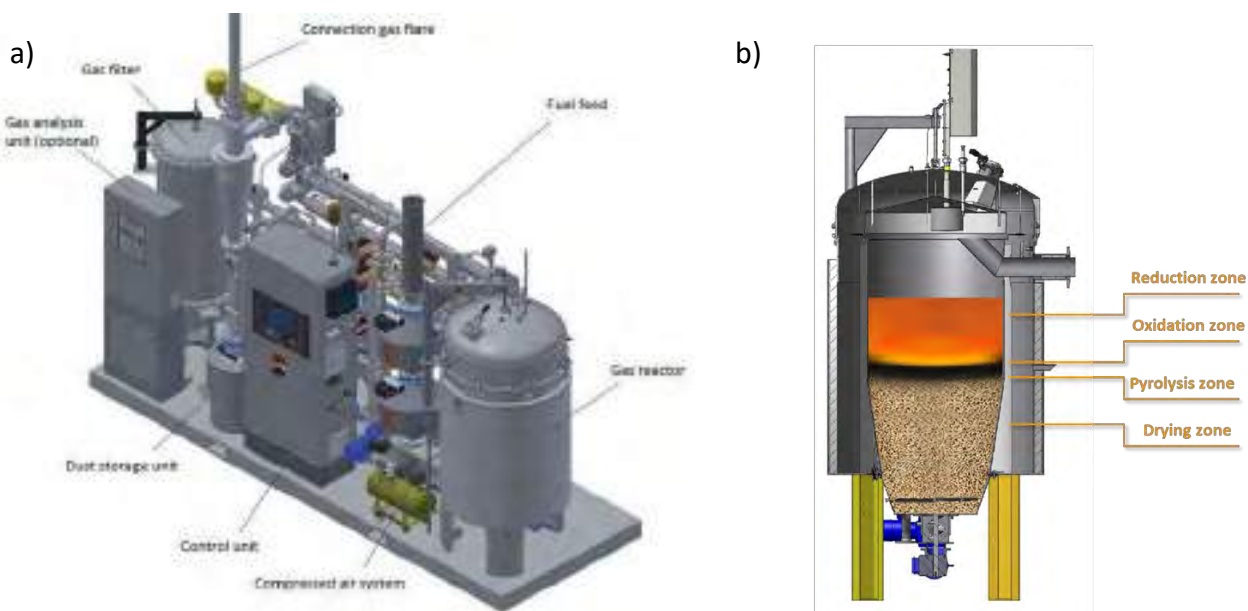
Il reattore è realizzato in acciaio, è internamente schermato con materiale ceramico refrattario ed è coibentato con un cappotto.

Al suo interno la gassificazione avviene in corrente continua ascendente sfruttando la tecnologia della gassificazione in equicorrente: il combustibile e l'aria comburente, entranti entrambi dal basso, vengono dosati in maniera tale che il pellet stesso fluidifichi in alcune aree così da non essere trascinato via (Figura 8).

Figura 7. Impianto di cogenerazione



Figura 8. Sistema di pirogassificazione (a) e reattore (b)



Sono presenti all'interno del reattore 10 sensori, posizionati a diverse altezze, che monitorano costantemente le temperature delle varie fasi del processo. Il syngas prodotto dal processo di gassificazione, avente una temperatura di circa 800°C, viene estratto dall'alto e fatto passare attraverso una serie di scambiatori di calore, permettendo in questa fase il recupero di circa 25 kW di potenza termica, e riducendone così la temperatura fino a 125°C. Successivamente, prima dell'ingresso al

motore, il gas viene pulito mediante l'utilizzo di un filtro a maniche capaci di resistere alle alte temperature, la cui pulizia viene effettuata tramite un sistema meccanico a compressione che entra in funzione ogni volta che la differenza di pressione tra syngas entrante ed uscente raggiunge il valore di break point. Una volta depurato, il biogas entra all'interno dell'unità cogenerativa Smartblock 50T.

L'unità motrice e il generatore sono direttamente collegati e posti su di un supporto flessibile al fine di smorzare le vibrazioni. Le componenti principali (motore, generatore, unità di alimentazione dell'aria e scambiatori di calore per i gas di scarico) sono completamente integrate nel modulo. Le componenti soggette a forti stress termici presentano un rivestimento protettivo. A monte della canna fumaria dei gas di scarico troviamo un silenziatore per ridurre la pressione sonora, realizzato in acciaio inossidabile V4A, progettato per essere installato sul pavimento senza alcun supporto aggiuntivo. Una copertura fonoassorbente appositamente sviluppata riduce in modo affidabile le emissioni sonore del CHP. Tale copertura, inoltre, può essere facilmente smontata per permettere le varie operazioni di manutenzione.

Installato separatamente, invece, troviamo l'armadio elettrico e il pannello di controllo accessibile in loco e da remoto: un display touchscreen permette di monitorare e modificare i parametri operativi dell'impianto secondo necessità.

3. Metodologia

3.1. Raccolta dati (myLeaf)

Data la grande attenzione che l'impresa ripone verso la sostenibilità energetica e il monitoraggio dei consumi al fine di ottimizzarne la gestione, negli spazi del Campus Loccioni sono presenti numerosi sensori di misurazione. La capillare raccolta dei dati risulta di fondamentale importanza per l'analisi delle attività svolte e delle migliorie possibili, e rende inoltre possibili interventi di automazione di molti processi di controllo dei parametri ambientali e produttivi. Il campionamento avviene generalmente con una frequenza di 15 minuti, e tutti i dati immagazzinati sono gestiti all'interno di un database dell'impresa chiamato "myLeaf" (Figura 9).

Figura 9. Schermata di una pagina del database myLeaf



La possibilità di accedere ai dati registrati all'interno di myLeaf è stata determinante per lo sviluppo del presente lavoro, in quanto le informazioni estremamente dettagliate e complete contenute nel database interno hanno permesso di analizzare molti aspetti di consumo che sarebbe stato tecnicamente impossibile monitorare attraverso delle campagne sperimentali organizzate durante il periodo di studio.

3.2 Analisi del pellet

Il pellet utilizzato per alimentare il sistema è composto per circa il 70% da abete ed è certificato EN Plus A1. Un campione di pellet (carico di 30 tonnellate effettuato il 18 febbraio) è stato sottoposto ad analisi atte a studiarne le proprietà fisico-chimiche ed energetiche. Le prove, effettuate presso il Centro Ricerca Biomasse dell'Università di Perugia, hanno permesso di valutare le seguenti caratteristiche:

- durabilità meccanica;
- potere calorifico superiore.

In futuro è prevista un'ulteriore sessione di indagine al fine di stimare:

- contenuto di C, H e N;
- contenuto di sostanze volatili, umidità e ceneri.

3.2.1. Durabilità meccanica

Per la valutazione della durabilità meccanica i campioni tal quali sono stati sottoposti ad uno scuotimento meccanico per un tempo totale di 60 secondi all'interno di una camera mantenuta alla pressione di 70 mbar, attraverso l'utilizzo del lignotester della New Holmen Tester Tekpro. Il test è stato ripetuto 4 volte e la durabilità, in accordo con la norma EN 15210, è stata calcolata per ogni campione con la seguente formula:

$$D_u = \left(\frac{m_A}{m_E} \right) * 100$$

Dove:

m_A = peso misurato post-scuotimento [g]

m_E = peso misurato pre-scuotimento [g]

Per il calcolo sono state considerate le prime due cifre decimali e il risultato è stato approssimato alla prima cifra. I valori ottenuti sono stati successivamente mediati e il valore finale è risultato essere pari a 99,1 %.

3.2.2. Potere Calorifico

In accordo con la norma EN 18125 la prova è stata effettuata attraverso l'utilizzo del calorimetro LECO AC-350. Il potere calorifico superiore è stato calcolato misurando il calore sviluppatosi dalla combustione del campione, avvenuta in ambiente controllato, Bomba di Mahler, e trasmesso all'acqua

del vaso calorimetrico in cui la bomba stessa è immersa. La temperatura è valutata tramite un termometro elettrico, avente risoluzione pari a 0,0001°C. Il microprocessore registra la temperatura di pre-fire e durante la fase di post-fire misura la differenza di temperatura dell'acqua ogni 6 secondi. Le fasi di inizializzazione e di processo hanno durata variabile a seconda della casistica. Inserendo il peso del campione la macchina restituisce il PCS in cal/g. Il PCS, ottenuto come media delle 4 prove, è risultato essere pari a 18.647,9 kJ/kg.

4. Risultati e discussione

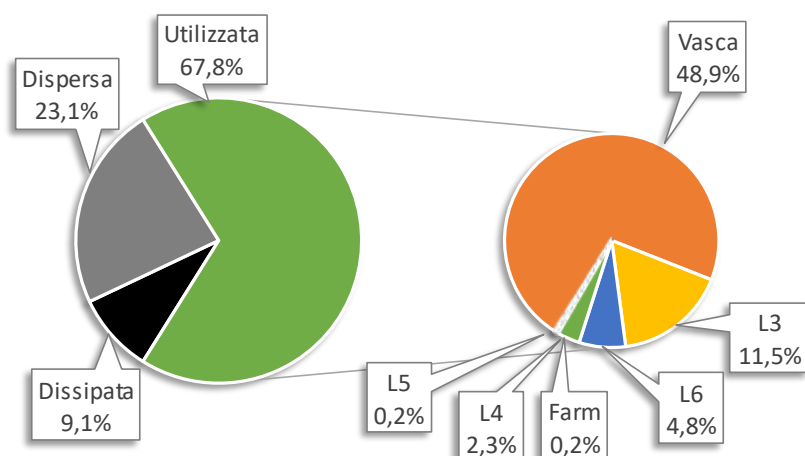
4.1 Analisi del funzionamento

Il sistema di cogenerazione è entrato in funzione il 31 ottobre 2019. La prima accensione è stata effettuata con il supporto di tecnici Burkhardt. Nei due mesi successivi è stato necessario tarare tutti i parametri dell'impianto e contestualmente anche la grid. Queste operazioni di taratura sono state essenziali per capire anche tutte le peculiarità che un impianto di questa taglia ha rispetto a impianti più grandi, ampiamente studiati in letteratura e diffusi in nord Italia e in Germania. Durante questi primi due mesi sono stati effettuati due diversi carichi di pellet da parte di due diversi fornitori e contestualmente si sono avuti dei problemi di funzionamento, sia lato pirogassificatore sia lato motore; le cause sono molteplici e non sono sicuramente da ascrivere solamente alla qualità del pellet ma anche alla fisiologica delicatezza del sistema. Poco prima del periodo natalizio l'intero sistema è stato spento, vista la minore richiesta energetica dell'impresa durante le festività. Durante questo periodo di fermo è stato predisposto l'intero sistema di monitoraggio e di acquisizione di tutti i parametri più significativi dell'impianto e della grid.

Il 14 gennaio 2020 il sistema di cogenerazione è stato riavviato. Nel seguito sono riportati i dati sul suo funzionamento (14 gennaio / 29 febbraio) (Tabelle 2 e 3) (Figure 10 e 11) estratti dal software Loccioni myLeaf ed elaborati per il seguente lavoro. Viene fatto presente che il 17 febbraio il sistema ha subito un importante reset. L'impresa ha deciso di svuotare completamente il poco pellet rimasto nel container di stoccaggio così da poterne effettuare la pulizia prima del rifornimento avvenuto il 18 febbraio. In quei giorni sono state inoltre eseguite importanti e significative manutenzioni dell'impianto di cogenerazione (sostituzione guarnizioni usurate e pulizia dei filtri a maniche) e dell'unità cogenerativa (cambio olio e sostituzione candele).

Tabella 2. Consumi e produzioni dell'impianto di cogenerazione (14 gennaio – 29 febbraio)

	Gennaio	Febbraio	Totale
Consumo pellet	14.845 kg	22.980 kg	37.825 kg
Produzione Elettrica	17.235 kWhe	26.175 kWhe	43.410 kWhe
Produzione Termica	40.434 kWht	60.962 kWht	101.396 kWht

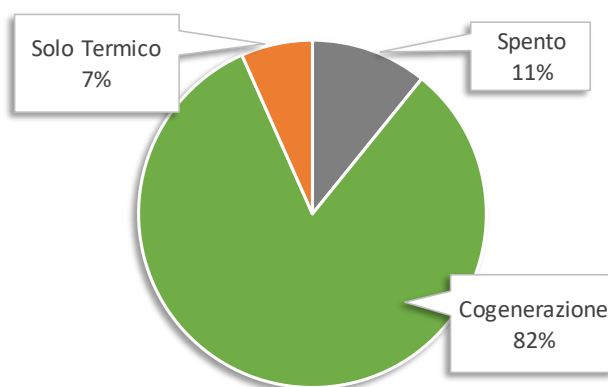
Figura 10. Energia termica prodotta e utilizzata (14 gennaio – 29 febbraio)

Prodotta = Utilizzata dagli edifici + Dispersa in rete + Dissipata nei dry cooler

Utilizzata = Vasca di accumulo termico + L3 + L6 + L4 + Farm + L5

Tabella 3. Ore di produzione

	14/01 – 31/01	01/02 – 29/02	Totale
Ore totali periodo considerato	432	696	1128
Ore produzione Elettrica (% su ore totali)	387 (90%)	544 (78%)	931 (82%)
Ore produzione Termica (% su ore totali)	418 (97%)	588 (84%)	1006 (89%)
Ore di sola prod. Termica (% su tot ore prod. termica)	31 (7%)	44 (7%)	75 (7%)

Figura 11. Funzionamento dell'impianto di cogenerazione (14 gennaio – 29 febbraio)

Dall'analisi preliminare del funzionamento emerge come la vasca di accumulo termico venga sfruttata appieno dal sistema durante le notti e i giorni festivi per accumulare il calore prodotto, per poi restituirlo nei giorni lavorativi all'edificio a cui è collegata, cioè L4. Il secondo dato che emerge è

quello relativo alle energie disperse e dissipate. L'energia dispersa è fisiologica della grid ed è causata in particolar modo dal trasporto di energia in L3. Durante questo percorso infatti dei 110 kW_t prodotti a causa delle perdite nei vari scambiatori e circolatori, nei pozzetti e nella grid in generale, solo poco più di 70 kW arrivano allo scambiatore, con quindi una perdita del 60-65%. Quando invece la grid alimenta L6 o L4 le perdite sono dell'ordine del 5%. L'energia dissipata è invece quella che viene appunto dissipata nei drycooler quando si ha necessità di smaltire il calore in eccesso prodotto dall'impianto. La logica che disconnette l'impianto dalla grid e lo collega ai drycooler è ancora in fase di ottimizzazione. Al momento ogni qual volta il motore si arresta a causa di manutenzioni o malfunzionamenti, e il pirogassificatore continua a lavorare (è accaduto il 7% delle ore di accensione) tutta l'energia viene dissipata nel sistema di raffreddamento ad aria. Ad oggi inoltre ogni qual volta gli edifici non richiedono energia e la vasca di accumulo termico sta fornendo energia a L4, e non può riceverne dalla grid, l'energia termica prodotta viene dissipata.

4.2. Impatto della cogenerazione

L'impatto che ha avuto l'utilizzo della grid termica, alimentata dall'impianto di cogenerazione, è stata valutato confrontando due giorni del 2019, quando ancora la grid non era stata completata, e due del 2020 dove sia la grid che il cogeneratore erano in servizio. Nel dettaglio sono stati analizzati gli assorbimenti elettrici delle pompe di calore di ogni edificio e le relative produzioni termiche.

4.2.1. Scelta dei giorni

Sono stati scelti inizialmente il 13 e 14 febbraio 2020, due giorni nei quali l'impianto di cogenerazione ha prodotto in continuo 50 kWh_e e i 110 kWh_t. Per il 2019 sono stati invece scelti il 28 febbraio e il 01 marzo. La scelta di questi due giorni è basata su due fattori principali: come i due giorni del 2020 questi sono un giovedì e un venerdì e soprattutto presentano un andamento simile delle temperature (Figura).

Figura 12. Confronto dell'andamento della temperatura esterna nei due periodi di studio



4.2.2. Analisi dei consumi

L'analisi dei consumi è stata valutata per gli edifici di più recente costruzione: L4, L5 ed L6. Va aggiunto che mentre per L4 ed L6 erano disponibili sia i dati relativi agli assorbimenti elettrici che quelli della produzione termica, per L5 vengono storicizzati solo quelli relativi alla produzione termica. Gli assorbimenti elettrici di queste ultime sono stati quindi stimati ipotizzando un valore del COP (coefficient of performace) pari a 3,2. Vengono di seguito riportate le produzioni di energia termica delle pompe di calore utilizzate negli impianti di condizionamento dei vari edifici e i relativi assorbimenti elettrici (Tabella 4 e Tabella 5).

Tabella 2. Dati energetici delle pompe di calore (2019 – 2020)

28 febbraio - 01 Marzo 2019		En. Termica [kWh]		En. Elettrica [kWh]		COP
L4	PDC1	569,6	1121,0	90,0	371,8	3,0
	PDC2-3	551,4		281,8		
L5	PDC1	1851,4	2056,5	578,6*	642,7	3,2*
	PDC2	0,0		0,0		
	PDC3	205,1		64,1*		
L6	PDC1	747,8	1382,3	233,7	432,0	3,2
	PDC2-3	634,5		198,3		

13 febbraio – 14 febbraio 2020		En. Termica [kWh]		En. Elettrica [kWh]		COP
L4	PDC1	0,0	0,0	0,0	0,0	/
	PDC2-3	0,0		0,0		
L5	PDC1	846,0	1436,7	264,4*	449,7	3,2*
	PDC2	445,2		139,1		
	PDC3	145,5		45,5*		
L6	PDC1	422,0	537,6	111,0	169,0	3,2
	PDC2-3	115,6		58,0		

(*): assorbimenti elettrici ipotizzati assumendo COP = 3,2

Tabella 3. Confronto dei dati energetici delle pompe di calore (2019 – 2020)

Edifici	En. Termica [kWh]				En. Elettrica [kWh]			
	28 feb / 01 mar 2019	13 feb / 14 feb 2020	Δ [kWh]	Δ %	28 feb / 01 mar 2019	13 feb / 14 feb 2020	Δ [kWh]	Δ %
L4	1.121,0	0,0	1.121,0	-	371,8	0,0	371,8	-
L5	2.056,5	1.436,7	619,8	- 69,9	642,7	449,0	193,7	- 69,9
L6	1.382,3	537,6	844,7	- 38,9	432,0	169,0	263,0	- 39,1
Totale	4.559,8	1.974,3	2.585,5	- 43,3	1446,5	618,0	828,5	- 42,7

4.2.3 Discussione dei risultati

In merito ai risultati ottenuti relativamente alla produzione e all'assorbimento delle pompe di calore dei vari edifici nei due periodi è possibile notare come il risparmio ottenuto grazie alla grid termica alimentata dal cogeneratore e, in particolare, dalla vasca risulti notevole. Dai risultati è evidente infatti come il sistema, nei due giorni considerati, abbia interamente coperto il fabbisogno termico di L4 evitando l'accensione delle pompe di calore dell'edificio.

Questo dato conferma sia le performance del sistema di accumulo, sia l'affidabilità in termini di produzione dei sistemi alimentati a biomasse, conseguenza della loro indipendenza dalle condizioni climatiche esterne.

Dal punto di vista economico, la possibilità di produrre in maniera continua nelle 24 ore energia elettrica e termica massimizzandone lo sfruttamento si traduce in un doppio risparmio. Infatti, oltre al risparmio derivante dall'utilizzo di energia elettrica autoprodotta che fornisce un carico di base costante per tutto il Campus, attraverso i sistemi di storage ricaricati direttamente dal cogeneratore durante la notte, possono essere abbattuti i picchi di assorbimento di potenza dalla rete nazionale che incidono sul costo in bolletta dell'energia acquistata.

Dal punto di vista termico, un dato su cui va posta particolare attenzione è quello relativo all'energia dispersa, che dai calcoli effettuati risulta incidere per circa il 23% del totale dell'energia prodotta nella grid e del 25% su quella effettivamente immessa nella rete. Tale valore è comunque in linea con le dispersioni fisiologiche dovute alla lunghezza dell'anello di distribuzione e alla presenza di alcuni punti nel percorso in cui le dispersioni risultano maggiormente elevate, come nei pozzetti di ispezione o l'attraversamento fuori terra sotto il ponte pedonale che attraversa il fiume Esino.

5. Conclusioni e sviluppi futuri

L'inserimento dell'impianto di cogenerazione in una smart grid già strutturata e performante ha comportato degli evidenti vantaggi. L'utilizzo combinato di cogeneratore, pompe di calore e vasca di accumulo permette di abbattere i picchi di carico ottenendo un consistente risparmio economico. In particolare, l'utilizzo della biomassa permette di avere una produzione costante di 50 kW elettrici, indipendentemente dalle condizioni esterne, andando così a sopperire ad eventuali e temporanee mancanze di produzione degli impianti fotovoltaici e idroelettrici.

Tuttavia, specialmente in questa prima fase di utilizzo, è stato possibile riscontrare alcune problematiche dovute all'avviamento dell'impianto e alla messa a punto della tecnologia innovativa a servizio dell'impresa. Innanzitutto, il pirogassificatore necessita per l'alimentazione di una biomassa con caratteristiche particolarmente stringenti, a differenza ad esempio di altri macchinari alimentati a cippato. Per questo motivo, nella prima fase di funzionamento, l'impianto CHP ha mostrato una discontinuità nella produzione elettrica dovuta ad un funzionamento intermittente; si sono infatti verificati numerosi spegnimenti automatici del sistema causati dall'incapacità da parte di quest'ultimo di abbassare la differenza di pressione tra syngas entrante e syngas uscente dal filtro a maniche, dovuto forse all'eccessiva presenza di polvere in output dal processo di gassificazione. Questo poiché la fase di carico del container, realizzata per mezzo di un sistema di pompaggio che, connettendosi direttamente

alla parte alta della cella, pompa il pellet al suo interno, ne comporta una produzione eccessiva. Effetto ulteriormente amplificato dalla necessità di trasportare la biomassa dal fondo del container fino al reattore.

Data la possibilità di funzionamento in continuo per un consistente numero di ore (circa 7.500 all'anno, considerando gli spegnimenti programmati per la manutenzione), è bene valutare l'ipotesi di installare un sistema di trigenerazione che possa permettere di mantenere acceso l'impianto anche nella stagione estiva, utilizzando il calore per la produzione di acqua refrigerata per il condizionamento degli ambienti. La valutazione, oltre che in termini energetici, deve essere condotta anche in termini economici in quanto, vista la piccola taglia dell'impianto, non è certo che l'installazione di una macchina frigorifera ad assorbimento possa risultare conveniente a causa dei costi d'esercizio e dei costi di investimento. Questi due fattori infatti potrebbero portare a tempi di ritorno eccessivamente lunghi.

Per una migliore comprensione del funzionamento dei macchinari potrebbe inoltre risultare interessante l'installazione di sensori per l'analisi degli scarichi, attualmente non presente nell'impianto. L'analisi dei fumi potrebbe infatti consentire di riscontrare ulteriori problemi di gestione non ancora presi in considerazione. Inoltre sempre per migliorare il funzionamento dell'impianto prendere in considerazione l'idea di inserire un ulteriore sistema di vaglio immediatamente prima dell'ingresso del pellet al reattore.

Infine, per diminuire i tempi di ritorno dell'investimento effettuato dall'impresa, può essere interessante valutare la possibilità di utilizzare il coke, attualmente considerato un prodotto di scarto, nel settore agricolo.

Ringraziamenti

Gli autori desiderano ringraziare il gruppo Loccioni (<https://www.loccioni.com/>) per la disponibilità avuta nel fornire le informazioni necessarie allo svolgimento del lavoro e per l'ospitalità ricevuta durante i sopralluoghi condotti nella sede di Angeli di Rosora. Si ringrazia in particolar modo il Team Facility per il prezioso supporto fornito nel corso della raccolta dati e durante la stesura dell'articolo.

Bibliografia

1. Segurado, R., Pereira, S., Correia, D. & Costa, M. Techno-economic analysis of a trigeneration system based on biomass gasification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2019). doi:10.1016/j.rser.2019.01.008
2. Arteconi, A. *et al.* Demand Side Management of a building summer cooling load by means of a Thermal Energy Storage. *Energy Procedia* (2015). doi:10.1016/j.egypro.2015.07.705
3. Aluisio, B., Dicorato, M., Forte, G. & Trovato, M. An optimization procedure for Microgrid day-ahead operation in the presence of CHP facilities. *Sustainable Energy, Grids and Networks* (2017). doi:10.1016/j.segan.2017.07.003
4. Ahmad Khan, A. *et al.* A compendium of optimization objectives, constraints, tools and algorithms for energy management in microgrids. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2015). doi:10.1016/j.rser.2015.12.259

5. Kumar Basu, A. Microgrids planning of fuel energy management by strategic deployment of CHP-based DERs - An evolutionary algorithm approach. *Electrical Power and Energy Systems* (2012). doi:10.1016/j.ijepes.2012.07.059
6. Fang, T. & Lahdelma, R. Optimization of combined heat and power production with heat storage based on sliding time window method. *Applied Energy* (2015). doi:10.1016/j.apenergy.2015.10.135
7. Fellin, M. *et al.* Electricity from wood: a wood quality and energy efficiency approach to a small scale pyro-gasification. *Procedia - Social and Behavioral Sciences* (2016). doi:10.1016/j.sbspro.2016.05.270
8. Zhang, W. *et al.* Study on the structure characteristics and gasification activity of residual carbon in biomass ashes obtained from different gasification technologies. *Fuel* (2019). doi:10.1016/j.fuel.2019.115699
9. Kampelis, N. *et al.* Evaluation of the performance gap in industrial, residential & tertiary near-Zero energy buildings. *Energy and Buildings* (2017). doi:10.1016/j.enbuild.2017.03.057
10. Giampieri, N. Analisi numerica, energetica e sperimentale di un edificio industriale N-ZEB ad elevato contenuto tecnologico. Master Degree Thesis, Università Politecnica delle Marche, 2017 (Italian).
11. Burkhardt. Planning Documentation – Wood Gasifier V4.50 Smartblock 50T CHP (2018).
12. Burkhardt. Data Sheet – Wood Gasifier Burkhardt V4.50 with Cogeneration Unit smartblock 50T (2017).
13. Burkhardt. Function and Approval Documentation - Wood Gasifier V4.50 Smartblock 50T CHP (2018).

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Valutazione delle disponibilità potenziali di residui e sottoprodotti biogenici sfruttabili ai fini energetici nelle regioni (Campania, Sicilia e Basilicata), oggetto del progetto PON-Biofeedstock.

Salvatore Masi¹, Daniele Bianchi², Riccardo Palumbo², Giuseppe Caputo², Ignazio M. Mancini², Claudio Miranda², Gianluca Tumminelli², Pietro Mazziotta², Stefano Ubertini², Antonio De Cicco², Riccardo Chirone², Piero Salatino.^{2, 3}

- 1 Responsabile OR1 Progetto PON-Biofeedstock
- 2 Responsabile UO progetto PON-Biofeedstock,
- 3 Responsabile scientifico progetto PON-Biofeedstock

1 E-Mail: Salvatore.masi@unibas.it

Abstract: Il lavoro riporta i risultati di una dettagliata ricognizione del potenziale di approvvigionamento di alcune tipologie particolarmente significative di biomasse residuali, valorizzabili ai fini energetici, nei territori delle Regioni sede del progetto (Campania, Basilicata, Sicilia). Le valutazioni hanno riguardato le produzioni, attuali o potenziali, dei materiali disponibili in quantitativi idonei ad applicazioni industriali reperibili sul territorio nazionale. La disomogeneità delle fonti documentali ha richiesto di elaborare in maniera differente i dati delle singole regioni che sono stati successivamente omogenizzati e normalizzati per operare un raffronto quantitativo. Nel seguito del progetto si opererà una ulteriore validazione dei risultati e la definizione dei bilanci di sostenibilità economica ed ambientali delle filiere di trasformazione individuate. Per le tre regioni oggetto di indagine, estendendo le valutazioni a tutte le frazioni individuate per le singole regioni, si è valutata la disponibilità potenziale di oltre 6 Mt di frazioni solide (su base secca) oltre ad un rilevante quantitativo di deiezioni liquide di origine zootecnica. Affinché una tale mole di materiali possa diventare una concreta ed economica risorsa energetica è richiesto un importante sforzo di pianificazione e la strutturazione di filiere sovregionali. Queste dovranno operare la necessaria sinergia tra le attività locali, tipicamente di raccolta e prima lavorazione, ed un sistema centralizzato di affinamento/conversione dei diversi “stock” energetici. Tali approfondimenti saranno condotti nelle successive fasi del progetto PON-Biofeedstock

Keywords: Biofeedstock, biomasse, Energia da fonti rinnovabili, sostenibilità ambientale.

1. Aspetti generali

Il presente lavoro riporta alcuni dei risultati più significativi dell'attività prevista nell'Obiettivo Realizzativo n.1 del progetto PON-Biofeedstock. L'OR prevede la identificazione di biomasse residuali di potenziale interesse e la mappatura dei relativi bacini di potenziale approvvigionamento, con la individuazione delle caratteristiche quali/quantitative, dei volumi, dello stato dell'arte rispetto a percorsi di trasformazione già attivi, con particolare riferimento alla realizzazione di alternative ai processi di valorizzazione energetica a "filiera corta".

È stata quindi condotta una ricognizione dettagliata ed aggiornata del potenziale di approvvigionamento di biomasse residuali valorizzabili nei territori delle Regioni sede del progetto. L'analisi ha consentito di effettuare specifici approfondimenti sui volumi di biomassa disponibili, le infrastrutture tecnologiche esistenti a supporto della produzione, trasporto, stoccaggio, i contesti territoriali e logistici, l'esistenza di filiere pre-esistenti di valorizzazione, l'esistenza di terreni marginali potenzialmente valorizzabili, gli aspetti di pianificazione delle filiere di approvvigionamento e di valorizzazione di sottoprodotti agricoli e forestali, le componenti economiche e di fattibilità di reperimento di sottoprodotti agricoli e forestali a forte dispersione sul territorio e bassa intensità energetica. Il progetto è tutt'ora in corso e nel seguito delle attività di progetto sarà posta particolare attenzione alla valutazione della sostenibilità complessiva dei processi di trasformazione e valorizzazione, giungendo al dimensionamento tecnico-economico dei bacini di approvvigionamento anche mediante strumenti e modelli di analisi geografica multicriteriale.

Per sintesi di presentazione si riportano i risultati suddivisi per regione rimandando ai report integrali di progetto per gli aspetti metodologici.

2. Valutazione dei quantitativi di biomasse disponibili in Campania

2.1. Biomasse residuali del settore agricolo

I residui agricoli sono in genere costituiti dalle strutture di supporto, produzione e protezione della pianta. I residui si originano dalle operazioni svolte alla fine del ciclo colturale per le colture annuali (taglio, raccolta, ecc.) o dalle operazioni effettuate con varia periodicità sulle colture poliennali (potatura ed espianto). Le parti utilizzabili per la valorizzazione possono essere raccolti direttamente in campo come gli steli dei cereali (frumento, mais, ecc.), i tutoli del mais e delle colture industriali (girasole, tabacco), dalla lavorazione del prodotto (i raspi dell'uva, le brattee, ecc.) o dai rami e i tronchi derivati da potature ed espianti a fine ciclo colturale delle piante da frutto.

Le quantità di residui colturali annualmente recuperabili dipendono da numerosi fattori tra cui si segnalano: le superfici coltivate, la produttività delle colture, le modalità di raccolta e le condizioni di operatività. Inoltre sulla disponibilità influiscono anche la stagionalità della raccolta e la possibilità di stoccaggio del sottoprodotto.

Per la stima della disponibilità delle biomasse residuali del settore agricolo è stato adottato un approccio indiretto basato sul calcolo delle masse dei residui (MR) a partire da dati statistici relativi alle produzioni agricole (PR) ai quali sono stati applicati dei coefficienti di produzione scarto (CS) mutuati da indagini simili condotte in letteratura.

I quantitativi potenzialmente disponibili, suddivisi per singola coltura, sono riportati nella tabella seguente.

Tabella 1. Produzione potenziale di scarti da attività agricola in Campania.

Colture	Produzione residuo (t/anno, s,s,)	Contributo %
Mais(5)	149.847	24,6
Frumento duro	113.473	18,6
Uva da tavola	79.453	13,1
Fagiolo e Fagiolino	56.440	9,3
Frumento tenero	39.391	6,5
Orzo	28.376	4,7
Olive da olio	28.483	4,7
Patata comune	25.357	4,2
Avena	15.894	2,6
Patata primaticcia	12.838	2,1
Pomodoro da industria	7.661	1,3
Pisello	6.201	1
Altro	45.152	7,0

Appare evidente che dal settore agricolo possono derivare grandi quantitativi di biomasse residuali destinabili a valorizzazione. Tuttavia a tali disponibilità potenziali vanno apportate delle correzioni riduttive che tengono conto di elementi di tipo logistico ed economico, quale il frazionamento delle aziende, la loro concentrazione in determinate aree e l'attuale impiego dei sottoprodotti, che nel loro insieme riducono la potenziale disponibilità di scarti convenientemente reperibili.

Ovviamente stimare la disponibilità effettiva di biomassa di origine agricola con dettaglio provinciale non è cosa semplice per il numero di variabili che entrano in gioco e che necessariamente richiedono indagini mirate onde, evitare il rischio di eccessivi scostamenti dalle complesse e specifiche realtà territoriali. A titolo di esempio, nella tabella seguente sono mostrate le attuali destinazioni dei residui considerati nella presente indagine, così come mutate da un'indagine condotta su scala nazionale nell'ambito del Progetto Biomasse Enama (Ente Nazionale per la Meccanizzazione dell'Agricoltura).

Tabella 2. Destinazione dei sottoprodotti agricoli in Campania.

Coltura	Residuo	Utilizzo	Percentuale di utilizzo/inutilizzo (%)
Frumento tenero e duro	Paglia	• Lettieria per ricovero animali	40-50
		• Alimentazione animale	5-10
		• Industria cartaria e varie	5-10
		• Bruciata in campo	30-50
Vite da vini e da tavola	Sarmenti	• Interramento	30-40
		• Bruciati a bordo campo	30-40
		• Fascine da ardere	20-40
Olivo	Legna, rami/frasche	• Energia (legna)	90-100
		• Bruciati in campo (rami)	90-100
Fruttiferi (pesco, pero, et.)	Rami	• Interramenti (solo in pianura)	10-20
		• Bruciati in campo	80-90
Agrumi (arancio, limone, etc.)	Rami	• Bruciati in campo	90-100
Fruttiferi a guscio (mandorlo, etc.)	Rami	• Bruciati in campo	90-100
Ortaggi e legumi	Steli e foglie	• Informazioni non disp.	Informazioni non disp.

Tuttavia occorre tenere presente che la convenienza alla valorizzazione di molti sottoprodotti agricoli e agroindustriali va confrontata anche con l'impoverimento di sostanza organica che i suoli potrebbero subire per l'eccessiva asportazione operata. Quest'aspetto ha la sua maggiore valenza per i residui delle coltivazioni erbacee dove spesso l'interramento costituisce una fonte di fertilità chimica, fisica e biologica per il terreno agricolo

2.2. Biomasse residuali del settore zootecnico

Ai fini del presente studio, il quantitativo complessivo delle deiezioni prodotte a livello provinciale dal settore zootecnico è stato stimato considerando tutti gli allevamenti presenti sul territorio provinciale a prescindere dalle dimensioni aziendali (numero di capi allevati).

Facendo riferimento ai dati disponibili al 1 Gennaio 2019 presso la Banca Dati Nazionale (BDN) dell'anagrafe zootecnica, in Campania, risultano esistere circa 11136 allevamenti bovini/bufalini di cui 4.833 almeno con più di 5 capi, 7.321 allevamenti ovini/capri, 22.743 allevamenti suini (circa il 19 % del dato regionale) e circa 780 allevamenti avicoli e 8740 aziende di equini.

E' stato quindi adottato un approccio indiretto in cui i reflui zootecnici sono stati stimati a partire da dati statistici, rilevati sul campo, sul patrimonio zootecnico provinciale (numero di capi per specie e classe di età), i quali sono stati confrontati e integrati con dati bibliografici sulla quantità di deiezioni (liquide e solide) generate per unità di peso vivo, per specie e per classe di età.

Tabella 3. Potenzialità di residui zootecnici in Campania.

Tipologia	Peso medio (kg)	Deiezioni liquide	Deiezioni solide
		(m ³ /anno)	(t ss/anno)
Bovini (inclusi bufali)	2950	8.967.718	1.151.765
Suini (inclusi cinghiali)	485	323.680	13.829
Ovini	65	78.519	8.626
Capri	43	25.465	2.765
Equini	528	245.175	22.254
Pollame	6,9	86.235	21.525
Conigli	1,6	n.d.	n.d.

2.3. Biomasse residuali dal settore forestale

Le biomasse residuali del settore forestale sono pertanto prevalentemente costituite dai cascami di prima lavorazione in bosco, cioè dagli scarti quali rami, cimoli, corteccia, foglie e radici che si ricavano nella prima fase di allestimento (sramatura e deprezzatura) del legname abbattuto. Parte di questi non sono praticamente raccogliibili, da un punto di vista tecnologico (ad esempio le radici), ovvero non presentano alcun interesse economico (ad esempio le foglie); la parte rimanente è invece frequentemente lasciata in bosco e costituisce un pericoloso innesco per gli incendi, dolosi o meno¹.

L'interesse verso la raccolta dei residui delle utilizzazioni forestali nasce dal fatto che in Italia essi non hanno una destinazione di mercato, e quindi sono classificabili come scarto a costo nullo

Il nuovo Inventario Nazionale delle Foreste e dei Serbatoi Forestali di Carbonio assegna alla Campania una superficie forestale complessiva di 445.284 ha suddivisa come riportato nella tabella successiva.

Tabella 4 - Estensione delle macrocategorie inventariali Bosco e Altre terre boscate, ripartite per le Province campane (INFC 2005)

PROVINCIA	BOSCO		ALTRE TERRE BOScate		SUPERFICIE FORESTALE TOTALE	
	Superficie (ha)	ES (%)	Superficie (ha)	ES (%)	Superficie (ha)	ES (%)
Avellino	72.912	6,7	10.020	17,1	82.932	6,2
Benevento	43.083	8,9	876	61,6	43.959	8,8
Caserta	70.009	6,8	3.303	32,9	73.321	6,6
Napoli	11.707	17,5	2.946	35,3	14.653	15,7
Salerno	186.685	3,7	43.734	8,8	230.419	3,1
ES (%): errore standard della superficie stimata, espresso in percentuale.						

Tale superficie si ripartisce in Bosco, a cui afferiscono i boschi alti, gli impianti di arboricoltura da legno e le aree temporaneamente prive di soprassuolo, con un'estensione pari a 384.396 ha (86.3 %) e in Altre terre boscate, costituite da boschi bassi, boschi radi, boscaglie, arbusteti, aree boscate inaccessibili o non classificate e con una superficie pari a 17.145 ha (13.7 %),

In un'analisi pubblicata nel 2008 da ENAMA (Ente Nazionale per la Meccanizzazione Agricola; "DISPONIBILITÀ DELLE BIOMASSE"; <https://www.enama.it/userfiles/PaginaSezione/files/p1c2.pdf>), è stato stimato che il potenziale di risorse legnose potenzialmente prelevabili dai boschi campani, nel rispetto di alcuni assunti circa la sostenibilità degli interventi, ammonta a circa 100 chilotonnellate annue (s.s.) prevalentemente da Boschi di Latifoglie. Tale dato è stato ottenuto sommando i valori medi per ciascuna provincia

2.4. Fanghi da trattamento delle acque reflue urbane.

Il trattamento dei fanghi comporta rilevanti costi d'impianto e d'esercizio che, per i grandi impianti, possono raggiungere fino al 35 e al 50 % del costo totale del trattamento delle acque.

L'uso dei fanghi di depurazione per la produzione di biocombustibili e/o biomateriali ad alto valore aggiunto potrebbe rappresentare dunque uno smaltimento conveniente ed alternativo per questo residuo di processo. Facendo riferimento a dati ISTAT aggiornati al 2015 nella regione Campania esistono 512 impianti di trattamento delle acque di cui 146 con trattamento primario, 283 secondario e 83 con trattamento terziario. La produzione annua lorda di fanghi (riferito alla sostanza secca) nella regione Campania è stata stimata adottando un approccio indiretto, ovvero a partire dai dati reperiti in rete sulle potenzialità (in termini di abitanti equivalenti AE) e sulle caratteristiche peculiari (tipologia di trattamenti nella linea acque e nella linea fanghi) di ciascuno degli impianti oggetto di indagine, i quali sono stati successivamente confrontati e integrati con dati bibliografici sulla quantità di fanghi generati ogni giorno per abitante equivalente e in funzione della tipologia di trattamento.

Tabella 5 – Potenzialità di produzione di fanghi dal trattamento acque reflue in Campania.

Provincia	Numero impianti	Quantità di fanghi prodotti (tonSS/anno)
Avellino	37	3.229
Benevento	38	878
Caserta	20	18.576
Napoli	18	63.199
Salerno	42	20.831
Totale regionale	155	106.713

2.5. Biomasse residuali dell'agroindustria

In mancanza di dati omogenei sulle capacità produttive delle aziende operanti sul territorio campano e sulle quantità effettivamente trattate e in virtù del fatto che le quantità di residuo generato per unità di prodotto (rapporto sottoprodotto/prodotto) possono variare notevolmente a seconda del processo produttivo applicato la quantificazione dei residui derivanti dal comparto agro-industriale un'indicazione di massima sulla disponibilità potenziale di biomassa residuale del comparto agro-industriale in Campania è stata ottenuta analizzando i risultati del rapporto "ENAMA (2008) - DISPONIBILITÀ DELLE BIOMASSE" (<https://www.enama.it/userfiles/PaginaSezione/files/p1c2.pdf>) sulle produzioni di residui agro-industriali riferiti a tre tipologie di biomasse ovvero sanse vinacce e gusci di frutta. Appare evidente che anche dal settore agro-industriale possano derivare grandi quantitativi di biomasse residuali destinabili a valorizzazione che variano tra le 2.5-5kt/anno alle 20-30kt/anno a seconda della tipologia di residuo. E' quindi stato stimato che il potenziale di residui agro-industriali prodotti in Campania è pari a circa 85.000 ton/anno (s.s.).

2.6. Frazione organica biodegradabile dei rifiuti solidi urbani

I dati relativi alla produzione dei rifiuti solidi urbani e dell'evoluzione delle raccolte differenziate sono raccolti ed elaborati a livello nazionale da ISPRA su dati di fonte regionale. Per l'anno 2017 i quantitativi di frazione organica biodegradabile sono riportati nella tabella seguente.

Tabella 6 – Potenzialità di produzione di FORSU in Campania.

Provincia	Caserta	Benevento	Napoli	Avellino	Salerno	Totale Regione
Frazione Organica Ton/anno	112.887	30.818	351.798	41.171	142.234	678.908
Frazione organica su base secca Ton/anno	33.866	9.245	105.539	12.351	42.670	203.672

3. Valutazione dei quantitativi di biomasse disponibili in Sicilia

Nella trattazione della disponibilità della biomassa in Sicilia sono stati utilizzati i dati presenti all'interno dei seguenti documenti: Piano Energetico Regionale (P.E.A.R.S.), (Regione Sicilia, 2009), Atlante delle Biomasse ENEA (Motola et al, 2009), Inventario Nazionale delle Foreste e dei Serbatoi Forestali di Carbonio (INFC, 2009), piano forestale regionale.

Si è proceduto alla stima del potenziale di risorsa disponibile utilizzando e coordinando una serie di database allo scopo di prefigurare la creazione di un sistema informativo e geografico delle biomasse. Queste informazioni ci permettono di valutare la localizzazione delle risorse, la loro tipologia, l'accessibilità alle aree e infine la stima di una curva di offerta. Di questo sistema informativo fanno parte: Carta dell'uso del suolo; Carta dei boschi e delle foreste; Cartografia regionale; Confini amministrativi; Aree popolate; Sistema Stradale; DEM e Terrain Digital Model; Aree climatiche; Carta di Piovosità Regionale; Carta litologica; Carta delle aree industriali.

3.1. Biomasse residuali del settore agricolo

Attraverso il sistema informativo sono state identificate le aree potenzialmente interessate dal recupero della biomassa per scopi energetici, ovviamente scartando le aree con pendenza superiore al 70% e di difficile accessibilità. Sono stati considerati in termini quantitativi i residui dell'annuale e periodica manutenzione dei campi e in particolare di vigneti, uliveti, agrumeti frutteti e mandorleti. Il lavoro ha prodotto un database dal quale per ogni area è possibile individuare gli ettari coltivati, la densità fondiaria, la biomassa estraibile dalla potatura.

Tabella 7. Stima dei residui agricoli in Sicilia

Culture/residui	Superficie [ha]	Produttività [t/ha]	Prodotto [t/anno]	Energia Primaria [tep]
Colture in serra	10.139	20,0	202.794	77.061
Agrumeto	126.726	1,8	228.106	86.680
Vigneto	144.125	2,5	360.313	136.918
Oliveto	168.727	1,9	320.582	121.821
Mandorleto	4.489	2,0	8.978	3.052
Frutteto	5.552	1,8	9.995	3.398

3.2. Biomasse residuali da coltivazioni di "Short rotation forest (SRF)".

In Sicilia tuttora sono presenti piantagioni a livello sperimentale. Da queste piantagioni è emerso che alle nostre latitudini e con i nostri livelli di piovosità, l'unica specie capace di essere competitiva è l'eucalipto. Per la Sicilia, ricca di terreni argillosi e aridi è consigliato l'utilizzo di: *Eucalyptus* sp. L'utilizzazione del Sistema Informativo Territoriale, ha consentito di individuare tutte le aree che potrebbero potenzialmente essere destinate a piantagioni di SRF. Il risultato della simulazione è riassunto nella tabella 2.1. Tra le colture erbacee che si prestano alla SRF dobbiamo ricordare il sorgo, la Brassica il Kenaf, il cardo, il girasole, il discanto e la canna. Brassica napus, per le caratteristiche del territorio siciliano e per le esigenze della specie, potrebbe essere considerata all'interno degli ordinamenti colturali tipici delle aree interne della Sicilia.

Tabella 8. Superfici destinabili alla SRF secondo il P.E.A.R.S. della regione Sicilia

Provincia	Superficie [ha]	Prodotto Annuo [t]	Energia Primaria [tep]
Trapani	19.424	135.970	48.949
Siracusa	35.773	250.416	90.149
Palermo	142.666	998.663	359.518
Ragusa	26.433	185.036	66.613
Messina	150.852	1.055.964	380.147
Enna	45.736	320.156	115.256
Catania	93.157	652.104	234.757
Caltanissetta	31.794	222.563	80.122
Agrigento	44.693	312.857	112.628

3.3. Potenzialità di impianti di coltivazioni dedicate alla Produzione del biodiesel

In Sicilia, da studi svolti presso il Dipartimento di Scienze Agrarie, Alimentari e Forestali (già Facoltà di Agraria dell'Università di Palermo) è possibile produrre biodiesel partendo dall'olio di colza. In considerazione delle necessità colturali della specie (es. esigenze idriche, climatiche agronomiche, ecc.), si è proceduto ad una classificazione agronomica territoriale individuando per ciascuna provincia le superficie potenzialmente utilizzabili per la produzione di colza. Considerando una resa in olio mediamente pari a 1,0 t/ha (il 40% in peso se la produzione media è di 2,5 t/ha), un fattore di conversione dal biodiesel all'olio grezzo pari a 0,93, un ritorno (rotazione) della specie sulla medesima superficie di coltivazione, si stima una produzione di biodiesel di poco superiore a 100.000 t/anno.

Tabella 9. Previsioni delle superfici destinabili a produzioni per la filiera biodiesel in Sicilia.

Provincia	CLASSI AGRONOMICHE DELLE SUPERFICI UTILIZZABILI (ha)					TOTALE (ha)
	I	II	III	IV	V	
Catania	1	21.262	4.716	18.557	16.927	61.464
Enna	0	9.950	3.839	21.181	18.534	53.504
Ragusa	2	9.346	3.188	22.217	12.980	47.732
Palermo	14	3.709	6.486	16.037	20.305	46.552
Caltanissetta	1	8.209	4.967	10.839	17.479	41.495
Agrigento	5	7.898	8.147	9.081	13.965	39.096
Siracusa	0	6.853	1.109	10.986	5.467	24.415
Trapani	4	4.377	2.841	4.034	5.636	16.893
Messina	492	1.446	260	1.526	1.511	5.235
TOTALE	520	70.050	35.553	114.459	112.805	336.387

3.4. Biomasse residuali dal settore forestale

Dall'interrogazione della banca dati regionale è stato possibile stimare un potenziale tecnico relativo al territorio regionale in funzione della superficie boschiva in Sicilia, che è pari a 210.203 ha e in base a coefficienti di produttività. La biomassa proveniente dalle aree boschive è subordinata al grado di sfruttamento dell'area boschive che però in Sicilia avviene solo nel parco dei Nebrodi, adottando il dato delle utilizzazioni minime realizzate all'interno del parco dei Nebrodi anche per il resto della superficie forestale siciliana, possiamo ipotizzare una produzione di biomassa per provincia così come riassunto in tabella 4.1. Il totale regionale in termini di energia primaria è di 8882 tep

Tabella 10. Ipotesi della produzione potenziale di biomassa forestale per ogni provincia siciliana

Provincia	Superficie [ha]	Produttività [t/ha]	Prodotto annuo [ton/a]	Energia Primaria [tep]
Trapani	2.180	0,37	806	306
Agrigento	1.468	0,37	543	206
Caltanissetta	3.870	0,37	1.431	543
Catania	13.835	0,37	5.119	1.945
Enna	12.859	0,37	4.757	1.808
Messina	14.935	0,37	5.526	2.044
Palermo	8.400	0,37	3.108	1.181
Ragusa	2.908	0,37	1.076	408
Siracusa	3.110	0,37	1.150	437

3.4. Biomasse residuali dal settore zootecnico

Il potenziale energetico teorico della Regione Siciliana derivante dalla utilizzazione dei reflui zootecnici è stato valutato in 4.157.452 GJ/a, pari a 431 GJ/km². Il maggiore contributo di tale potenziale deriva dalla produzione bovina, seguono i contributi della componente suina, e di quella ovina; è trascurabile il contributo della produzione avicola. Il potenziale energetico teorico totale rappresenta circa il 5,3% dei consumi complessivi provinciali di gas metano.

Tuttavia non esistono consistenti possibilità di sfruttamento del patrimonio zootecnico per la biometanizzazione, in quanto la produzione zootecnica complessivamente non è elevata; per la struttura morfologica del territorio e per la scarsità di vie di comunicazione.

Tabella 11. Densità energetica teorica derivante dalla zootecnia.

Tipo di animali	CAPI	GJ/anno	%
Bovini	307.876	290.2639	10,8
Suini	41.649	71.828	1,5
Ovini	708.182	997.434	24,7
Avicoli	1.678.455	13.508	58,7
Caprini	122.150	172.041	4,3
Totale	2.858.312	4.157.452	100

E' stato sviluppato il calcolo ipotizzando la produzione di energia in impianti cogenerativi a biogas. Si considerano soltanto le aziende che prevedono il ricovero degli animali in stalla e che abbiano una dimensione minima di 100 capi bovini; secondo il censimento dell'agricoltura gli allevamenti che hanno queste caratteristiche sono circa 240 e sono ubicati soprattutto nella provincia di Ragusa, Siracusa e Palermo. Ne segue che la potenza elettrica tecnicamente ed economicamente installabile è di circa 6.000 kWe e di 11.000 kWt. Considerando 8.000 ore di funzionamento l'anno, si avrebbe quindi una produzione di 48 GWh di energia elettrica e 88 GWh di energia termica per un risparmio totale di energia primaria pari a circa 21 ktep.

3.5. Ulteriori biomasse disponibili in Sicilia

E' stata, inoltre, determinata la biomassa prodotta per ettaro e per tipologia di vegetale, adottando i dati, rispettivamente dell'Atlante delle Biomasse ENEA (Motola et al, 2009) e dell'Inventario Nazionale delle Foreste e dei Serbatoi Forestali di Carbonio (INFC, 2009).

Per la stima della biomassa agricola, come accennato in premessa, sono stati utilizzati i dati dell'Atlante delle Biomasse ENEA (Motola et al, 2009) dove, per ogni provincia siciliana, sono riportate le tonnellate di sostanza secca disponibili per tipologia di biomassa agricola. Secondo quanto riportato nell'Atlante delle Biomasse ENEA, la Sicilia produce ogni anno circa 732.000 tonnellate di paglia secca, di cui il 32% proveniente dalla provincia di Palermo; la superficie investita a seminativo risulta, secondo quanto desunto dalla carta corine land cover del 2000, pari a 817.000 ettari per l'intera regione e di questi quasi il 22% ricade in provincia di Palermo. Volendo considerare un valore medio di produzione di paglia per la Sicilia, tale valore è pari a circa 0,90 tonnellate di sostanza secca per ettaro.

Tabella 12. Superfici utilizzate e produzioni annue di paglia per le provincie siciliane.

Provincia	Superficie utilizzata (ha)	Superficie utilizzata (%)	Paglia prodotta (t)	Paglia prodotta (%)
Agrigento	110.160	13.6	119.975	16.39%
Caltanissetta	118.260	14.6	96.990	13.25
Catania	103.680	12.8	62.586	8.55
Enna	126.360	15.6	78.470	10.72
Messina	8.100	1	2.415	0.33
Palermo	178.200	22	236.143	32.26
Ragusa	69.660	8.6	40.552	5.54
Siracusa	47.790	5.9	27.962	3.82
Trapani	48.600	6	66.904	9.14
Totale	817.000	100	732.000	100

In merito alla produzione di sansa, secondo l'ENEA la Sicilia ha una produzione pari a circa 65.000 tonnellate per anno di sostanza secca distribuite su circa 241.000 ettari di superficie coltivata ad uliveto (APAT, 2007). In provincia di Agrigento la produzione di sansa è massima (20%), mentre è Palermo ad avere le maggiori estensioni coltivate ad uliveto. La produzione siciliana media di sansa per unità di superficie è pari a 0,27 tonnellate per ettaro.

Tabella 13. Superfici ad uliveto e produzioni annue di sansa per le provincie siciliane.

Provincia	Superficie utilizzata (ha)	Superficie utilizzata (%)	Sansa prodotta (t/anno)	Sansa Prodotta (%)
Agrigento	42.416	17,6	13.247	20,38
Caltanissetta	13.978	5,8	3.231	4,97
Catania	15.183	6,3	12.194	18,76
Enna	14.219	5,9	1.827	2,81
Messina	39.042	16,2	7.553	11,62
Palermo	50.610	21,0	9.211	14,17
Ragusa	26.992	11,2	4.875	7,50
Siracusa	18.316	7,6	4.674	7,19
Trapani	20.003	8,3	8.184	12,59
Totale	241.000	100,0	65.000	100,0

Per quanto riguarda i gusci provenienti dalla frutticoltura, la Sicilia produce ogni anno circa 55.000 tonnellate di sostanza secca provenienti da 168.000 ettari coltivati a frutteto. In merito alla superficie provinciale utilizzata a frutteto, Catania ha il primato regionale con ben il 39% mentre spetta ad Agrigento il primato nella produzione di gusci con quasi il 31% della produzione regionale (Tab. 6.3). La produzione siciliana media di gusci per unità di superficie è pari a 0,33 tonnellate per ettaro.

Tabella 14. Superficie utilizzata a frutteto e produzione annua di gusci per le provincie siciliane.

Provincia	Superficie a frutteto (ha)	Superficie a Frutteto (%)	Gusci prodotti (t/anno)	Gusci prodotti (% annua)
Agrigento	9.391	5,59	16.682	30,33
Caltanissetta	2.620	1,56	7474	13,59
Catania	65.654	39,08	2.624	4,77
Enna	7.476	4,45	8.211	14,93
Messina	26.779	15,94	6.402	11,64
Palermo	16.027	9,54	2.150	3,91
Ragusa	6.283	3,74	3.289	5,98
Siracusa	30.777	18,32	8.168	14,85
Trapani	3.007	1,79	0	0
Totale	168.000	100	55.000	100

La superficie a vigneto per la provincia di Messina è stata desunta dal 5° censimento generale dell'agricoltura dell'ISTAT del 2000 ed è risultata pari a 2688 ettari. Secondo corine land cover del 2000, il 59% dei quasi 165.000 ettari siciliani di vigneto ricade nella provincia di Trapani dove avviene anche la produzione di circa il 52% della produzione regionale di vinacce. La produzione regionale di vinacce ammonta, secondo i dati ENEA, a quasi 122.000 tonnellate con una produzione media per ettaro di 0,74 tonnellate di sostanza secca. idem vinacce.

Tabella 15. Superficie utilizzata a vigneto e produzione annua di vinacce per le provincie siciliane.

Provincia	Superficie a vigneto (ha)	Superficie a Vigneto (%)	Vinacce Prodotte (t/anno)	Vinacce Prodotte (% annua)
Agrigento	25.542	15,48	19.947	16,35
Caltanissetta	5.544	3,36	7.393	6,06
Catania	6.567	3,98	2.086	1,71
Enna	478	0,29	805	0,66
Messina	2.706	1,64	1.720	1,41
Palermo	22.522	13,65	21.900	17,95
Ragusa	2.558	1,55	1.805	1,48
Siracusa	1.122	0,68	1.879	1,54
Trapani	88.044	53,36	64.465	52,84
Totale	165.000	100,0	122.000	100,0

4. Valutazione dei quantitativi di biomasse disponibili in Basilicata

4.1. Biomasse residuali dal settore forestale

In Basilicata, la superficie forestale ammonta a circa 355.405 ettari, pari a oltre un terzo del complessivo territorio regionale, ed è costituita prevalentemente da querceti mesofili e meso-termofili (51,8%), faggete (10%), macchia mediterranea (7,9%), arbusteti termofili (6,9%) ed altri boschi di latifoglie mesofile e meso-termofile (5,5%). Rispetto alla forma di governo, complessivamente, si registra un sostanziale equilibrio tra le formazioni governate a ceduo (51,6%) e quelle governate ad altofusto (48,4%). La forma di governo a ceduo è principalmente diffusa nella proprietà privata, mentre la forma di governo ad altofusto in quella pubblica. L'obiettivo è di conferire ai soprassuoli pubblici un

più alto livello di naturalità. Un quadro della realtà forestale particolarmente articolato che rende la stima della biomassa residuale alquanto complesso.

Tuttavia, un dato puntuale per la stima della biomassa forestale e per la quantificazione della biomassa utile per fini energetici è rappresentato dai PAF (Piani di Assestamento Forestale. Tali piani detti anche “piani di gestione” rappresentano uno strumento di pianificazione che definisce gli interventi colturali utili a conseguire gli obbiettivi della proprietà nel rispetto degli indirizzi e dei vincoli definiti in sede regionale. Dell’intero patrimonio boschivo circa 120.000 ettari risultano di proprietà pubblica.

Ai fini della quantificazione della biomassa disponibile per finalità energetiche, non tutte le formazioni forestali sono state considerate alla stessa maniera: per le pinete mediterranee, pinete montane e formazioni igrofile è stato considerato l’intero ammontare della biomassa, vista la totale assenza di mercato locale del legname per tali formazioni; per le altre tipologie forestali si è optato di considerare la sola quota di residui della ripresa prelevabile, come indicato in Tabella 15.

Tabella 16. Percentuali di biomassa residua prelevata per specie (percentuale sull’utilizzazione)

Specie	Altofusto	Ceduo
Faggio	8%	25%
Querceti	15%	20%
Castagno	15%	16%
Ostrio carpineti	15%	20%
Macchia a leccio	25%	32%
Piantagioni e rimboschimenti	15%	-

La contabilizzazione delle disponibilità di biomassa è stata effettuata per quelle amministrazioni provviste di PAF (Piano di Assestamento Forestale) quale strumento di gestione delle foreste pubbliche. Il PAF ha un periodo di validità pari a 10 anni e contiene i risultati delle rilevazioni di superficie (distinta per specie e forma di governo), dei quantitativi di capitale forestale (provvigione) e di accrescimento legnoso. Inoltre, nella sezione degli interventi, sono programmate attività di utilizzazione/diradamento, sulla base della quantità da prelevare e dell’anno di utilizzazione.

Sulla base delle informazioni contenute nei 60 PAF analizzati per una superficie di 65.000 ettari, ed in particolare sui dati di utilizzazione (superficie, periodo e quantità), è stato possibile stimare i quantitativi di biomassa residuale in funzione delle percentuali riportati in Tabella 15. La biomassa residuale che si rende disponibile dalle utilizzazioni dei boschi comunali e demaniali ammonta a quasi 300.000 tonnellate, distribuiti in un periodo di circa 20 anni. I quantitativi che mediamente possono essere ottenuti (effettuando una media nei periodi più rappresentativi dell’indagine 2013-2018) ammontano a circa 12.000 tonnellate per anno.

Per quanto riguarda i boschi di proprietà privata si è fatto riferimento al dato medio relativo ai prelievi effettuati nell’arco temporale di 5 anni (anni 2013 – 2018) che a fronte di un quantitativo utilizzato di circa 83.000 ton/anno danno un dato potenziale di ulteriore biomassa non utilizzata (quindi utilizzabile) di circa 13.000 ton/anno di massa secca.

4.2. Biomasse residuali dal settore agricolo

La bioenergia derivante dalle biomasse agricole è ottenuta dai “rifiuti” delle produzioni agricole e dalle coltivazioni dedicate. Nel termine rifiuti sono compresi tutti quei prodotti che non hanno una finalità alimentare e che sono comunque ottenuti all’interno dei processi produttivi alimentari. I principali prodotti appartenenti a questa categoria sono i residui colturali legnosi provenienti dalla gestione di uliveti, vigneti e frutteti, ed i residui colturali, anche di origine e composizione diversa, provenienti dalle coltivazioni cerealicole.

4.2.1. Residui dei cereali

Le paglie sono il principale sottoprodotto della coltivazione dei cereali, coltivati per la produzione di granella e distribuiti in regione su una superficie complessiva pari a 180.370 ettari. Per tale sottoprodotto può essere prevista la raccolta, attraverso la compattazione in balle (prismatiche o cilindriche) e la successiva destinazione a fini alimentari o come lettiera per il bestiame o, in alternativa, qualora non sia prevista la raccolta, il sottoprodotto è rilasciato direttamente in campo.

Le principali caratteristiche energetiche della paglia sono infatti un discreto p.c.i. che varia tra 17,5 e 19,5 MJ/kg di sostanza secca (ss) ed ha un’umidità alla raccolta compresa tra 14-20%.

Alla luce del nuovo scenario normativo derivante dalla revisione intermedia della PAC, con l’applicazione delle misure legate alla condizionalità, di fatto, gli agricoltori vengono disincentivati alla bruciatura in campo della paglia, pratica questa che fino ad oggi ha risolto il problema del suo smaltimento. Di conseguenza, in assenza di un mercato alternativo, quale potrebbe essere quello bioenergetico, gli agricoltori devono sostenere dei costi di smaltimento aggiuntivi.

La potenzialità di produzione di paglia per i suoli lucani è stimata in 2 ton/ha ma al fine di una quantificazione della reale disponibilità vanno considerate le dimensioni minime aziendali e l’esistenza di sbocchi commerciali alternativi. Sulla base di tali considerazioni e partendo dal dato regionale si sono eliminate:

- la percentuale di produzione di paglia destinata al comparto zootecnico;
- la produzione complessiva di paglia derivante dai comuni con superficie cerealicola al di sotto di 100 ettari.

In merito all’impiego zootecnico si stima che il fabbisogno necessario a soddisfare la domanda interna di natura zootecnica sia pari a circa 132.000 t/anno di paglia, equivalenti ad una superficie investita a cereali pari a 66.000 ettari. Rimangono quindi inutilizzati, per la regione Basilicata, circa 124.000 ha, a cui corrisponde una produzione di 248.000 tonnellate di residui attualmente privi di uno sbocco commerciale certo e consolidato.

4.2.2 Residui delle potature

Traggono origine dalle operazioni di potatura che si eseguono in epoche e con cadenze variabili in funzione delle colture attuate, principalmente durante il periodo di riposo vegetativo.

I residui derivanti dalle colture arboree sono costituiti principalmente da residui di potatura di uliveti, vigneti e frutteti. Le operazioni di raccolta e recupero prevedono tutte una prima fase di accatastamento, in cumuli o in andane.

La possibilità di recuperare i residui di potatura (sarmenti di vite, frasche di olivo, ramaglie di frutteti) per un loro utilizzo a fini energetici è legata alla possibilità di procedere alla raccolta del materiale e, quindi, in funzione alla densità d'impianto, alle modalità di potatura e al conseguente accrescimento delle piante (la forma di allevamento), nonché alla disposizione (grado di frammentazione e pendenza) del terreno. Le principali caratteristiche dei residui considerati vengono sintetizzate nella tabella 4.

Tabella 17 - Principali caratteristiche chimico-fisiche dei residui colturali

Sottoprodotto agricolo	Umidità alla raccolta (%)	Produzione media (t/ha)	p.c.i. (kcal/kg ss)	Frequenza intervento (anni)
Sarmenti vite	45-55	2-6	4.300-4.400	1
Residui olivo	50-55	2,5	4.400-4.500	1
Residui fruttiferi	35-45	2,5	4.300-4.400	1

Nella presente analisi sono state considerate le biomasse provenienti dalle potature delle coltivazioni di ulivo, vite e frutta (arborea). Per valutare la disponibilità di questa biomassa si è considerata come area di approvvigionamento l'intera regione Basilicata. L'impiego dei dati del censimento ISTAT del 2010 [4], al contrario di quanto evidenziato per le superfici ceralicole, non comporta grandi scostamenti dalla realtà attuale, in quanto si tratta di colture meno soggette a consistenti modificazioni colturali nel breve periodo essendo a ciclo poliennale. Inoltre i dati censuari sono stati confrontati con quelli presenti nel nostro sistema informativo territoriale regionale (derivanti dalla nostra fotointerpretazione delle ortofoto del 2006) al fine di individuare la presenza o meno di evidenti scostamenti: in linea di massima non si sono individuati dati a livello comunale che potessero condurre a inficiare la base dati censuaria ufficiale.

Tabella 18 Superfici coltivate ad olivo, vite e frutteto in Basilicata

Territorio	Uliveti (ha)	Vigneti (ha)	Frutteti (ha)
Potenza	11.873	3.638	1.365
Matera	16.128	1.928	14.931
Basilicata	28.002	5.567	16.297

Per la successiva quantificazione della biomassa residuale è stato necessario individuare i coefficienti di residuo medio delle coltivazioni agricole arboree, distinto per le principali colture praticate. Tali coefficienti sono derivati da ricerche condotte in regione dall'Università degli Studi della Basilicata, successivamente mediati con quelli derivanti da rilievi diretti in campo su un consistente numero di campioni effettuati per un quinquennio. I valori ottenuti sono sinteticamente riportati di seguito.

Vigneti: 2 t/ha per le coltivazioni ad alberello (area dell'aglianico); 6 t/ha per le coltivazioni viticole a tendone (uva da tavola) nella zona della murgia materana e del metapontino; 4 t/ha per le coltivazioni a spalliera (nel resto della regione).

Uliveti: 2,5 t/ha all'anno di residuo fresco, misura rappresentativa delle condizioni medie, tenendo conto che le attività di potatura generalmente vengono effettuate su cicli biennali o triennali.

Frutteti: 2,5 t/ha di residuo fresco all'anno, misura rappresentativa delle condizioni medie regionali riscontrate sul territorio, tenendo conto che le attività di potatura generalmente vengono effettuate su cicli annuali.

La tabella seguente propone un primo risultato, al livello provinciale dei quantitativi di residui, espressi in tonnellate di sostanza fresca.

Tabella 19 – Superfici destinate alle diverse coltivazioni e relativi quantitativi di biomassa residuale.

Territorio	Cereali		Vite		Uliveto		Frutteto	
	ha	ton	ha	ton	ha	ton	ha	ton
Potenza	101.496	202.992	3.639	14.556	11.874	29.684	1.366	3.414
Matera	78.874	157.750	1.928	7.713	16.129	40.321	14.932	37.330
Basilicata	180.371	360.742	5.567	22.268	28.002	70.006	16.298	40.744

4.3. Valutazione della potenzialità di produzione di biomassa da colture irrigate con acque reflue in Basilicata.

Nel presente lavoro si è valutata la fattibilità tecnica del riuso delle acque depurate disponibili in Basilicata per l'irrigazione di colture energetiche su suoli marginali a basso valore agronomico. L'individuazione degli impianti di depurazione idonei per il riutilizzo delle acque, sulla base di criteri riguardanti la localizzazione, la tipologia, la potenzialità e il contesto territoriale, è stata condotta con l'ausilio di piattaforme GIS facilmente integrabili con strumenti di pianificazione territoriale.

Ai fini della presente trattazione si considerano esclusivamente le acque reflue di origine urbana tralasciando quelle industriali e miste che hanno problematiche estremamente variabili in funzione della loro provenienza. Le acque reflue urbane, valutabili in Italia in oltre 50. Miliardi di m³, contengono una grande quantità di sostanze agronomicamente utili, tra cui azoto e fosforo, che possono dare valore aggiunto al loro recupero sia in termini economici che ambientali.

Il riutilizzo delle acque reflue, sebbene garantisca un apporto di sostanze organiche nutrienti, porta con sé anche sostanze potenzialmente pericolose. Queste problematiche, che costituiscono la principale motivazione per il ridotto impiego di acque reflue in agricoltura, risultano fortemente ridimensionate per applicazioni su colture destinate a biomassa in filiere energetiche.

In aggiunta l'applicazione su vasta scala del riutilizzo di acque reflue per l'accrescimento di specie vegetali ha un significativo effetto "fitodepurante" con l'abbattimento di importanti quantità di inquinanti dagli scarichi altrimenti recapitati nei corpi idrici ricettori.

Sul piano pratico le maggiori potenzialità per il territorio della Basilicata, potendo disporre di acque per l'irrigazione, riguardano la coltivazione di pioppo con diverse tecniche gestionali.

Le Short Rotation Forestry (SRF), particolarmente adatte alle applicazioni di irrigazione con acque reflue, prevedono la coltivazione in impianti particolarmente fitti (densità variabile tra le 5.000 e le 8.000 piante ad ettaro) di specie legnose a rapido accrescimento, dotate di elevata capacità rigenerativa, a seguito di potature ad intervalli brevi (da 1 a 3 anni).

A meno di casi particolari per i quali risulti tecnicamente fattibile il collettamento in unico impianto dei reflui di più centri abitati, si è valutato in 3.000 AE la dimensione minima dello scarico per la fattibilità del recupero. Alle usuali dotazioni idriche questo corrisponde ad un quantitativo di acqua reflua di 220.000 m³/anno. Ovviamente di tale quantitativo se ne potrà sfruttare ad usi irrigui solo la quantità scaricata nei mesi estivi che ammonta potenzialmente a circa il 50% delle disponibilità annue.

Un ulteriore vincolo è posto dalla distanza dei punti di produzione dell'acqua reflua con le aree irrigue. Nello studio si è valutato pari a 5 km tale distanza con l'ulteriore vincolo di 50m di dislivello per non appesantire il bilancio con eccessivi consumi di energia per i sollevamenti.

Nel presente lavoro sono stati ritenuti idonei alle applicazioni di riutilizzo gli scarichi provenienti da 20 impianti con portate mensili scaricate tra circa 18.000 e 180.000 m³/mese per un totale di 1.480.000 m³/mese.

La stima della risorsa idrica necessaria alle colture è stata effettuata utilizzando i dati forniti dall'ALSIA (Agenzia Lucana di Sviluppo e di Innovazione in Agricoltura), riferiti ai valori medi mensili delle precipitazioni e dell'evapotraspirazione, relativi al periodo 2000-2018. Oltre a fornire informazioni su un periodo molto esteso, essi risultano molto completi, grazie alla copertura di ben 38 stazioni di misura presenti sul territorio lucano.

La fattibilità tecnica ed economica del riutilizzo irriguo delle acque reflue regionali, è stata limitata all'esistenza di tre macro condizioni: abitanti Equivalenti > 3000 unità; esistenza di aree appartenenti a consorzi di bonifica; distanza massima delle aree irrigue dai depuratori pari a 5 km.

La stima del volume totale delle acque reflue dei depuratori considerati idonei al riutilizzo è pari a circa 9 Mm³/mese nel periodo irriguo. Tale quantitativo corrisponde al recupero delle acque prodotte da circa 250.000 abitanti pari a poco meno del 40% della popolazione della regione Basilicata. Evidentemente l'entità complessiva dei recuperi di acque reflue è nettamente più rilevante nelle regioni più popolate come la vicina regione Puglia dove vengono distribuiti circa 400.Mm³ di acque per usi potabili.

Per il calcolo delle superfici irrigabili sono state formulate due ipotesi: la prima, maggiormente cautelativa, basata sul solo riutilizzo delle acque reflue, senza ricorso a fonti convenzionali o ad accumuli; la seconda, invece, che tende a massimizzare il riutilizzo di acqua reflua, prevedendo tuttavia al contempo il ricorso ad altre fonti idriche convenzionali. Nella prima ipotesi si è stimata una superficie irrigabile pari a soli 264 ettari. Questa configurazione, ovviamente, comporta lo sversamento nei corpi idrici recettori delle eccedenze nei mesi in cui le aliquote irrigue necessarie sono minori delle disponibilità. Nella seconda ipotesi invece, che comporta il recupero integrale delle acque reflue nella stagione irrigua per gli impianti ritenuti idonei, si valuta un potenziale irrigabile di 4.350 ettari. Il parametro di riferimento in questo caso è stato l'aliquota irrigua minima che, se da una parte consente di ipotizzare superfici maggiori, dall'altra comporta la necessità di utilizzare risorse idriche anche da fonti convenzionali per un quantitativo di circa 43Mm³/anno distribuiti nella stagione irrigua.

In alternativa si potrebbe valutare la possibilità di invasare i reflui trattati nei periodi non irrigui ma in questo caso oltre a cospicui investimenti si dovrebbe risolvere i problemi di tendenza all'eutrofizzazione di acque ricche di sostanze nutrienti.

La seguente tabella riassume i quantitativi di biomasse potenzialmente producibili, valutate utilizzando le due ipotesi di riutilizzo.

Tabella 20. Sintesi della produttività potenziale di biomassa

Aree disp (ha)	Sup Ir min [ha]	Produttività minima [ton]	Sup Ir max [ha]	Produttività massima [ton]
117.729	264	11.312	4.350	184.817

4.4. Fanghi da trattamento delle acque reflue urbane.

Per la regione Basilicata il trattamento delle acque reflue è affidato al gestore unico Acquedotto Lucano s.p.a. Che è attualmente impegnato in un notevole sforzo di ammodernamento degli impianti finalizzato, tra l'altro ad una più razionale gestione dei fanghi di supero.

Uno dei principali problemi nella gestione dei piccoli impianti in aree poco densamente popolate come l'intera regione Basilicata, dove il 50% dei comuni ha meno di 2000 abitanti ed i soli due capoluoghi superano i 20.000 abitanti, è la centralizzazione dei trattamenti che può aprire a trattamenti più complessi e scenari gestionali diversificati.

Per quanto riguarda le produzioni si è utilizzato un recente studio svolto dall'Acquedotto Lucano in occasione della predisposizione dei bandi di gara per l'affidamento di 10 lotti comprensoriali per un totale di 110 comuni su 131 presenti in regione. Per questi impianti è facoltà dei gestori individuati proporre soluzioni di gestione dei fanghi anche di tipo centralizzato oltre che con tecnologie alternative a quelle bio-meccaniche attualmente in uso. I risultati della valutazione sono riportati nella tabella seguente.

Tabella 21. Stima della produzione di fanghi dalla depurazione di acque reflue in Basilicata.

IMPIANTO	Residenti comune	Abitanti equivalenti allacciati al sistema depurativo	Produzione specifica k(g/AE*anno)	Produzione Annua (su base umida) ton/anno	Produzione Annua (su base secca) ton/anno
Tutti gli impianti censiti	378.023	753.179	21,6	16.246	5.938
Stima su base regionale	562.000	1.119.737	21,6	24.153	8.828

Complessivamente gli impianti sopra riportati coprono il fabbisogno di 562.000 abitanti (ed oltre 1.110.000 AE). Questo porta a stimare per l'intero territorio regionale una produzione di fanghi di 8.828 ton/anno di sostanza secca.

4.5. Frazione organica biodegradabile dei rifiuti solidi urbani.

Per la regione Basilicata i dati relativi alla produzione di rifiuti ed alla loro gestione sono raccolti ed elaborati dall'EGRIB (Ente di gestione dei rifiuti e delle risorse idriche della Basilicata) che al momento ha reso ufficiale i dati fino al 2016 in termini di trend evolutivi di produzione e raccolta differenziata.

Il trend di crescita della raccolta differenziata, relativamente basso fino al 2014, ha visto un deciso incremento con valori che hanno sfiorato il 40% nel 2016 ed il 50% nel 2018 ultimo anno riportato dal rapporto sulla gestione dei rifiuti urbani di ISPRA.

Le intercettazioni procapite di FORSU su base regionale sono ancora basse rispetto al quadro nazionale con circa 60kg/AB*anno contro i 100 kg di media nazionale e gli oltre 120 kg delle regioni più performanti. Il dato è spiegato dalla forte ruralità di molti piccoli centri urbani e dalla totale assenza di impianti di trattamento della frazione organica. Questo comporta alti costi di gestione della stessa FORSU e scoraggia gli sforzi per una sua maggiore intercettazione.

I dati preliminari del 2020 confermano tuttavia il trend positivo dell'incremento di raccolta differenziata che a fine anno si potranno attestare tra il 55 ed il 60%. In questa prospettiva i quantitativi di FORSU raccolti su base regionale, pari a 31.230 ton nel 2017, si stima possano attestarsi intorno alle 50.000 ton a fine 2020 e 60.000 ton a fine 2021.

5. Conclusioni

Le indagini condotte nelle tre regioni, anche se con metodologie ed approfondimenti a diverso livello, hanno consentito di fornire strumenti di analisi e valutazione su scala sovraregionale dei volumi di biomasse disponibili per le filiere bio-energetiche.

Un dato comune emerso dalle valutazioni è la grande discrepanza tra le quantità teoriche e quelle effettivamente destinabili ad impianti di recupero energetico. Il limite più comune è l'eccessiva onerosità del trasporto di materiali, spesso a bassa intensità energetica, verso gli impianti di trasformazione a tecnologia complessa complete di sezioni di produzione di combustibili liquidi. Questi ultimi, decisamente più performanti dei comuni sistemi di combustione diretta o di gassificazione, sono difficilmente scalabili per una loro diffusione sul territorio in prossimità dei centri di produzione delle biomasse. In quest'ottica si prospettano determinanti sistemi intermedi di pretrattamento di dimensione e tipologia variabile in funzione delle esigenze territoriali, che possano far capo a pochi impianti di completamento del processo di produzione di bio-combustibili.

Nella tabella seguente si riporta una sintesi delle valutazioni effettuate per le tre regioni completata, per analogia di analisi, ai dati mancanti su alcuni comparti.

Tabella 22. Valutazione della produzione di biomasse potenzialmente destinabili a filiere bioenergetiche (in giallo le quantità stimate)

	Liquidi (m ³ /anno)	Solidi (ton SS/anno)	Produzione Potenziale (ton SS/anno)
CAMPANIA			
Settore forestale (sottoprodotti)		100.000	
Colture dedicate			
Short rotation forestry			1.000.000
Piante olearie per biodiesel			100.000
Settore agricolo			
Cerealicoltura		79.264	
Altro		287.287	

Settore Zootecnico	9.726.792	1.220.764	
Fanghi di depurazione		106.713	
Residui dall'agroindustria		85.000	
Frazione organica di rifiuti solidi urbani		203.672	
TOTALE CAMPANIA	9.726.792	2.082.700	1.100.000

SICILIA			
Settore forestale (sottoprodotti)		23.516	
Colture dedicate			
Short rotation forestry			4.133.000
Piante olearie per biodiesel			250.000
Settore agricolo			
Cerealicoltura		732.000	
Altro		1.130.768	
Settore Zootecnico	1.000.000	400.000	
Fanghi di depurazione		90.000	
Residui dall'agroindustria		242.000	
Frazione organica di rifiuti solidi urbani		150.000	
TOTALE SICILIA	1.000.000	2.768.284	4.383.000

BASILICATA			
Settore forestale		25.000	
Colture dedicate			
Short rotation forestry			500.000
Piante olearie per biodiesel			50.000
Settore agricolo			
Cerealicoltura		248.000	
Altro		133.018	
Settore Zootecnico	1.000.000	100.000	
Fanghi di depurazione		8.828	
Residui dall'agroindustria		20.000	
Frazione organica di rifiuti solidi urbani		12.000	
TOTALE BASILICATA	1.000.000	546.846	550.000
TOTALE PER LE TRE REGIONI	11.726.792	5.397.830	6.033.000

Rapportando i materiali liquidi al loro contenuto in frazione secca si valuta un quantitativo potenzialmente già disponibile di circa 6Mton/anno corrispondente in valore energetico ad oltre 2Mtep. Si evidenzia che tale valore è strettamente legato alle superfici agricole. Se si considera che le tre regioni oggetto dell'indagine rappresentano circa il 18% dell'intera superficie agricola italiana, si comprende come le potenzialità complessive a livello nazionale siano assolutamente rilevanti.

Tuttavia lo sfruttamento delle quantità presenti non è affatto agevole. L'eterogeneità della composizione dei diversi materiali e la frammentazione delle produzioni risultano il principale ostacolo alla creazione di filiere economicamente ed ambientalmente sostenibili.

Relativamente alla catena logistica di raccolta e trasformazione risultano determinanti le distanze tra le aree di produzione e gli impianti. D'altra parte gli impianti a tecnologia complessa, come quelli di produzione di bio-carburanti, possono essere realizzati solo in scale relativamente grandi (superiori al Mton/anno di prodotto) per cui necessariamente occorre ipotizzare un livello impiantistico intermedio che per dimensioni e complessità sia realizzabile a distanze contenute dalle aree di produzione.

Questo schema, centralizzato per i processi terminali e distribuito per le attività di raccolta e pretrattamento, è alla base del progetto di ricerca PON-Biofeedstock. Nelle fasi successive saranno eseguiti i bilanci energetici ed ambientali ed individuate le filiere ottimizzate per i diversi territori e materiali bio-genici.

Bibliografia

AA.VV Rapporti di progetto PON-Biofeedstock

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Dalla potenzialità alla disponibilità effettiva di materiali e sottoprodotti biogenici sfruttabili ai fini energetici nella regione Basilicata: sostenibilità ambientale ed analisi tecnico-economica

Salvatore Masi^{1,*}, Donatella Caniani¹, Ignazio M. Mancini¹, Marianna Caivano¹, Mario Cozzi², Mauro Viccaro² and Severino Romano²

¹ Scuola di Ingegneria-Università degli Studi della Basilicata Via dell'Ateneo Lucano, 10 -85100 Potenza (IT)

² Scuola di Scienze Agrarie, Forestali ed Ambientali -Università degli Studi della Basilicata Via dell'Ateneo Lucano, 10 -85100 Potenza (IT)

* E-Mail: Salvatore.masi@unibas.it

Abstract: Il lavoro, partendo dalla ricognizione nel territorio della Regione Basilicata del potenziale di approvvigionamento di alcune tipologie particolarmente significative di biomasse residuali, propone un metodo di valutazione per individuare i quantitativi utilizzabili in un contesto di creazione di catene logistiche di approvvigionamento. Il settore forestale è caratterizzato da una forte incertezza sulla stima dei quantitativi di biomassa disponibile e, di conseguenza, della biomassa forestale annua prelevabile. I dati ricavati dall'analisi di 60 piani di assestamento forestale di boschi pubblici consentono di stimare una disponibilità di 15.000 ton/anno. A queste si aggiungono ulteriori 13.000 ton/anno circa ottenibili da boschi privati. Il settore agricolo è quello potenzialmente più produttivo, con una disponibilità superiore a 500.000 ton/anno di residui, ma anche quello più complesso da valorizzare per la creazione di filiere dedicate. Un settore potenzialmente molto produttivo, ma limitato dalla carenza di acque, è costituito dalla coltivazione di specie bio-energetiche dedicate. L'utilizzo di acque reflue può essere una valida risposta e nella memoria si propone una valutazione che ha dato come risultato finale una superficie totale potenzialmente utilizzabile di oltre 4.000 ettari e produzione di biomassa di 180.000 ton/anno. I quantitativi di materiali biogenici presenti sul territorio sono quindi rilevanti. Affinché gli stessi possano diventare una concreta ed economica risorsa energetica è richiesto un importante sforzo di pianificazione e la strutturazione di filiere che coinvolgano le aziende del settore, che dovranno perseguire la sostenibilità dei necessari investimenti, ed il settore pubblico che potrà beneficiare della creazione di nuovi posti di lavoro.

Keywords: Biomasse, residui forestali, acque reflue, inquinamento.

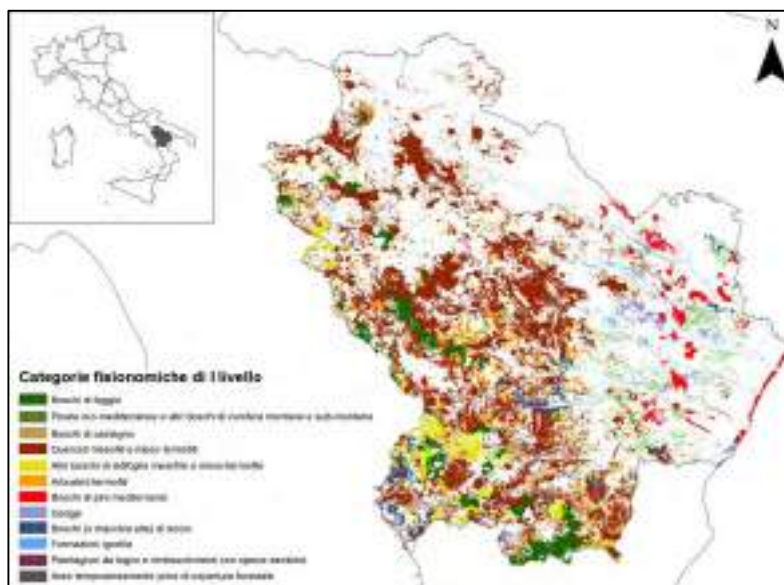
1. Valutazione della potenzialità di produzione di biomassa forestale

In generale, l'obiettivo primario del settore forestale è quello di produrre beni di alto valore, come segati, pannelli di legno o pasta di legno e carta. Per tale motivo, la maggior parte della biomassa legnosa ottenuta per produrre energia è residuo delle operazioni forestali.

La valorizzazione energetica di tali residui, che un tempo venivano lasciati in loco perché senza valore, può dunque rappresentare un valore aggiunto dell'utilizzazione boschiva a supporto delle imprese. Tuttavia, ai fini della pianificazione energetica, la quantificazione della biomassa residuale può presentare delle difficoltà. La disponibilità di biomassa legnosa, e di conseguenze di biomassa residuale prelevabile, è influenzata oltre che da fattori climatici anche dall'estensione delle tagliate, dalle tipologie forestali, dal turno, dalle modalità di gestione selvicolturale (forma di governo), dalle condizioni economiche e dalla normativa che disciplina la materia [1].

In Basilicata, la superficie forestale ammonta a circa 355.405 ettari, pari a oltre un terzo del complessivo territorio regionale, ed è costituita prevalentemente da querceti mesofili e meso-termofili (51,8%), faggete (10%), macchia mediterranea (7,9%), arbusteti termofili (6,9%) ed altri boschi di latifoglie mesofile e meso-termofile (5,5%) [2] (Figura 1). Rispetto alla forma di governo, complessivamente, si registra un sostanziale equilibrio tra le formazioni governate a ceduo (51,6%) e quelle governate ad altofusto (48,4%). La forma di governo a ceduo è principalmente diffusa nella proprietà privata, mentre la forma di governo ad altofusto in quella pubblica. L'obiettivo è di conferire ai soprassuoli pubblici un più alto livello di naturalità. Un quadro della realtà forestale particolarmente articolato che rende la stima della biomassa residuale alquanto complesso.

Figura 1. Distribuzione delle superfici boscate per tipologia



Tuttavia, un dato puntuale per la stima della biomassa forestale e per la quantificazione della biomassa utile per fini energetici è rappresentato dai PAF (Piani di Assestamento Forestale, pervisti a partire dal Regio Decreto Serpieri 3267/1923 e dalla Legge Regionale 42/98). Tali piani detti anche “piani di gestione” o “piani di assestamento dei beni silvo-pastorali” rappresentano uno strumento di

pianificazione che definisce gli interventi colturali utili a conseguire gli obiettivi della proprietà nel rispetto degli indirizzi e dei vincoli definiti in sede regionale. Il PAF contiene un inquadramento della realtà dell'ambiente in cui si opera e dei caratteri quali-quantitativi del complesso forestale oggetto di studio, con un maggiore grado di dettaglio rispetto ai dati inventariali di livello regionale o nazionale. Tali informazioni permettono di stimare con maggiore dettaglio gli interventi selvicolturali da attuare e le quantità di biomassa prelevabile dalla foresta in maniera sostenibile. Detti piani risultano redatti principalmente per la gestione di estese superfici forestali, principalmente di proprietà pubblica. La quota di proprietà forestale privata, essendo estremamente frammentata e polverizzata, è carente di qualsiasi forma di gestione ed è assoggetta solo a quanto previsto dalle prescrizioni di massima e polizia forestale regionali. Di conseguenza, se nella componente pubblica è possibile costruire ed aggregare una base informativa unica, da cui derivare informazioni medie a carattere regionale, la stessa cosa non risulta possibile per la proprietà forestale privata.

Sulla base di quanto detto sopra, di seguito si descrivono le modalità con cui sono stati quantificati i residui forestali nei boschi regionali di proprietà pubblica (Sezione 1.1) e in quelli di proprietà privata (Sezione 2.2).

1.1. Foreste di proprietà pubblica

In Basilicata, circa 120.000 ettari risultano di proprietà pubblica, di questi il 47% appartiene ai comuni, il 6% allo Stato ed il rimanente 6% ad altri Enti.

Ai fini della quantificazione della biomassa disponibile per finalità energetiche, non tutte le formazioni forestali sono state considerate alla stessa maniera: per le pinete mediterranee, pinete montane e formazioni igrofile è stato considerato l'intero ammontare della biomassa, vista la totale assenza di mercato locale del legname per tali formazioni; per le altre tipologie forestali si è optato di considerare la sola quota di residui della ripresa prelevabile, come indicato in Tabella 1. Le percentuali di residui per ciascuna tipologia forestale derivano da una serie di osservazioni in campo condotte in bosco e/o presso imprese di utilizzazione forestali, nonché da dati raccolti in bibliografia [3].

Tabella 1. Percentuali di biomassa residua prelevata per specie (percentuale sull'utilizzazione)

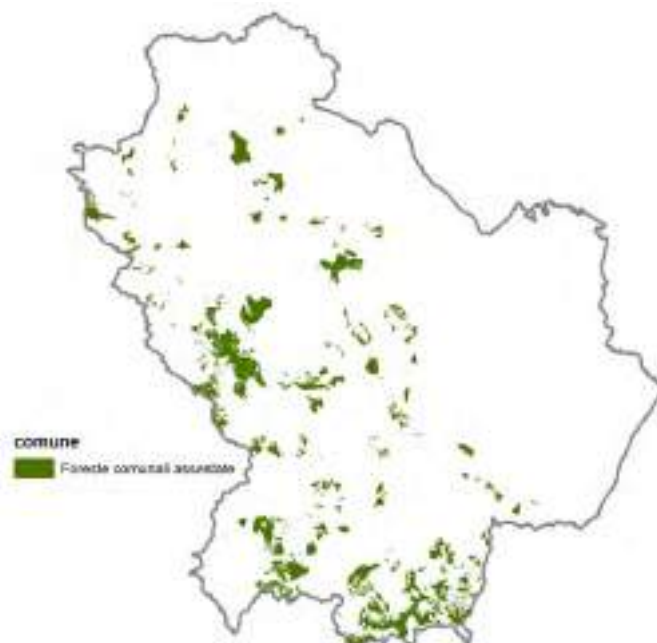
Specie	Altofusto	Ceduo
Faggio	8%	25%
Querceti	15%	20%
Castagno	15%	16%
Ostio carpineti	15%	20%
Macchia a leccio	25%	32%
Piantagioni e rimboschimenti	15%	-

La contabilizzazione delle disponibilità di biomassa è stata effettuata per quelle amministrazioni provviste di PAF (Piano di Assestamento Forestale) quale strumento di gestione delle foreste pubbliche. Il PAF ha un periodo di validità pari a 10 anni e contiene i risultati delle rilevazioni di superficie (distinta per specie e forma di governo), dei quantitativi di capitale forestale (provvigione) e di accrescimento legnoso. Inoltre, nella sezione degli interventi, sono programmate attività di

utilizzo/diradamento, sulla base della quantità da prelevare e dell'anno di utilizzazione.

In regione sono stati raccolti e catalogati 60 PAF, per un totale di oltre 65.000 ettari di territorio forestale assestato. La Figura 2 mostra la distribuzione regionale di PAF. La maggior parte delle superfici assestate risulta essere presente nella provincia di Potenza.

Figura 2. Distribuzione regionale delle superfici assestate (Nostra elaborazione su dati regionali PAF)



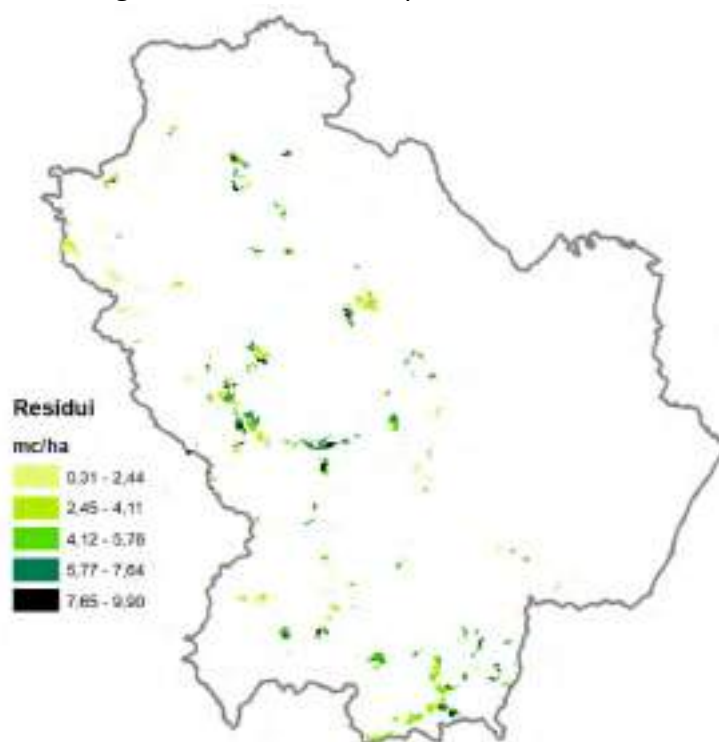
Sulla base delle informazioni contenute nei PAF, ed in particolare sui dati di utilizzazione (superficie, periodo e quantità), è stato possibile stimare i quantitativi di biomassa residuale in funzione delle percentuali riportati in Tabella 1. La biomassa residuale che si rende disponibile dalle utilizzazioni dei boschi comunali e demaniali ammonta a quasi 300.000 tonnellate (Tabella 2), distribuiti in un periodo di circa 20 anni. I quantitativi che mediamente possono essere ottenuti (effettuando una media nei periodi più rappresentativi dell'indagine 2013-2018) ammontano a circa 12.000 tonnellate per anno. La Figura 3 mostra la distribuzione spaziale dei residui.

Tabella 2. Disponibilità di residui per anno

Annualità	Particelle al taglio	Paf Comunali		Paf Demani		Totale	
		Superfici	Residui	Superfici	Residui	Superfici	Residui
anno	n.	ha	ton	ha	ton	ha	ton
2004	6	219	747	101	346	319,2	1.093
2005	15	349	1.739	317	1.791	666,9	3.530
2006	33	898	5.758	316	1.642	1.213,6	7.400
2007	35	850	5.251	359	2.034	1.209,0	7.285
2008	38	969	4.887	426	3.195	1.395,0	8.081
2009	40	1.101	5.055	417	3.717	1.517,7	8.772
2010	48	1.223	5.579	338	2.072	1.561,2	7.652
2011	61	1.679	8.854	422	2.499	2.101,3	11.353
2012	57	1.408	7.483	332	2.284	1.739,8	9.767
2013	63	1.737	10.866	313	2.122	2.050,7	12.988

2014	61	1.460	11.735	296	1.359	1.755,6	13.095
2015	56	1.566	9.986	69	270	1.635,6	10.257
2016	42	1.123	6.668	65	291	1.187,6	6.959
2017	47	1.111	15.386	145	390	1.255,3	15.776
2018	41	929	10.590		0	929,0	10.590
2019	32	808	4.882		0	808,1	4.882
2020	28	638	8.648		0	637,9	8.648
2021	25	661	5.844		0	660,9	5.844
2022	18	522	4.886		0	522,0	4.886
2023	11	295	1.455		0	294,5	1.455
2024	6	169	910		0	168,9	910
2025	2	52	131		0	52,0	131
Altre ann.	119	3.247	137.340		0	3.247,0	137.340
Totale	884	23.012	274.681	3.916	24.012	26.928,0	298.693

Figura 3. Distribuzione spaziale dei residui



1.2. Foreste di proprietà privata

Per quanto riguarda i boschi di proprietà privata si è fatto riferimento al dato medio relativo alle utilizzazioni effettuate nell'arco temporale di 5 anni (anni 2013 – 2018). Tali dati sono stati acquisiti presso gli Ispettorati Ripartimentali delle Foreste e dai Coordinamenti provinciali dei Carabinieri Forestali e riportano, su base regionale, le superfici (ha) e le relative masse prelevate, espresse per tipologia di proprietà e di bosco (massa espressa in mc).

Per tener conto del diverso contributo di residuo apportato dalle diverse formazioni forestali (specie

e forma di governo), si è provveduto a riorganizzare il database facendo riferimento ad otto principali tipologie di bosco, maggiormente rappresentative per il contesto regionale e rappresentate dai boschi di: faggio, querce, castagno, ostro-carpineti, formazioni ripariali (boschi igrofili), macchia a leccio, pinete montane e pinete mediterranee.

I parametri adoperati per la stima della consistenza di biomassa derivante dagli scarti delle utilizzazioni forestali vengono riportati nella tabella 3.

La quantificazione è stata fondata sui dati relativi alle utilizzazioni reali, mediate in un periodo di 5 anni ed effettuate in 122 comuni lucani (nei restanti 9 comuni non sono state effettuate utilizzazioni nel quinquennio analizzato).

Nella tabella 3 si riporta il dettaglio provinciale della quantità media della massa legnosa prelevata annualmente dai soprassuoli privati e della relativa biomassa mediamente disponibile.

Rispetto ai risultati ottenuti mediante l'uso dei PAF, i residui ottenuti per la proprietà privata appaiono meno precisi ma comunque forniscono un'idea di massima del potenziale regionale.

Tabella 3 – Prospetto della quantità media di massa legnosa (t) utilizzata da boschi privati e disponibile annualmente per i comuni della Basilicata.

Provincia	Media Massa utilizzata (t)	Media biomassa disponibile fresca (t)	Media biomassa ad umidità commerciale (12-15%) disponibile (t)
TOTALE PROV. POTENZA	74.955	14.874	11.730
TOTALE PROV. MATERA	8.203	1.530	1.251
TOTALE	83.158	16.404	12.982

2. Valutazione della potenzialità di produzione di biomassa di origine agricola

2.1. Biomassa residuale

La bioenergia derivante dalle biomasse agricole è ottenuta dai “rifiuti” delle produzioni agricole e dalle coltivazioni dedicate. Nel termine rifiuti sono compresi tutti quei prodotti che non hanno una finalità alimentare e che sono comunque ottenuti all'interno dei processi produttivi alimentari. I principali prodotti appartenenti a questa categoria sono:

i residui colturali legnosi provenienti dalla gestione di uliveti, vigneti e frutteti;

residui colturali, anche di origine e composizione diversa, provenienti dalle coltivazioni cerealicole.

Per l'area lucana sono ritenuti idonei alla trasformazione energetica i seguenti prodotti residuali derivanti dal comparto energetico:

1. paglie dei cereali autunno-vernini (frumento tenero e duro, orzo, avena, segale);
2. sarmenti di potatura della vite;
3. ramaglia di potatura dei fruttiferi;
4. ramaglia e frasche di olivo.

2.1.1 Residui dei cereali

Le paglie sono il principale sottoprodotto della coltivazione dei cereali, coltivati per la produzione di granella e distribuiti in regione su una superficie complessiva pari a 180.370 ettari [4]. Per tale sottoprodotto può essere prevista la raccolta, attraverso la compattazione in balle (prismatiche o cilindriche) e la successiva destinazione a fini alimentari o come lettiera per il bestiame o, in alternativa, qualora non sia prevista la raccolta, il sottoprodotto è rilasciato direttamente in campo.

Le principali caratteristiche energetiche della paglia sono infatti un discreto p.c.i. che varia tra 17,5 e 19,5 MJ/kg di sostanza secca (ss) ed ha un'umidità alla raccolta compresa tra 14-20%.

Alla luce del nuovo scenario normativo derivante dalla revisione intermedia della PAC, con l'applicazione delle misure legate alla condizionalità, di fatto, gli agricoltori vengono disincentivati alla bruciatura in campo della paglia, pratica questa che fino ad oggi ha risolto il problema del suo smaltimento. Di conseguenza, in assenza di un mercato alternativo, quale potrebbe essere quello bioenergetico, gli agricoltori devono sostenere dei costi di smaltimento aggiuntivi.

Sulla base di ciò, si è cercato di pervenire ad una stima complessiva a livello regionale della produzione media annua di paglia. A tal fine si è considerata una produzione media regionale ad ettaro di paglia pari a 20 quintali ottenendo così una disponibilità regionale complessiva di paglia 360.000 tonnellate annue per la regione Basilicata.

Però al fine di una quantificazione della reale disponibilità di paglia sul territorio regionale si rende necessario effettuare alcune considerazioni:

- dal punto di vista logistico, considerando anche le difficoltà di organizzazione della raccolta ed i costi di conferimento della paglia, a livello comunale si rende necessario non scendere al disotto di una certa soglia di produzione;
- i produttori conferiranno la paglia alla centrale se questa, che attualmente rappresenta un prodotto di scarto della produzione ceralicola, non presenta sbocchi commerciali a più elevata remuneratività.

Sulla base di tali considerazioni e partendo dal dato regionale si sono eliminate:

- la percentuale di produzione di paglia che dalle dichiarazioni risultanti dall'indagine campionaria da noi condotta viene destinata al comparto zootecnico;
- la produzione complessiva di paglia derivante dai comuni con superficie ceralicola al di sotto di 100 ettari (facendo riferimento al dato censuario ISTAT a livello comunale), in quanto è ipotizzabile che al di sotto di una soglia di produzione minima, difficilmente si possano attivare percorsi efficienti dal punto di vista logistico per la raccolta e conferimento della paglia alla centrale a biomasse.

In merito all'impiego zootecnico, la principale destinazione d'uso è rappresentata dalla lettiera per l'allevamento del bestiame in stalla. Allo scopo è stata condotta una quantificazione del fabbisogno regionale del consumo di paglia per gli allevamenti. Complessivamente, pertanto, si stima che il fabbisogno necessario a soddisfare la domanda interna di natura zootecnica (per lettiera e come componente di razioni alimentari), sia pari a circa 132.000 t/anno di paglia, equivalenti ad una

superficie investita a cereali pari a 66.000 ettari. Rimangono quindi inutilizzati, per la regione Basilicata, circa 124.000 ha, a cui corrisponde una produzione di 248.000 tonnellate di residui attualmente privi di uno sbocco commerciale certo e consolidato.

2.2.2 Residui delle potature

Traggono origine dalle operazioni di potatura che si eseguono in epoche e con cadenze variabili in funzione delle colture attuate, principalmente durante il periodo di riposo vegetativo.

I residui derivanti dalle colture arboree sono costituiti principalmente da residui di potatura di uliveti, vigneti e frutteti. Le operazioni di raccolta e recupero prevedono tutte una prima fase di accatastamento, in cumuli o in andane.

La possibilità di recuperare i residui di potatura (sarmenti di vite, frasche di olivo, ramaglie di frutteti) per un loro utilizzo a fini energetici è legata alla possibilità di procedere alla raccolta del materiale e, quindi, in funzione alla densità d'impianto, alle modalità di potatura e al conseguente accrescimento delle piante (la forma di allevamento), nonché alla disposizione (grado di frammentazione e pendenza) del terreno. Le principali caratteristiche dei residui considerati vengono sintetizzate nella tabella 4.

Tabella 4 - Principali caratteristiche chimico-fisiche dei residui colturali

Sottoprodotto agricolo	Umidità alla raccolta (%)	Produzione media (t/ha)	p.c.i. (kcal/kg ss)	Frequenza intervento (anni)
Sarmenti vite	45-55	2-6	4.300-4.400	1
Residui olivo	50-55	2,5	4.400-4.500	1
Residui fruttiferi	35-45	2,5	4.300-4.400	1

Nella presente analisi sono state considerate le biomasse provenienti dalle potature delle coltivazioni di ulivo, vite e frutta (arborea). Per valutare la disponibilità di questa biomassa si è considerata come area di approvvigionamento l'intera regione Basilicata. L'impiego dei dati del censimento ISTAT del 2010 [4], al contrario di quanto evidenziato per le superfici ceralicole, non comporta grandi scostamenti dalla realtà attuale, in quanto si tratta di colture meno soggette a consistenti modificazioni colturali nel breve periodo essendo a ciclo poliennale. Inoltre i dati censuari sono stati confrontati con quelli presenti nel nostro sistema informativo territoriale regionale (derivanti dalla nostra fotointerpretazione delle ortofoto del 2006) al fine di individuare la presenza o meno di evidenti scostamenti: in linea di massima non si sono individuati dati a livello comunale che potessero condurre a inficiare la base dati censuaria ufficiale (Tabella 5).

Tabella 5 – Superfici regionali (ha) [4]

Territorio	Uliveti	Vigneti	Frutteti
Potenza	11.873	3.638	1.365
Matera	16.128	1.928	14.931
Basilicata	28.002	5.567	16.297

Per la successiva quantificazione della biomassa residuale è stato necessario individuare un coefficiente di residuo medio delle coltivazioni agricole arboree, distinto per le principali colture praticate. Tali coefficienti sono derivati da ricerche condotte in regione dall'Università degli Studi della Basilicata, successivamente mediati con quelli derivanti da rilievi diretti in campo su un consistente numero di campioni effettuati per un quinquennio.

La stima della biomassa pertanto è stata effettuata seguendo il seguente modello:

$$Biomassa = \sum C_i \times PR_i \quad (1)$$

dove $\sum C_i$ sono le superfici destinate alla coltura i-esima e PR_i rappresenta la produzione di residui della coltura i-esima.

Vigneti

I residui della vite sono costituiti sia dal volume dendrometrico dell'intera pianta, derivante dall'espianto del vigneto a fine ciclo al fine di permetterne il reimpianto (circa 20-30 anni), sia dai residui di potatura (i sarmenti) che, invece, si manifestano con cadenza annua. Mentre la legna viene utilizzata prevalentemente per scopi energetici all'interno dell'azienda stessa, i residui di potatura sono per la maggior parte inutilizzati e vengono bruciati a bordo campo oppure trinciati e interrati, nonostante la loro degradazione sia molto lenta.

Dalle analisi bibliografiche relative alla tematica analizzata e dai riscontri diretti in campo si rileva come la produzione media di residui, variabile in funzione di parametri stagionali e colturali, si aggiri tra le 2 e le 6 t/ha all'anno di biomassa fresca. La resa risulta oscillare in tale range a secondo del sistema di impianto e delle aree di riferimento (in particolare sono stati individuati 3 principali sesti praticati in regione a cui corrispondono diverse produzioni di residui: 2 t/ha per le coltivazioni ad alberello (area dell'aglianico); 6 t/ha per le coltivazioni viticole a tendone (uva da tavola) nella zona della murgia materana e del metapontino; 4 t/ha per le coltivazioni a spalliera (nel resto della regione).

Uliveti

La potatura degli uliveti, definita "di produzione", manifesta caratteristiche differenti rispetto a quella della vite sia per intensità che per caratteristiche del materiale di risulta. L'intervento colturale si attua quando la pianta fruttifica e consiste nel mantenere la forma di allevamento scelta per rinnovare e aiutare lo sviluppo dei rami produttivi, favorendo un'illuminazione in tutta la chioma allo scopo di ottimizzare la produzione del frutto. Per quanto riguarda la frequenza di potatura, si ritiene preferibile una ripetizione annuale e, nel caso in cui questa dovesse avvenire a cadenza biennale e triennale, si ravvede la necessità di effettuare interventi di maggiore intensità. Il periodo delle operazioni di potatura, così come per la vite, vengono eseguiti alla ripresa vegetativa (febbraio-marzo).

I residui delle operazioni di potatura sono attualmente destinati in parte al consumo interno dell'azienda agricola, nella frazione legnosa di maggiori dimensioni, mentre la componente di minori dimensioni viene allontanata dal campo e bruciata.

Le quantità di residui ottenibili, risulta piuttosto eterogenea, dipendendo sia dalle caratteristiche stazionali (termo-climatiche, morfologia del terreno, ecc.), sia dalla densità e dal sesto di impianto e sia, infine, dalla possibile irrigazione.

Dai dati e dalle esperienze realizzate sul territorio regionale, nonché dai questionari somministrati agli agricoltori è risultato che si rendono disponibili circa 2,5 t/ha all'anno di residuo fresco, misura ampiamente rappresentativa delle condizioni medie, tenendo conto che le attività di potatura generalmente vengono effettuate su cicli biennali o triennali;

Frutteti

Per i frutteti (inclusendo anche gli agrumeti presenti nel comprensorio metapontino) vale quanto già detto relativamente agli uliveti, anche se la cadenza degli interventi colturali e, pertanto, della produzione di residui si verifica annualmente.

I rilievi effettuati hanno permesso di quantificare la produzione media di residui in circa 2,5 t/ha di residuo fresco all'anno, misura ampiamente rappresentativa delle condizioni medie regionali riscontrate sul territorio, tenendo conto che le attività di potatura generalmente vengono effettuate su cicli annuali.

La tabella 6 propone un primo risultato, al livello provinciale dei quantitativi di residui, espressi in tonnellate di sostanza fresca.

Tabella 6 – Superfici destinate alle diverse coltivazioni e relativi quantitativi di biomassa residuale.

Territorio	Cereali		Vite		Uliveto		Frutteto	
	ha	ton	ha	ton	ha	ton	ha	ton
Potenza	101.496	202.992	3.639	14.556	11.874	29.684	1.366	3.414
Matera	78.874	157.750	1.928	7.713	16.129	40.321	14.932	37.330
Basilicata	180.371	360.742	5.567	22.268	28.002	70.006	16.298	40.744

3. Valutazione della potenzialità di produzione di biomassa da colture irrigate con acque reflue

La disponibilità di acqua a scopi irrigui costituisce fattore determinante per gli esiti produttivi delle coltivazioni agrarie degli ambienti caldo-aridi dell'Italia meridionale.

La disponibilità futura dell'acqua, in quanto risorsa finita e vulnerabile, dipende fortemente da una gestione che preveda la riduzione dei consumi, degli sprechi e delle perdite. La salvaguardia qualitativa e quantitativa della risorsa idrica dovrebbe prevedere il passaggio del ciclo delle acque da "ciclo aperto" a "ciclo chiuso".

Il riutilizzo delle acque opportunamente depurate oltre alla valenza irrigua consente un efficace recupero di sostanze fertilizzanti ed un migliore controllo dell'inquinamento.

Nel presente lavoro si è valutata la fattibilità tecnica del riuso delle acque depurate disponibili in Basilicata per l'irrigazione di colture energetiche su suoli marginali a basso valore agronomico. L'individuazione degli impianti di depurazione idonei per il riutilizzo delle acque, sulla base di criteri riguardanti la localizzazione, la tipologia, la potenzialità e il contesto territoriale, è stata condotta con l'ausilio di piattaforme GIS facilmente integrabili con strumenti di pianificazione territoriale.

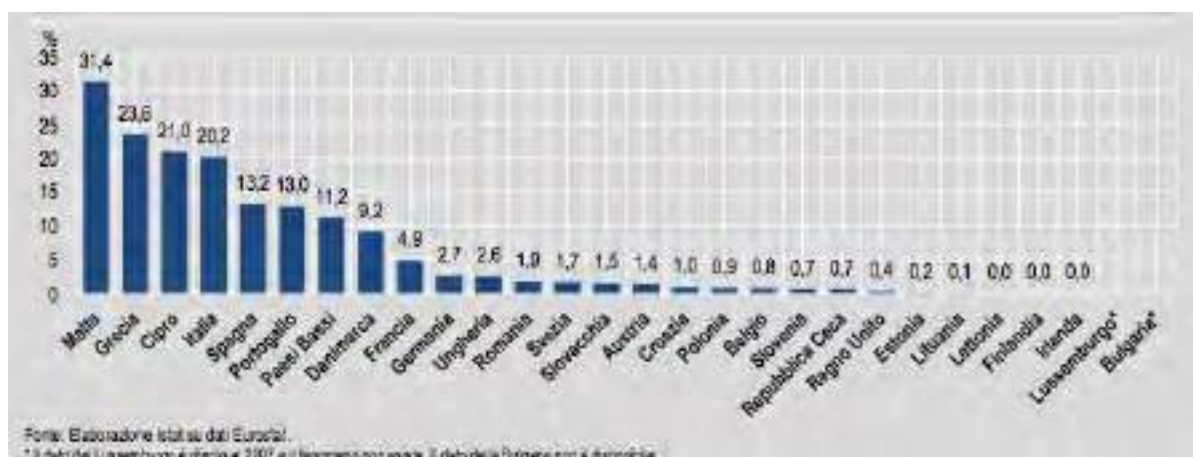
3.1. Il contesto Italiano ed Europeo

In Italia il prelievo alla fonte di acqua per uso potabile è superiore a 400 litri/abitante giorno, tra i più alti dell'Unione Europea. Per effetto delle perdite nei sistemi di distribuzione idrica e collettamento fognario circa la metà si traduce in afflussi ai sistemi depurativi e, quindi, reflui potenzialmente disponibili per il riutilizzo.

La superficie irrigabile italiana è stimata in oltre 4 milioni di ettari, distribuiti tra le circa 572.000 aziende agricole. In Europa, la diffusione e l'importanza delle pratiche irrigue sono significativamente maggiori negli stati membri meridionali, in particolar modo nell'area mediterranea. I dati Istat mostrano come per l'Italia, nel 2016, la superficie irrigata si attesti al 20,2% del totale della superficie agricola utilizzata (SAU).

In Basilicata, secondo le statistiche Istat del 2010, la SAU è pari a circa 368.400 ettari, il 75% della SAT (Superficie Agricola Totale). Soltanto il 10% della SAU risulta essere irrigato. Essa è adibita per il 67% a seminativi, per il 20% a prati e pascoli, per il 12% a colture legnose agrarie e per l'1% a viti. Le colture prevalenti sono le cerealicole con circa il 39% della SAU.

Figura 4. Superficie irrigata nei paesi dell'unione europea a 28 , anno 2016 (Fonte: ISTAT).



La grande quantità di risorsa idrica utilizzata in Basilicata, stimabile in circa un miliardo di metri cubi all'anno, è sfruttata in larga parte per uso irriguo e potabile anche per le esigenze della vicina regione Puglia. Complessivamente oltre 300 Mm³ di acqua vengono utilizzati per scopi potabili e, di conseguenza, ridotti ad acque reflue.

3.2. Le acque reflue

Ai fini della presente trattazione si considerano esclusivamente le acque reflue di origine urbana tralasciando quelle industriali e miste che hanno problematiche estremamente variabili in funzione della loro provenienza. Le acque reflue urbane, valutabili in Italia in oltre 50. Miliardi di m³, contengono una grande quantità di sostanze così classificabili:

- Sostanze solide in sospensione, separabili con trattamenti fisici;
- Composti organici biodegradabili, composti essenzialmente da proteine, carboidrati e grassi, e misurati attraverso BOD (Biochemical Oxygen Demand) e COD (Chemical Oxygen Demand);

- Microorganismi tra cui patogeni potenzialmente pericolosi;
- Nutrienti essenziali per la crescita vegetale ed in particolare azoto, fosforo e carbonio.

Le acque reflue urbane contengono inoltre microinquinanti inorganici ed organici, residui di principi farmaceutici e microplastiche. I livelli di concentrazione di tali sostanze sono di norma inferiori agli attuali limiti normativi ma è aperto il dibattito sulla loro pericolosità ambientale anche se trattati agli attuali limiti normativi.

3.3. Il riutilizzo delle acque reflue per la coltivazione di biomasse

Il riutilizzo delle acque reflue, sebbene garantisca un apporto di sostanze organiche nutrienti, porta con sé anche sostanze potenzialmente pericolose. Queste problematiche, che costituiscono la principale motivazione per il ridotto impiego di acque reflue in agricoltura, risultano fortemente ridimensionate per applicazioni su colture destinate a biomassa in filiere energetiche.

In aggiunta l'applicazione su vasta scala del riutilizzo di acque reflue per l'accrescimento di specie vegetali ha un significativo effetto "fitodepurante" con l'abbattimento di importanti quantità di inquinanti dagli scarichi altrimenti recapitati nei corpi idrici ricettori.

Sul piano pratico le maggiori potenzialità per il territorio della Basilicata, potendo disporre di acque per l'irrigazione, riguardano la coltivazione di pioppo con diverse tecniche gestionali.

Le Short Rotation Forestry (SRF) prevedono la coltivazione in impianti particolarmente fitti (densità variabile tra le 5.000 e le 8.000 piante ad ettaro) di specie legnose a rapido accrescimento, dotate di elevata capacità rigenerativa, a seguito di potature ad intervalli brevi (da 1 a 3 anni). Le Medium Rotation Forestry (MRF) prevedono la coltivazione di specie legnose a rapida crescita, ma con turni di taglio variabili dai 4 ai 6 anni e durata di vita della piantagione di 10-15 anni (2-3 raccolti).

Il progetto FAES (Filiera Agro-Energetica Siciliana), sviluppato in collaborazione con MiPAAFT (Ministero delle Politiche Agricole, Alimentari e Forestali) ha redatto un manuale tecnico e disciplinare sulla coltivazione in Sicilia del pioppo SRF e MRF, esprimendo le differenti peculiarità a seconda della differente tipologia. Tale studio fissa in 15 anni il periodo minimo di impianto con turni di raccolta da 3 a 5 anni. Lo stesso studio inoltre conferma l'idoneità di terreni anche senza particolari qualità agronomiche purché siano disponibili sufficienti quantitativi di acqua per l'irrigazione nei mesi caldi. Un lavoro condotto da ISPRA, "Studio sull'utilizzo di biomasse combustibili e biomasse rifiuto per la produzione di energia", specifica come il pioppo necessiti di almeno 700 mm di acqua all'anno, evidenziando quanto sia sensibile ai periodi prolungati di siccità estiva.

La metodologia impiegata per il calcolo della quantità da fornire alla specifica coltura è ispirata ai consolidati metodi di bilancio evapotraspirativo nelle ipotesi di massima produttività delle colture [5]. Il consumo idrico della coltura, *Etc*, è funzione del coefficiente colturale, *Kc*, e dell'evapotraspirazione colturale di riferimento, *Eto*, secondo la seguente relazione:

$$Etc = Kc * Eto \quad (2)$$

Tabella 7. Coefficienti colturali mensili per la Regione Basilicata [5].

Mese	Kc	Mese	Kc	Mese	Kc
Aprile	0,63	Giugno	1	Agosto	2,27
Maggio	0,63	Luglio	2,04	Settembre	3,66

A meno di casi particolari per i quali risulti tecnicamente fattibile il collettamento in unico impianto dei reflui di più centri abitati, si è valutato in 3000 AE la dimensione minima dello scarico per la fattibilità del recupero. Alle usuali dotazioni idriche questo corrisponde ad un quantitativo di acqua reflua di 220.000 m³/anno. Ovviamente di tale quantitativo se ne potrà sfruttare ad usi irrigui solo la quantità scaricata nei mesi estivi che ammonta potenzialmente a circa il 50% delle disponibilità annue.

Un ulteriore vincolo è posto dalla distanza dei punti di produzione dell'acqua reflua con le aree irrigue. Nello studio si è valutato pari a 5 km tale distanza con l'ulteriore vincolo di 50m di dislivello per non appesantire il bilancio con eccessivi consumi di energia per i sollevamenti.

La portata media affluente ad ogni singolo impianto di depurazione lucano è stata calcolata per via indiretta, assumendo la dotazione idrica indicata dall'Autorità di Bacino della Basilicata nel Piano Stralcio del Bilancio Idrico: per ciascun comune si è ipotizzata una dotazione di base pari a 200 l/ab*d, cui sommare un contributo variabile, funzione della classe demografica, da 60 l/d per centri sotto i 5000 AE, a 120 l/d per centri sopra i 50.000 AE e 180 l/d per i capoluoghi. La portata media su base annua risulta essere:

$$Q_{med} = \alpha * d * P \quad (3)$$

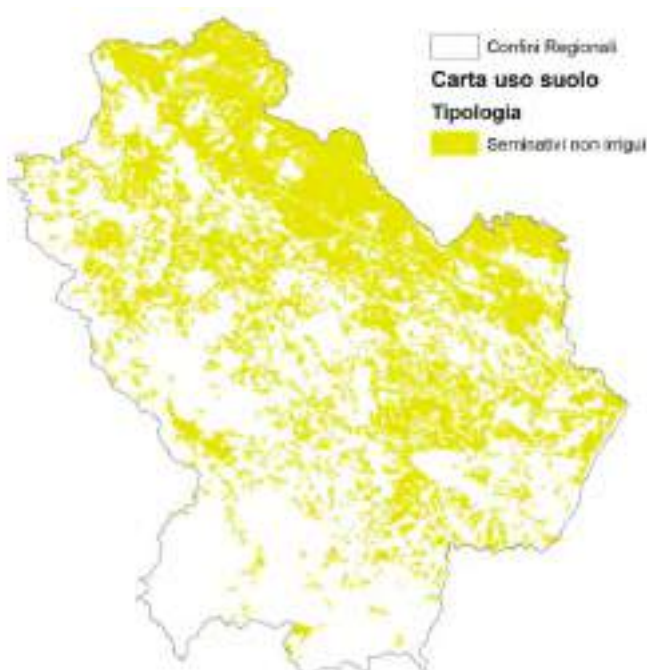
dove Q_{med} è la portata media su base annua (m³/anno), α è il coefficiente di afflusso in fognatura, assunto pari a 0,8, d è la dotazione idrica (l/AB*d) "P" è la popolazione servita.

Complessivamente sono stati ritenuti idonei alle applicazioni di riutilizzo gli scarichi provenienti da 20 impianti con portate mensili scaricate tra circa 18.000 e 180.000 m³/mese per un totale di 1.480.000 m³/mese.

3.4. L'uso del suolo

I dati sull'uso del suolo e sulla copertura vegetale, utili ad individuare le aree irrigabili, sono stati ricavati dalla Carta di Uso del Suolo digitalizzata, redatta nell'ambito del progetto "Corine Land Cover", specificamente destinato al rilevamento e al monitoraggio delle caratteristiche del territorio.

Nel presente lavoro, sono state considerate irrigabili con acque reflue depurate le superfici agricole classificate con il codice 211 (Terreno arabile non irrigato), essendo solitamente colture poco redditizie e quindi facilmente suscettibili a cambi di ordine colturale, con particolare attenzione ai demani regionali che non hanno destinazione d'uso differente da quella agricola.

Figura 5. Selezione tipologia di copertura del suolo: Cod 211: Arabile non irrigato (Corine 2018)

L'estensione complessiva delle superfici individuate è risultata pari a 405.419 ha

3.5. Aspetti climatici dell'area di interesse

La stima della risorsa idrica necessaria alle colture è stata effettuata utilizzando i dati forniti dall'ALSIA (Agenzia Lucana di Sviluppo e di Innovazione in Agricoltura), riferiti ai valori medi mensili delle precipitazioni e dell'evapotraspirazione, relativi al lasso temporale 2000-2018. Oltre a fornire informazioni su un periodo molto esteso, essi risultano molto completi, grazie alla copertura di ben 38 stazioni di misura presenti sul territorio lucano. Poiché la stagione irrigua può essere limitata ai mesi da Aprile a Settembre, sono stati estrapolati i dati di precipitazione ed evapotraspirazione relativi ai periodi irrigui. Per brevità si riportano solo i dati relativi alle medie regionali.

Si è dunque proceduto al calcolo della Pioggia Utile (Pe), attraverso la seguente relazione [5]:

$$Pe = fc (1,253 * P^{0,824} - 2,935) * 10^{0,001Etc} \quad (4)$$

in cui:

Pe = pioggia utile [mm]

fc = parametro adimensionale funzione dell'umidità del suolo assunto pari a 1

P = piovosità mensile totale [mm/m2]

Etc = consumo idrico della coltura

In tabella 8 sono riportati i valori mensili di pioggia utile così calcolati.

Tabella 8. Valori medi mensili regionali dei parametri significativi per il calcolo delle necessità idriche di irrigazione. (elaborazioni su dati ALSIA 2000-2018)

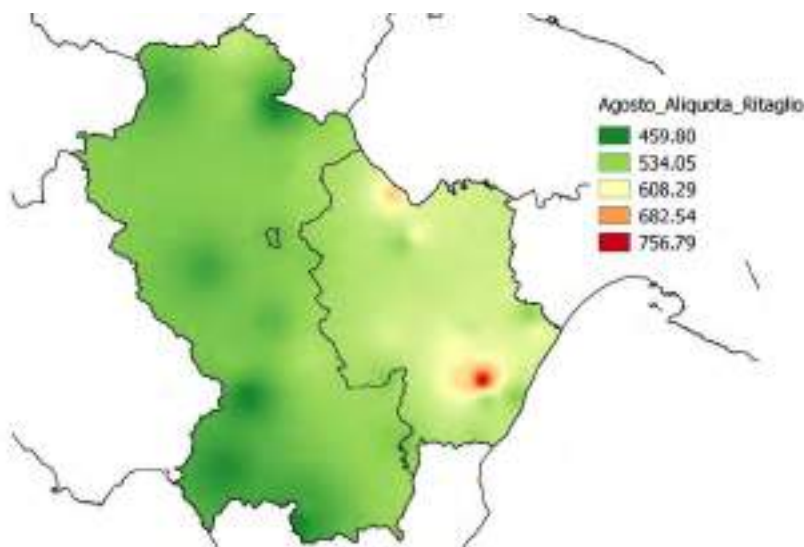
PRECIPITAZIONI p [mm]					
Aprile	Maggio	Giugno	Luglio	Agosto	Settembre
54,1	48,3	35,7	31,0	30,9	55,9
EVAPOTRASPIRAZIONE E [mm]					
106,0	150,8	186,7	213,3	190,7	123,0
Consumo idrico della coltura Etc [mm]					
66,8	94,9	186,7	435,0	623,4	363,1
Pioggia utile Pu [mm]					
35,3	34,0	31,9	46,7	75,3	87,7

Infine, è stato valutato il quantitativo mensile di risorsa idrica, definito 'Aliquota irrigua', da somministrare alla coltura in aggiunta alle precipitazioni per soddisfare i fabbisogni idrici, come differenza tra il consumo idrico Etc ed il valore della pioggia utile sopra calcolato (tab. 9).

Tabella 9. Aliquota irrigua

Aliquota irrigua Airr [mm]					
Aprile	Maggio	Giugno	Luglio	Agosto	Settembre
31,6	61,0	154,9	385,9	548,0	363,1

I risultati sono stati elaborati con un software GIS affinché, attraverso la creazione di mappe di interpolazione dei dati delle stazioni meteo-climatiche, fosse possibile estrapolare, per ogni area di interesse, il valore sito-specifico. La figura 6 mostra un esempio tipo dei dati mensili interpolati.

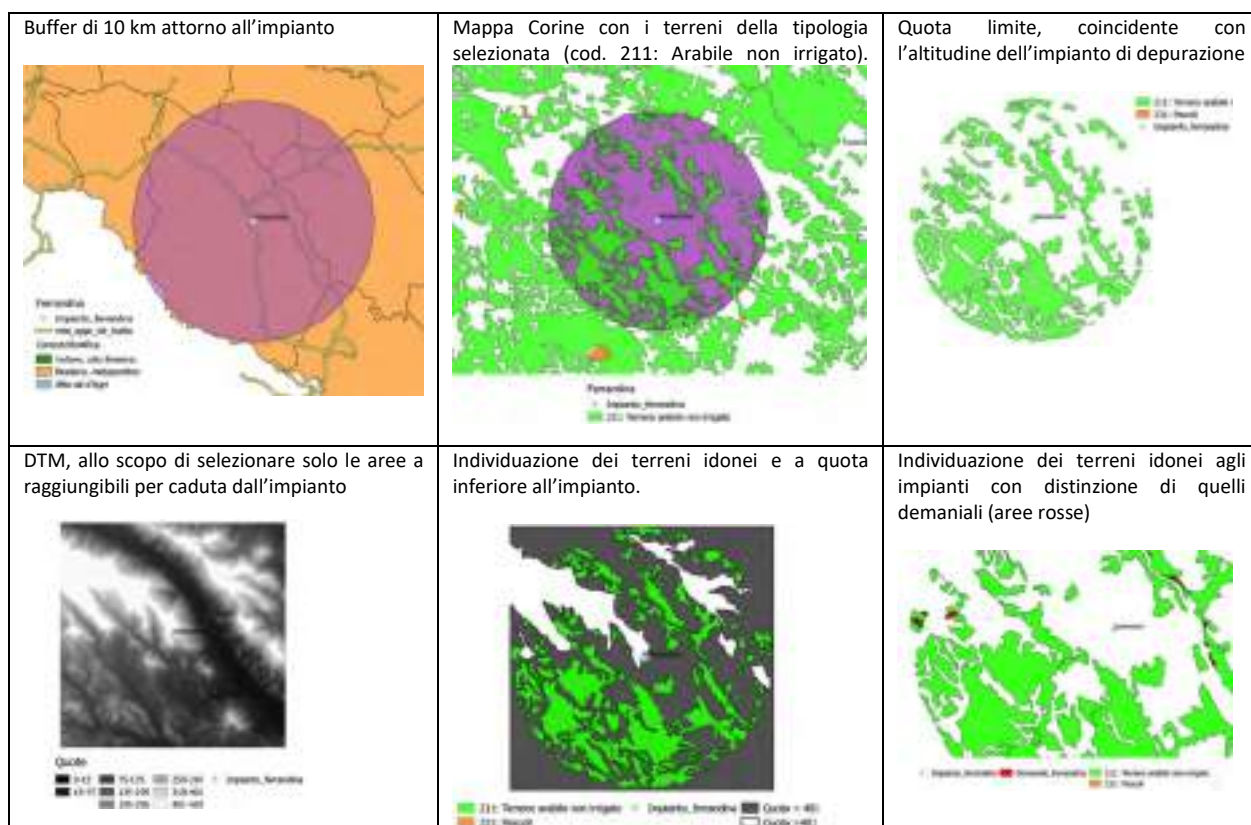
Figura 6. Mappa di interpolazione dati di Agosto dell'aliquota irrigua

3.6. Individuazione degli impianti e dei suoli idonei

La fattibilità tecnica ed economica del riutilizzo irriguo delle acque reflue regionali, è stata limitata all'esistenza di tre macro condizioni: abitanti Equivalenti > 3000 unità; esistenza di aree appartenenti a consorzi di bonifica; distanza massima delle aree irrigue dai depuratori pari a 5 km.

Nel seguito sono riportate, con riferimento ad uno specifico caso studio (Ferrandina), le fasi della procedura sviluppata ed utilizzata per l'individuazione delle aree irrigabili, per ciascun impianto lucano precedentemente selezionato.

Figura 7. Procedura per l'individuazione delle aree adatte agli impianti



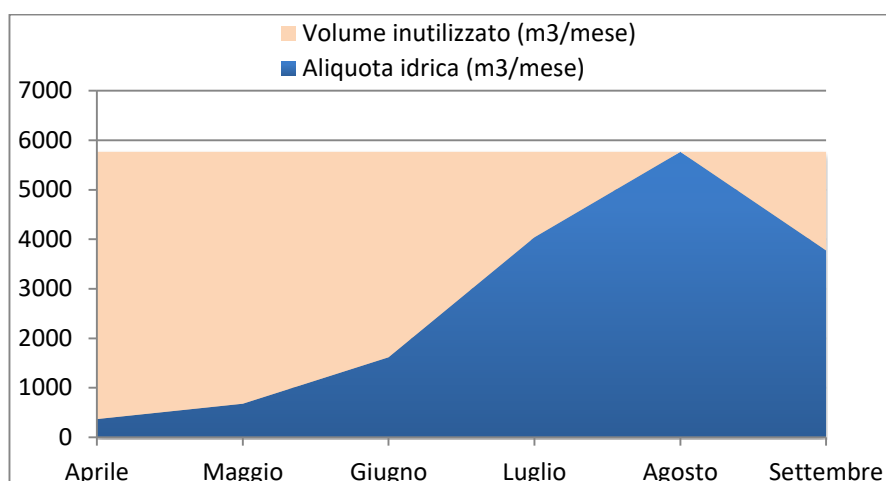
Per il calcolo delle superfici effettivamente irrigabili sono state formulate due ipotesi. La prima considera, come parametro per il dimensionamento, l'aliquota irrigua mensile massima, la seconda utilizza, invece, l'aliquota mensile minima.

Nella prima ipotesi si suppone di utilizzare esclusivamente le acque reflue scaricate dai depuratori. Le superfici irrigabili (S_{irr}) saranno date da:

$$S_{irr} = Q / A_{irr} \quad (5)$$

Dove Q è la portata disponibile e A_{irr} è l'aliquota irrigua calcolata per la coltivazione prescelta. E' evidente che tale approccio non sfrutta completamente il potenziale irriguo dei reflui disponibili il cui impiego è condizionato dal massimo fabbisogno del mese di agosto, unico mese in cui si riutilizza l'intero quantitativo disponibile, mentre per tutti gli altri mesi il recupero è parziale per azzerarsi nei mesi invernali.

Il grafico in figura 8 mostra, per un impianto tipo (Comune di Matera), la differenza tra la quantità di acqua reflua impiegata e quella rilasciata nel corpo idrico.

Figura 8. Impiego di acque reflue ed eccedenze idriche per ettaro irrigato per il sito di Matera

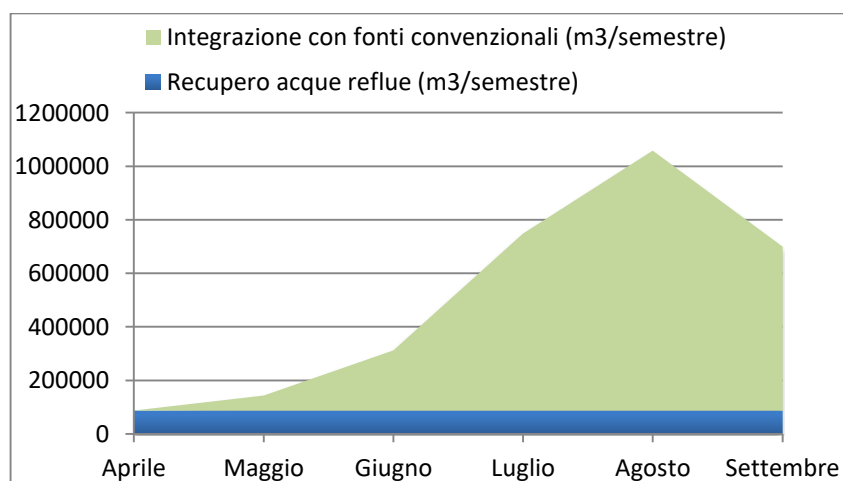
Nel semestre irriguo per l'impianto di Matera vengono riutilizzate 243.00 m³ di acqua a fronte di 275.000 m³ di acqua scaricata con un coefficiente di utilizzo inferiore al 50%. Complessivamente verrebbero irrigati circa 15 ettari di coltivazione a pioppo.

Nella seconda ipotesi di impiego delle acque reflue si punta al pieno utilizzo delle stesse per l'intero semestre irriguo. Evidentemente in questo caso è necessario integrare l'irrigazione con acque reflue con altre fonti convenzionali.

Il grafico in figura 9 mostra, ancora per l'impianto di Matera, la distribuzione tra acque reflue e acque convenzionali per l'irrigazione di un comparto irriguo di 180 ha che corrisponde al 100% del recupero di acque reflue nel semestre irriguo.

Nel semestre irriguo saranno utilizzate 518.000 m³ di acque reflue, recuperando di conseguenza il potenziale di fertiirrigazione che si dirà di seguito, a fronte di un impiego di circa 2.500.000 m³ di acque convenzionali.

Evidentemente, in funzione delle disponibilità di acque convenzionali, possono essere implementati piani di recupero parziale del contingente di acque reflue. Una ulteriore possibilità per la limitazione di impiego di acque convenzionali consiste nella realizzazione di bacini di accumulo di acque trattate. Tale ipotesi pone però più di qualche problema per i pericoli di eutrofizzazione delle acque accumulate.

Figura 9. Impiego di acque reflue ed integrazione con acque convenzionali per il sito di Matera

3.5. Aspetti ambientali dell'impiego di acque reflue

Uno dei principali benefici del riutilizzo delle acque reflue consiste nel mancato sversamento di sostanze nutrienti nei corpi idrici recettori. Queste, infatti, comportando un aumento dei livelli trofici, possono causare gravi alterazioni degli equilibri ecosistemici.

Nelle regioni meridionali, dato il carattere estremamente variabile dei sistemi fluviali (o per meglio dire torrentizi), gli sforzi per raggiungere livelli accettabili della qualità delle acque superficiali sono spesso vanificati dall'immissione di acque reflue trattate con rapporti di diluizione che in estate spesso superano il valore di 1/1. E' evidente in questi casi che l'eliminazione degli apporti di acque reflue è fondamentale per il miglioramento della qualità ambientale complessiva di questi delicati sistemi idrici.

Nella tabella 10 sono riportati i quantitativi dei principali inquinanti non immessi nei corsi d'acqua per effetto del riutilizzo irriguo delle acque reflue, ipotizzando che i depuratori scarichino le acque reflue a concentrazioni conformi a quanto indicato nella normativa vigente. Non meno importante è il valore ambientale di oltre 100 tonnellate di fosforo e 800 tonnellate di azoto che vanno a coprire parte del fabbisogno di fertilizzanti della coltura irrigata.

Tabella 10. Stima dei quantitativi di sostanze nutrienti non riversate nei corpi recettori

Portata riutilizzata [m3]		Limite allo scarico [mg/l]			Scarico evitato nell'ipotesi di massimo riutilizzo [kg/anno]		
Minimo riutilizzo	Massimo riutilizzo	BOD ₅	Ntot.	Ptot	BOD ₅	N totale	P totale
4.199.764	8.902.056	25	15	2	1.335.308	801.185	106.825

Lo studio effettuato si è concentrato sull'individuazione dei siti che consentano il miglior utilizzo possibile delle acque reflue che tutt'ora vengono rilasciate nei corpi idrici recettori senza che ne sia sfruttato il potenziale. La valutazione dei siti aventi le caratteristiche richieste ha dato come risultato finale una superficie totale potenzialmente utilizzabile di 117.729 ettari pari a circa il 12% della superficie regionale. Si tratta evidentemente di un'area enorme e di gran lunga superiore alle effettive disponibilità di acque reflue sia in valore assoluto che, a maggior ragione, secondo i criteri di fattibilità tecnico economica sopra esposti.

La stima del volume totale delle acque reflue dei depuratori considerati idonei al riutilizzo è pari a circa 9 Mm³/mese nel periodo irriguo. Tale quantitativo corrisponde al recupero delle acque prodotte da circa 250.000 abitanti pari a poco meno del 40% della popolazione della regione Basilicata. Evidentemente l'entità complessiva dei recuperi di acque reflue è nettamente più rilevante nelle regioni più popolate come la stessa regione Puglia dove vengono distribuiti circa 400.Mm³ di acque per usi potabili.

Per il calcolo delle superfici irrigabili sono state formulate due ipotesi: la prima, maggiormente cautelativa, basata sul solo riutilizzo delle acque reflue, senza ricorso a fonti convenzionali o ad accumuli; la seconda, invece, che tende a massimizzare il riutilizzo di acqua reflua, prevedendo tuttavia al contempo il ricorso ad altre fonti idriche convenzionali. Utilizzando la prima metodologia di calcolo, si è stimata una superficie irrigabile pari a soli 264 ettari. Questa configurazione, ovviamente, comporta lo sversamento nei corpi idrici recettori delle eccedenze nei mesi in cui le aliquote irrigue necessarie

sono minori delle disponibilità. Nella seconda configurazione invece, che comporta il recupero integrale delle acque reflue nella stagione irrigua per gli impianti ritenuti idonei, si valuta un potenziale irrigabile di 4.350 ettari. Il parametro di riferimento in questo caso è stato l'aliquota irrigua minima che, se da una parte consente di ipotizzare superfici maggiori, dall'altra comporta la necessità di utilizzare risorse idriche anche da fonti convenzionali per un quantitativo di circa 43Mm³/anno distribuiti nella stagione irrigua. Tale quantitativo potrebbe essere agevolmente reperibile in un territorio dove i soli invasi ammontano ad oltre 900Mm³ e sono presenti importanti risorse idriche sotterranee. I quantitativi di acque convenzionali potrebbero essere ridotti sensibilmente, fino al 50% rinunciando alle massime rese di crescita (coltivazioni in semi-irriguo) ed utilizzando ulteriori fonti idriche non convenzionali come le "acque basse" provenienti dalle reti di bonifica che nella fascia ionica lucana ammontano da sole ad oltre 10Mm³/anno.

In alternativa si potrebbe valutare la possibilità di invasare i reflui trattati nei periodi non irrigui ma in questo caso oltre a cospicui investimenti si dovrebbe risolvere i problemi di tendenza all'eutrofizzazione di acque ricche di sostanze nutrienti.

La seguente tabella 11 riassume i quantitativi di biomasse potenzialmente producibili, valutate utilizzando le due ipotesi di riutilizzo.

Tabella 11. Sintesi della produttività potenziale di biomassa

Aree disp (ha)	Sup Ir min [ha]	Produttività minima [ton]	Sup Ir max [ha]	Produttività massima [ton]
117.729	264	11.312	4.350	184.817

Come è evidente i due scenari abbracciano un ventaglio molto ampio di possibilità da valutare in base ai fattori locali in un'ottica di gestione integrata del ciclo delle acque. Il quantitativo di biomassa così disponibile potrà essere considerato ai fini dell'integrazione, necessariamente graduale, con altre fonti rinnovabili di risorse bio-geniche. I quantitativi massimi stimati di riutilizzo di acque reflue, e quindi di produzione di biomassa, potrebbero crescere ulteriormente in funzione della riorganizzazione del sistema di collettamento delle acque reflue e la realizzazione di impianti da almeno 1Mm³/anno di acque trattate che, come già detto, può essere assunto come il limite per un utilizzo economico della risorsa.

4. Conclusioni

I risultati del presente lavoro confermano la notevole potenzialità del settore biomasse nel territorio della regione Basilicata. Tuttavia la sostenibilità economica dell'impiego dei materiali esistenti ed ottenibili da nuovi impianti è fortemente condizionata dalla frammentazione e variabilità temporale delle produzioni.

In particolare Le dinamiche legate alla pianificazione forestale non sono costanti nel tempo; i trend suggeriscono un aumento delle percentuali di superfici pubbliche assestate ma comunque legato agli investimenti pubblici previsti in sede regionale. Lo stesso prelievo previsto dai piani di assestamento

forestale spesso non avviene a causa di mercati estremamente variabili nel tempo e per la forte concorrenza di beni sostituti (il metano).

Questi elementi, se da una parte destano preoccupazione, evidenziano la necessità di individuare nuove alternative e nuove filiere a cui destinare il materiale legnoso.

Analogamente per quanto riguarda i residui da attività agricole, dove evidentemente non esiste un mercato di impiego diretto, le filiere energetiche rappresentano una concreta alternativa alla totale distruzione cui spesso sono destinate le stesse con gli evidenti risvolti ambientali.

In ultimo la possibilità di destinare aree agricole incolte o sottoutilizzate alla produzione di biomasse nel sud Italia è strettamente legata alla disponibilità di risorsa idrica. Allargando la valutazione di sostenibilità agli aspetti ambientali il riuso di acque reflue rappresenta una concreta alternativa con produzioni complessive paragonabili a quelle del comparto agricolo e forestale.

Bibliografia

1. Van Belle, J.F.; Temmerman, M.; Schenkel, Y. Three level procurement of forest residues for power plant. *Biomass and Bioenergy* **2003**, 24(4-5), 401-409.
2. Atlante. Regione Basilicata-INEA, 2006.
3. Cozzi, M.; Di Napoli, F.; Viccaro, M.; Romano, S. Use of forest residues for building forest biomass supply chains: technical and economic analysis of the production process. *Forests* **2013**, 4(4), 1121-1140.
4. Censimento agricoltura 2010. Available online: <http://dati-censimentoagricoltura.istat.it/Index.aspx> (accessed on 12 Feb 2019)
5. Viccaro, M.; Cozzi, M.; Caniani, D.; Masi, S.; Mancini I.M.; Caivano, M.; Romano, S. Wastewater Reuse: An Economic Perspective to Identify Suitable Areas for Poplar Vegetation Filter Systems for Energy Production, *Sustainability* **2017**, 9(12), 2161.
6. AA. VV. *Studio sull'utilizzo di biomasse combustibili e biomasse rifiuto per la produzione di energia*. **2010**. ISPRA
7. AA. VV. *Pioppicoltura a turno di taglio breve per bioenergia e fitorimedio*. **2013**. IBAF.
8. Metcalf & Eddy. *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse* - McGraw Hill

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

From surface meteorological data to bio-climatic indexes as a measure of climate change impact over the Umbria region

Lorenzo Silvestri ^{1,*}, Paolina Bongioannini Cerlini ¹ and Miriam Saraceni ²

¹ CIRIAF, Via G. Duranti Perugia

² DICA, Via G. Duranti - Perugia

* E-Mail: lorenzo.silvestri@unipg.it

Abstract: Surface meteorological data are fundamental sources of information for the characterization of global climate change and its local impact. Temperature and precipitation observations available from 1989 to 2019 coming from the Umbria agro-meteorological network have been analyzed to measure their impact. This analysis, funded by the European Agricultural Fund for Rural Development (EAFRD) within the EU's contribution to the rural development program (PSR) of the Umbria Region, consists of different steps:

1. Basic and extended quality control has been applied to all data following WMO [1] guidelines.
2. Temperature gaps have been filled, by using the newest global climatic data (ERA5, ECMWF [2]).
3. Fundamental bio-climatic indexes following Copernicus guidelines [2] have been calculated in order to enlighten the climate change effect on the local scale, especially for agricultural applications.

The analysis and its application are here described showing results connected to the climate assessment for the Umbria Region.

Keywords: climate change; Umbria; ERA5; quality control; reconstruction; temperature.

1. Introduction

Regional meteorological networks represents a precious source of information, especially for assessing the local effect of climate change and for planning new mitigation strategies.

Surface stations measuring temperature, wind, rainfall, solar radiation and other main meteorological variables are vital for the agricultural sector, which is prevailing in the Umbria region. Numerical weather forecasts, plant disease prevention, irrigation planning, assurance costs estimations are only few examples of possible applications of station data.

However, regional data, as all meteorological data coming from observations, contain several missing data and many erroneous values. In order to use them to assess any meteo-climatic information about our region, they must follow standard quality control procedures. These procedures are briefly discussed in Section 3. Moreover, missing data need to be filled and this is the reason why we introduced the ERA5 reanalyses as a reference dataset for observations. The reconstruction procedure is discussed in Section 4. Some examples of calculation of climatic indexes over the Umbria region are shown in Section 5.

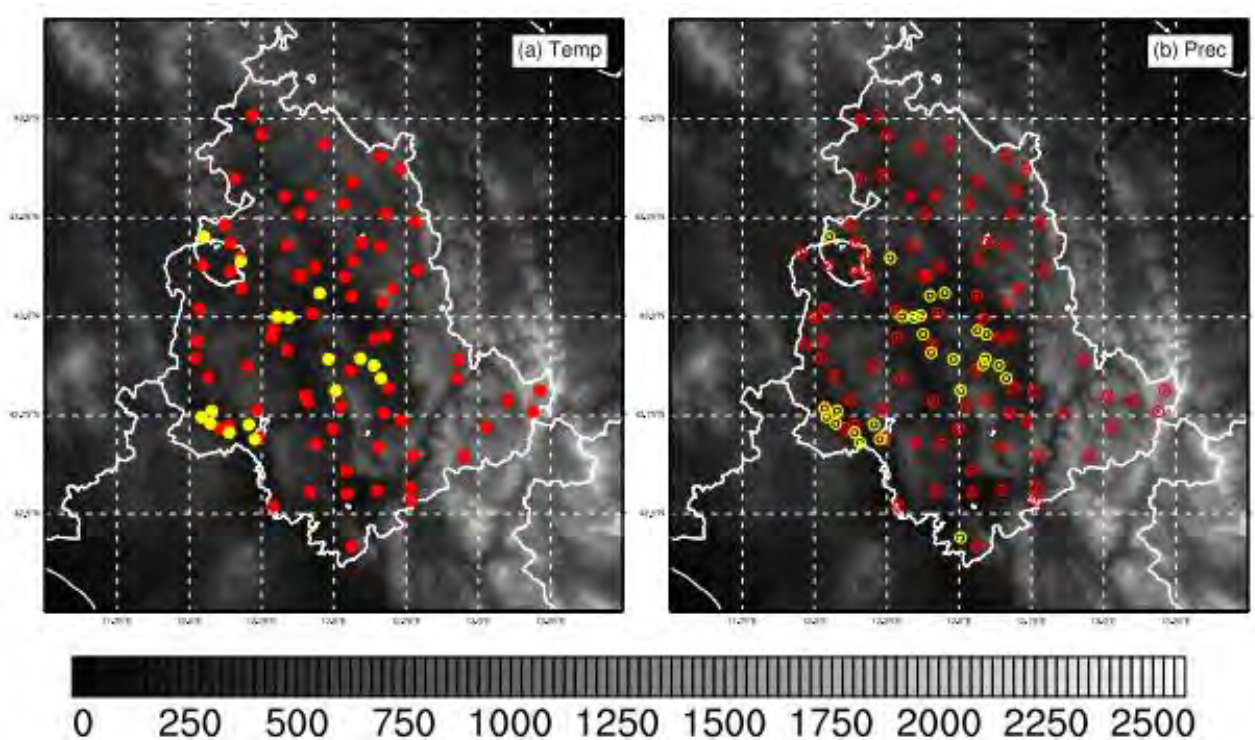
2. Data

Two different sources of meteorological data have been used in this work: ERA5 reanalysis data [2] and surface observations coming from the regional network.

The first are publicly available under the Copernicus service [2] and they represent the best current estimate of our present climate. This estimate is obtained by merging together many type of observations (buoys, aircraft, radiosondes, radars, surface stations, satellites, ships and so on) coming from the Global Observing System (GOS) with the Integrated Forecasting System (IFS) of the European Centre for Medium-Range Weather Forecast (ECMWF). ERA5 data are available from 1979 up to date at hourly temporal resolution. The spatial resolution is about 0.25° (≈ 31 km) around all the globe and its grid over the Umbria region is shown in Fig. 1.

The latter source of surface data are the meteorological stations available in the Umbria region. These stations come from two different networks: The Regional Idrographical Service (RGU) and the Sm@rtMeteo project (GO). Two variables have been analyzed in this work: rainfall and temperature. The first network (RGU) has longer meteorological records starting from 1989 and contain many stations (73 for temperature and 89 for rainfall) located almost homogeneously over all the territory. Instead the second network (GO) has shorter records starting from 2015 and contain less station (26 for precipitation and 17 for temperature) located in strategic areas for agricultural purposes.

Figure 1. Topography and station distribution over the Umbria region: a) temperature stations; b) rainfall stations. Yellow stations belong to GO network, while red stations belong to RGU network. The overlying grid represents ERA5 data resolution



3. Quality control

Standard quality control procedures of surface meteorological data are well described in WMO Guide to the Global Observing System [1] and many papers discussed this topic [3 - 5]. The aim of quality control is to detect missing, suspect or wrong data without replacing them. The results of these procedures are flagged data, where the flag give us a measure of the reliability of data itself.

The following tests have been applied in order to control our regional data:

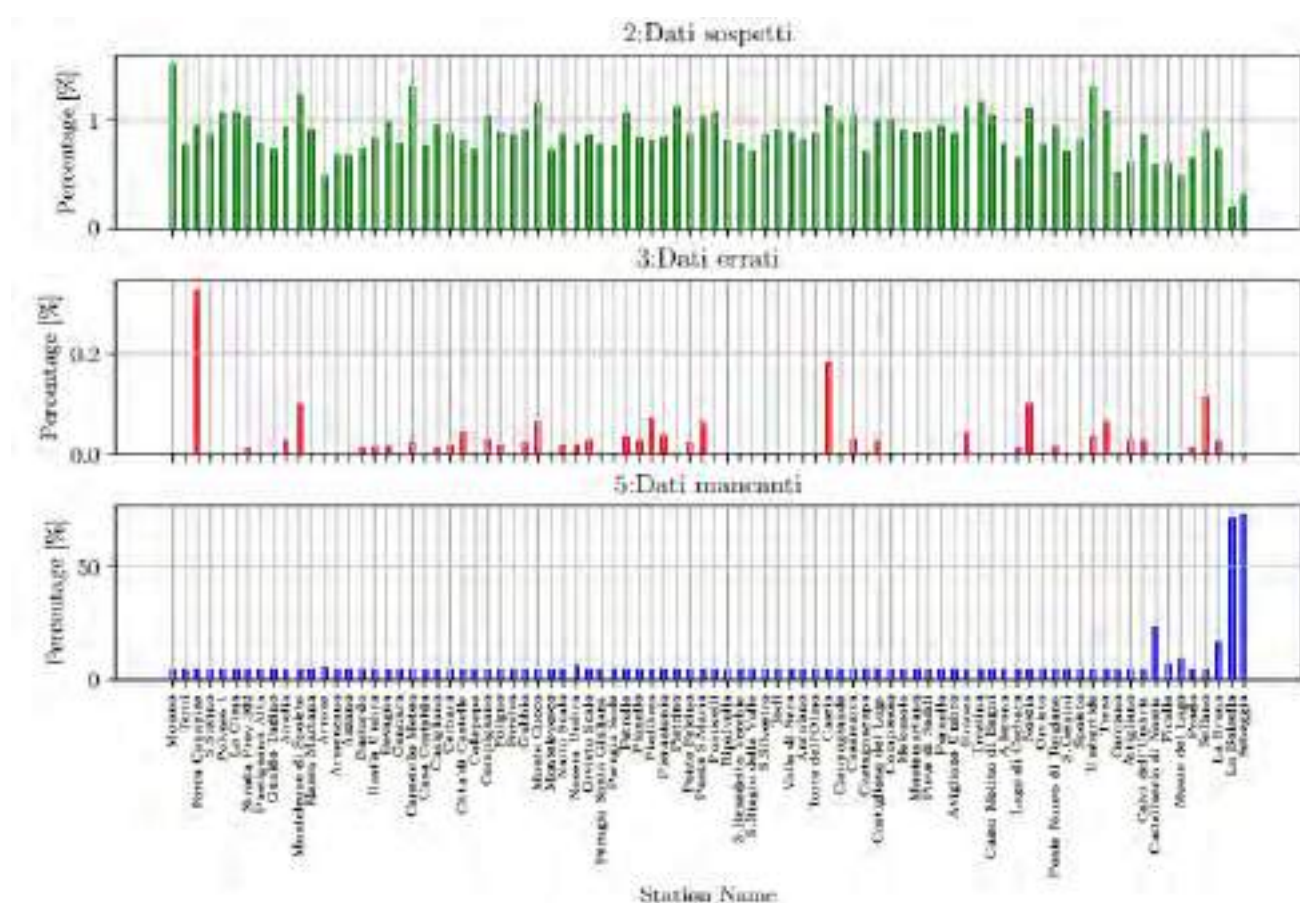
- *Instrumental range*: raingauges and thermometers instruments have a fixed range of plausible measurement. The observations exceeding this range have to be considered as wrong.
- *Temporal consistency*: observations at certain times are not independent from observations on previous and subsequent times. Any persistence or excessive variability between adjacent observations have been checked in order to detect suspect data.
- *Spatial consistency*: observations at certain location are dependent on nearby observations. Each measurement has been compared to the neighbor's one through the Hubbard test [5], in order to find possible suspect data.
- *Internal consistency*: different variables measured from the same station can be dependent. For example, maximum temperatures should be always bigger than average temperatures.

- *Climatic range*: this final test is a local refinement of the instrumental range test. The range in which observations should be contained is evaluated by considering local climatic conditions.
- *Manual checks*: manual check of time series is still essential to find new type of errors or to decide whether considering a suspect that as wrong or good.

After applying all these tests, data have been flagged and stations with wrong and suspect percentage of data bigger than 80% have been disregarded and not considered for the below analysis.

Useful graphs for daily quality control are shown in Figure 2. This type of graphs could be implemented operationally at the stations providers in order to immediately detect any sensor failures.

Figure 2. Quality control summary for rainfall (RGU). From top to bottom: percentage of suspect; percentage of wrong; percentage of missing.



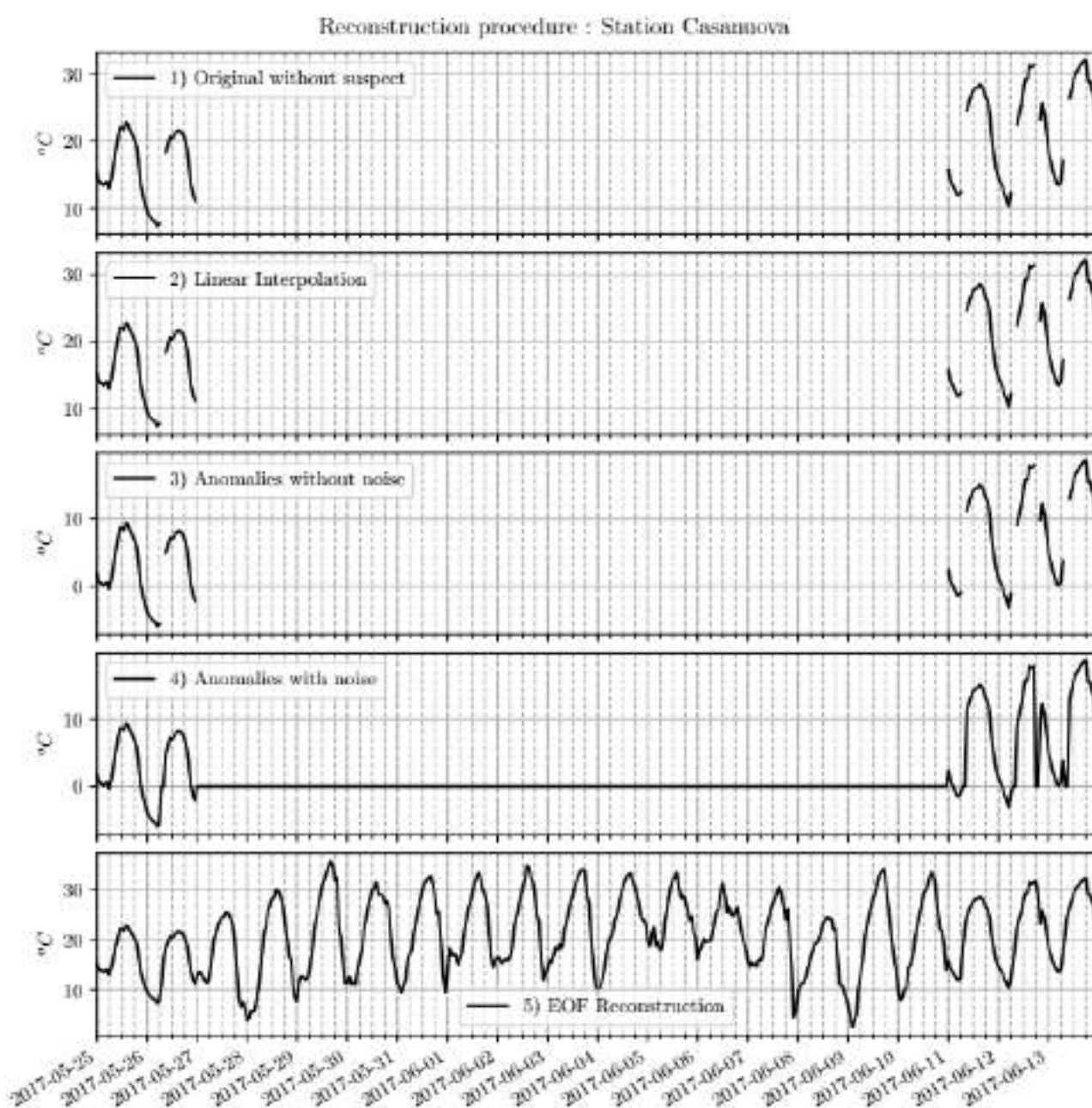
4. Reconstruction

Missing data have been reconstructed by using the well-known EOF method introduced by Beckers and Rixen [6]. This method, among others (i.e. spatial reconstruction methods), has the advantage of ensuring time-series continuity both in space and time [7].

ERA5 reanalysis data have been introduced inside the reconstruction procedure in order to fill gaps common to all regional stations. The different steps of this procedure are shown in Figure 3. First all one-hour gaps are filled by simple linear interpolation. Then the anomalies are evaluated and all

missing data are substituted by zero values. Those “zeros” represent our first guess for the final temperature values. Then an iterative procedure is started by calculating the EOF (Empirical Orthogonal Function) for our signal filled with zeros and truncating them at an optimal number. The new signal obtained with this truncation is our new input for the iterative procedure. The final signal is obtained when EOFs calculation converges. The EOFs are calculated by Singular Value Decomposition (SVD) of the observation matrix composed by stations and reanalysis data. For further details on this procedure see Henn et al. [7]

Figure 3. Reconstruction of temperature data from Station Casanova (RGU).



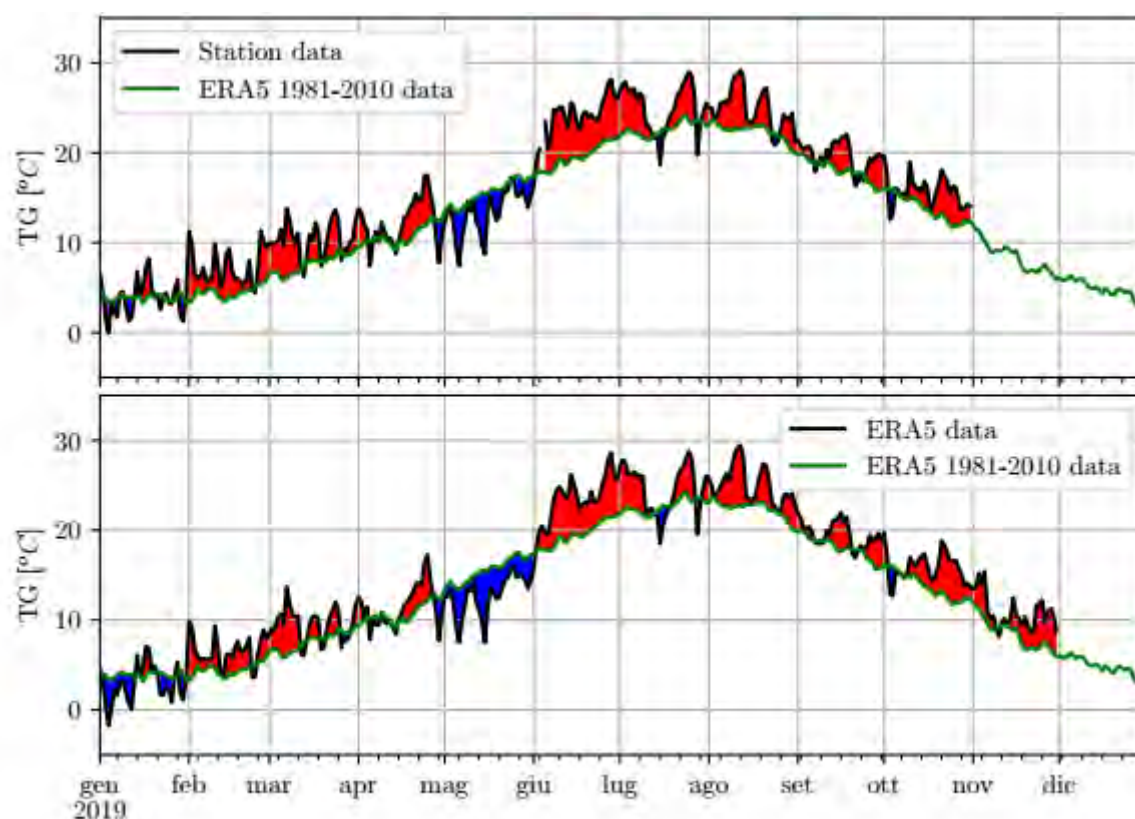
This procedure has been applied only for temperature data. Its application to precipitation data is not trivial and is part of an ongoing research.

5. Climatic indexes

Many climatic indexes and bio-climatic indexes are suggested to be good indicators of climate change [8]. Some of them requires only temperature data as input. Some others require also precipitation, relative humidity and solar radiation like the SPEI (Standard Precipitation Evapotranspiration Index) [9]. However, the most part of indexes can be evaluated by using only surface maximum, minimum temperatures and rainfall data as described in the Copernicus Indices Dictionary [10].

For example, the daily mean temperature evolution is extremely important for grape growth. Its anomaly with respect to the climate (past 30-years average) is a fundamental information to understand whether a particular month has been colder or warmer than past years, or to detect the occurrence of heat and cold waves. An example of the 2019 anomalies for mean temperature over a strategic area for grape growth is shown in Figure 4.

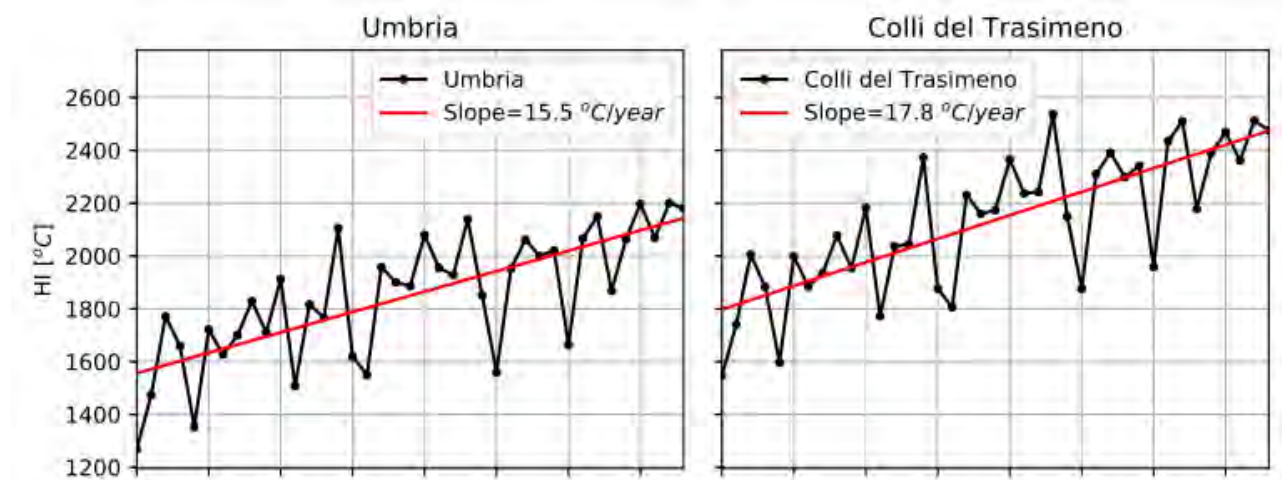
Figure 4. Daily mean temperature anomalies over Montefalco region with respect to ERA5 climatological period (1981-2010). From top to bottom: station data, reanalyses data.



The effect of climate change on the regional territory and especially on the grape growth for the agricultural sector, can be visualized by looking at the evolution of the Huglin index [10] on the Umbria region in Figure 5.

The very positive trend of this index is a clear signal of how the global climate change is acting also in our region. The strength of this warming is also dependent on the region which we are considering, as shown by the difference between left and right panels of Figure 5.

Figure 5. Temporal evolution of the Hugin index over the regional territory. On the left: calculation over the whole territory. On the right: calculation over a small portion close to Trasimeno Lake.



6. Conclusions

Meteorological surface data coming from different regional networks have been validated, reconstructed and quality checked against the ERA5 reanalyses dataset. These procedures have produced high quality regional data that contains more information with respect to surface global atmospheric dataset.

For the first time in the Umbria region, meteorological data has been used in order to assess the local effect of global climate change, especially on strategic areas for agricultural production.

References

1. WMO. Guide to the Global Observing System (WMO-no. 134). World Meteorological Organization: Geneva, Switzerland, 2010.
2. Copernicus Climate Change Service (C3S) (2017): ERA5: Fifth generation of ECMWF atmospheric reanalyses of the global climate. Copernicus Climate Change Service Climate Data Store (CDS), 02 February 2020. <https://cds.climate.copernicus.eu/cdsapp#!/home>
3. Estévez, J., P. Gavilán, and Juan Vicente Giráldez. "Guidelines on validation procedures for meteorological data from automatic weather stations." *Journal of Hydrology* 402.1-2 (2011): 144-154.
4. Hubbard, K. G., et al. "Performance of quality assurance procedures for an applied climate information system." *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology* 22.1 (2005): 105-112.
5. Zahumenský, Igor. "Guidelines on quality control procedures for data from automatic weather stations." *World Meteorological Organization, Switzerland* (2004).
6. Beckers, Jean-Marie, and M. Rixen. "EOF calculations and data filling from incomplete oceanographic datasets." *Journal of Atmospheric and oceanic technology* 20.12 (2003): 1839-1856.

7. Henn, Brian, et al. "A comparison of methods for filling gaps in hourly near-surface air temperature data." *Journal of Hydrometeorology* 14.3 (2013): 929-945.
8. Zhang, Xuebin, et al. "Indices for monitoring changes in extremes based on daily temperature and precipitation data." *Wiley Interdisciplinary Reviews: Climate Change* 2.6 (2011): 851-870.
9. Vicente-Serrano, Sergio M., Santiago Beguería, and Juan I. López-Moreno. "A multiscalar drought index sensitive to global warming: the standardized precipitation evapotranspiration index." *Journal of climate* 23.7 (2010): 1696-1718.
10. Copernicus Indices Dictionary. Avail. online (accessed on 06/04/2020): <https://surfobs.climate.copernicus.eu/userguidance/indicesdictionary.php>

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

First activities of the project BIOCHEAPER – Biomasses Circular Holistic Economy Approach to Energy Equipments

Gianluca Cavalaglio ^{1,*}, Franco Cotana ¹, Andrea Nicolini ¹, Valentina Coccia ¹, Alessandro Petrozzi ², Alessandro Formica ³, Alessandro Bertini ²

¹ Department of Engineering, University of Perugia, Via G. Duranti n. 93, 06125 Perugia

² CIRIAF, Via G. Duranti n. 67, 06125 Perugia

³ University of Tuscia, Via del Paradiso n.47, 01100 Viterbo

* Gianluca Cavalaglio. E-Mail: cavalaglio@crbnet.it

Abstract: The PRIN (Research Project with Relevant National Interest) project “Biocheaper – biomasses circular holistic economy approach to energy equipments” started in September 2019 and involves several universities: Palermo as the university coordinator, Perugia, Cassino, Enna, Pavia and Bolzano.

The main goal of the project is to increase the energy efficiency and reduce the pollutants emissions in small-scale biomass plant for energy (heat and power) production. The project focuses on residual lignocellulosic feedstocks from the agriculture and forestry sector, from energy crops in marginal lands and residues from rivers maintenance.

Starting from the selection and characterization of potential feedstocks, the project aims at developing some prototypes for retrofit applications in existing biomass boilers, like a mini-cyclone for the reduction of particulate emissions and an exhaust air-water condensing system for the recovery of water and the reuse in agriculture.

This work presents the first results of the project, in particular regarding the selection and the chemical–physical characterization of different biomass, available in different zones of Italy; in particular the authors investigated cardoon chips, carthamus chips, olive and wine pruning, residues from rivers maintenance. Each biomass sample was characterized in terms of moisture content, ashes content, volatile substances, fixed carbon, low and high heating value, content of carbon, nitrogen, hydrogen and main metals.

Keywords: biomass characterization; bioenergy; lignocellulosic residues.

1. Introduction

The main target of the PRIN project “Biocheaper – biomasses circular holistic economy approach to energy equipments” is the study of sustainable solid-biomass energy pathways for small-size plants, in order to select the best technologies for the reduction of emissions and for the reuse of byproducts of the energy conversion processes (in agriculture and other sectors), in the perspective of a circular economy.

The use of lignocellulosic feedstocks and in particular the residues from agriculture and forestry sectors can reduce greenhouse gas emission and improve the environmental performance of bioenergy conversion systems. Also some energy crops, like cardoon and safflower, have a potential of growing since they are cultivated on the marginal lands and would not compete with conventional crops for food and feed [1, 2].

A strategic sector that could significantly contribute to solid biomass supply is the maintenance of rivers to prevent hydrogeological and fire risk. Models have been developed for the management of the forest biomass growing in riverbeds, in order to achieve the objective of risk prevention and to plan the production of biomass available for bioenergy production.

The national legislation on waste management promotes the reuse of the forest biomass growing in the riverbeds which, according to article 183, paragraph 1, letter n), of Legislative Decree no. 152/2006, can be harvested for energy production in derogation of the waste management laws. The mentioned biomass, after being subjected to control operations functional to the recycling and the preparation for reuse, loses the qualification of urban waste (art. 184, paragraph 2, lett. d), of Legislative Decree no. 152/2006), and is not subjected to the provisions on the transport, treatment and disposal of waste provided. The biomass in question can now be destined to energy plants for the production of bioenergy according to the UNI EN 17225-4 standard.

The valorization of different biomasses for energy generation in different thermal and/or cogeneration/polygeneration plants, allow to improve energy efficiency and reduce the environmental impacts of selected sustainable solid biomasses supply chain. In the small-size biomass-based heating systems market, characterized by low energy efficiency and environmental performance, the use of different innovative technologies for the retrofitting of existing systems and the development of different strategic uses of biomasses (sustainable solid biomass residues to be used in different plant typologies) will help the downscaling of successful technologies to the scale of biomass systems and cover a relevant and specific technological need. The advancement of knowledge gained by the use of these innovative technologies and practices will regard both energy efficiency, reduction of particulate through innovative techniques and environmental performances through the use of retrofit-oriented, easy-to-deploy and cost-effective technical solutions.

The paper investigated the characterization of biomass performances, either energetic, physical, and chemical of different biomass feedstocks: the lignocellulosic residues of cardoon energy crop, the prunings of grapevine and olive trees and the residues from the river maintenance (turkey oak). This gives the preliminary information useful to further improving the average efficiency of different supply bioenergy pathways in Italy, having investigated the best physical and chemical conditions under which to perform the energy harvesting process.

2. Materials and methods

2.1 Biomass sample collection

The biomasses employed in this work were collected from two regions of Italy, specifically Umbria and Sardegna. The residual, agro-industrial biomasses such as olive and grapevine prunings and Turkey oak deriving from the cleaning of the river banks, were collected in Umbria, while Cardoon was instead kindly provided by Matrica S.p.A (Porto Torres, Sardegna). The amount of feedstock collected was between 5 and 10 Kg in weight.

The samples of olive and vine prunings are mainly composed of cut branches, while the cardoon sample comprises only the stems of the plant. The feedstocks were dried under atmospheric conditions over a period of a week. The dried samples were milled into a fine powder, with a particle average size of 200 μm [3]. All experimental analyses were conducted in three replicates.

2.2 Proximate and ultimate analysis

Proximate analysis was carried out on each biomass to find out the amount of moisture, ash, volatile matter and fixed carbon of the analyzed samples. The analysis was carried out using a TGA-701 LECO thermogravimetric analyzer, in accord to the ASTM D 5142 protocol. A series of ceramic crucibles were weighed and then loaded with a maximum 5.0 g of powdered biomass sample. After placing the crucibles inside the instrument and closing the cover, the temperature is increased up to 900°C under nitrogen atmosphere. The scope of ultimate analysis is to determine the percentage content of carbon, hydrogen and nitrogen of the biomass. The analyses were conducted with a TrueSpec CHN LECO elemental analyzer observing ASTM D5373 protocol for analysis and the results were expressed as dry basis of biomass [4].

The analyses were performed loading up to 0.05-0.1 g of sample into a pre-weighed tin capsule and then loaded into the CHN analyzer. The furnace was heated to 950°C under a constant flow of helium and oxygen. Data were collected by the TrueSpec LECO software.

2.3 Higher heat value determination

The higher heat value (HHV) was calculated from the elemental composition using the following equation (1):

$$HHV = (35.5 \times \%C + 142.3 \times \%H - 15.4 \times \%O - 14.5\%N) \times 10^{-2} \quad (1)[5]$$

Where C, H, O, N are respectively carbon, hydrogen, oxygen and nitrogen composition percentages. The oxygen value was indirectly calculated by difference, assuming negligible sulfur content, using the following equation (2):

$$O\% = 100\% - ash\% - C\% - H\% - N\% \quad (2)[5]$$

2.4 Analysis of micro- and macro- nutrients of the biomass

The analyses of micro- and macro- nutrients content of the biomass were conducted following UNI CEN/TS 15290:2006 protocol, using a Perkin-Elmer Optima 8000 ICP-OES Spectrophotometer [6]. The samples were first mineralized using a Milestone ETHOS ONE Microwave-assisted extractor (MAE) in order to fully oxidize all traces of organic components, leaving only the inorganic fraction of the biomass. Up to 500 mg of sample were loaded inside the MAE vessel, to which was then added 9 ml of the oxidizing solution (8:1 mixture of HNO₃ and H₂O₂). Mineralization was conducted at a temperature of 180°C with a heating ramp of 10 minutes and a hold time of 30 minutes.

After mineralization, the resulting solution was diluted to 50ml and analyzed at the ICP-OES. After calibrating the instrument using calibration and reagent blanks, which are the solvent in which the samples are dissolved and the mineralization solution, respectively, the following parameters were introduced: nebulizer flow, 0.70 l/min; radio frequency power, 1450 W; sample introduction, 1.1 ml/min; flush time, 10 s; delay time, 30 s; read time, 5 s; wash time, 50 s; replicates, three (each sample read three times). Standards were prepared from 1000 ppm stock solutions and diluted with deionized water and later acidified with 67% HNO₃ in order to have a final, standard solution of metal in 10% HNO₃. 5-point calibration curves were registered for every analyzed metal. Table 1 shows the wavelengths selected for each metal. The amount of metal present in the biomass was reported in the Table 1, expressed in parts per million (ppm) and all calculation were done by the analysis software.

Table 1. Wavelength selected for the reading the investigated metals.

Metal	Wavelength (nm)
P	21.914
Mg	285.213
Na	589.592
K	766.490
Ca	315.887
Fe	238.204
Cu	327.393
Al	308.215

2.5 Compositional analysis

All the biomasses used in this work were characterized in terms of cellulose, hemicellulose, acetyls, lignin and extractives content. The moisture of the samples was measured with a METTLER TOLEDO HB43-S halogen moisture analyzer, showing values equal to 2.14% of water content for grapevine pruning, 8.48% for olive pruning, 5.83% for turkey oak and 2.78% for cardoon.

The biomasses samples were characterized following the NREL lap [7]. Cellulose and hemicellulose were calculated indirectly by measuring the concentration of glucose and C5 sugars through high

performance liquid chromatography (HPLC) analysis using a Thermo Scientific Dionex Ultimate 3000 UHPLC after centrifugation and filtration of characterized samples through 0.22 μm nylon filters. The monomeric sugars present in the liquid fraction were measured directly by HPLC. The oligomeric sugars were determined as the difference between the total monomeric sugars obtained after acid hydrolysis of the liquid fraction (in 4% w/w H_2SO_4 at 121 $^{\circ}\text{C}$ for 1 h) and the monomeric sugars measured in the liquid fraction before acid hydrolysis. The UHPLC system was equipped with a Bio-rad Aminex HPX-87H column and a ERC Refractomax 520 refractive index detector. The working conditions were 0.600 mL/min, at 50 $^{\circ}\text{C}$ and with H_2SO_4 0.01 N mobile phase.

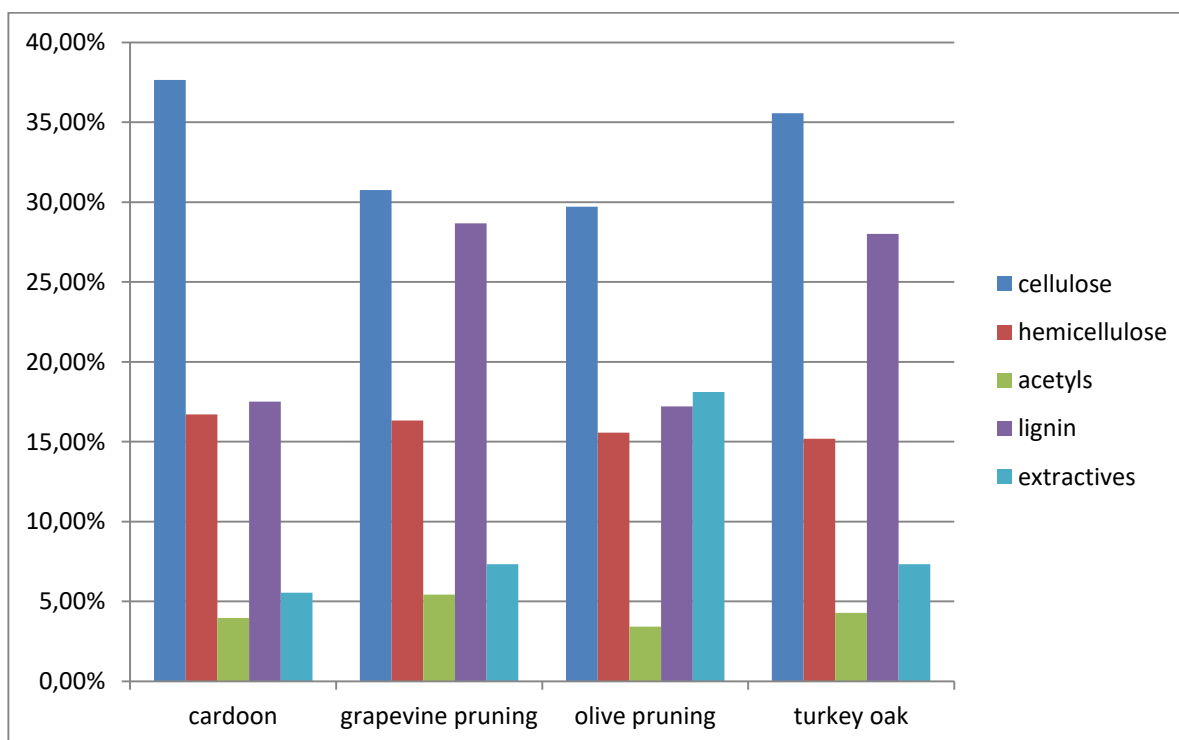
3. Results and discussion

A sustainable and alternative energy source, in order to be preferred to fossil fuels, should be economically viable, environmentally friendly, provide energy security, reducing greenhouse emissions, not compete with food crops and biodiversity. Under this considerations, the characterization of residual biomasses will play an important role in bioenergy production. Discovering new sources of raw materials for the production of biofuels in a sustainable way is very important, and their characterization is crucial [8].

3.1 Chemical composition of biomasses

The cellulose, hemicellulose, acetyls, lignin and extractives content of each biomass sample were reported in figure 1.

Figure 1. Chemical composition of each biomass



The cellulose content of these biomasses, although slightly different between each type of biomass, is high in general, showing their validity for possible use in biofuel production. Cardoon shows the highest content in cellulose (37.65%); other factors that make this biomass interesting is the low content of lignin and extractives and acetyls (3.96%), although the last in particular could negatively affect further microbial processes. Hemicellulose content is similar in every considered biomass; this is due to the fact that all these biomasses are hardwood and arbustives. In case of herbaceous biomasses, hemicellulose content would have been higher. The acetyls content is also low for each sample. The grapevine pruning and turkey oak show a higher content of lignin, equal to 28.67% and 28.01% respectively. For what concerns extractives, which are all the impurities or chemical compounds that can be extracted with water and ethanol and could interfere with analytical procedure, the olive pruning shows a high percentage of these extractives. This is due to its intrinsic high concentration of polyphenols (18.12%) that make this biomass not suitable for fermentation processes, as these molecules exhibit strong antioxidant and antimicrobial activities.[9]

3.2 Proximate and Ultimate analysis results

The results of proximate analysis conducted on biomasses samples in terms of moisture content, volatile matter, ash and fixed carbon, along with their respective dry values, were reported in following Table 2.

Table 2. TGA analysis results for each sample investigated

	Moisture	Volatile matter	Ash	Fixed carbon	Dry volatile matter	Dry ash	Dry fixed carbon
cardoon	8,38%	68,17%	9,12%	14,67%	74,14%	9,91%	15,95%
grapevine pruning	7,22%	71,45%	2,68%	18,98%	76,73%	2,87%	20,39%
olive pruning	5,56%	74,63%	1,94%	17,87%	79,03%	2,05%	18,93%
River bank residues	6,19%	73,25%	2,25%	18,31%	78,09%	2,40%	19,42%

The moisture content represents the quantity of water present in the biomass, expressed as a percentage of the raw material weight. High moisture content decreases the combustion yield. Among the biomasses examined in this work, the moisture content is very low and similar for each type of biomass [10]. The volatile matter of biomass is composed by condensable vapor and permanent gases (exclusive of water vapor) released when the biomass is heated to 925°C for few minutes. During this heating, the biomass decomposes into gases and solid matter is left out as char. The presence of volatile matter in biomass influences fuel reactivity. The volatile matter content is also an important parameter for evaluating anaerobic digestion for biogas production[10].

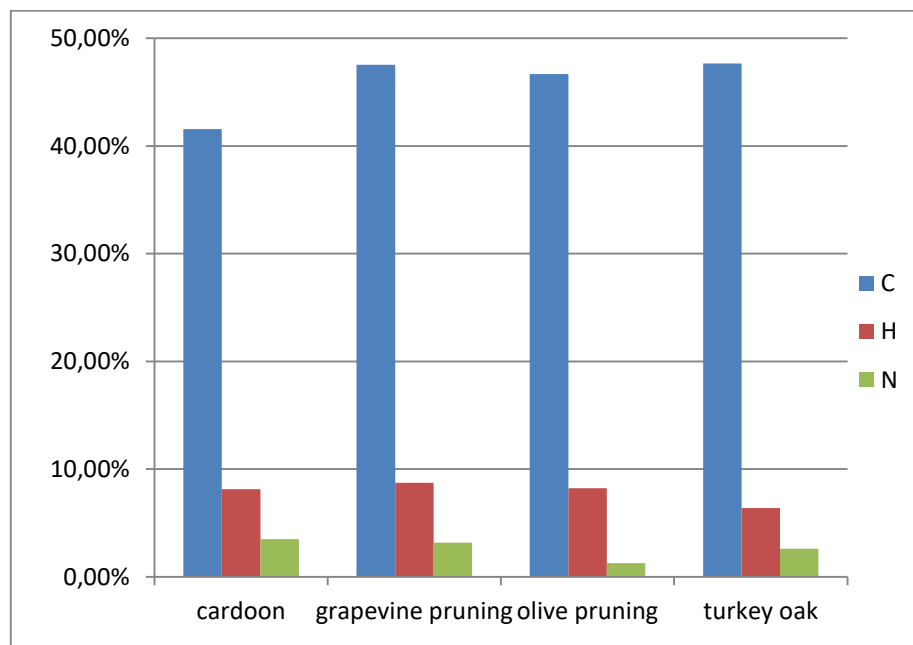
The ash content represents the amount of the solid, inorganic residue left after the complete burning of the biomass. It is an integral part of plant material with a wide range of elements. The primary components of biomass ash are oxides of silica, aluminium, iron, calcium, magnesium, titanium, sodium and potassium. For example, knowing the exact composition of the ashes of a biomass aids in predicting both its tendency to form deposits in the boiler components and the

composition of the char produced during pyrolysis and gasification processes, which in turn also influence the combustion rate. The percentage and composition varies according to the type of biomass[8]. Cardoon shows an ash content equal to 9.12%, greater than other samples, possessing an ash content of about 2-3% due to perennial crops having more ash than wood crops. A factor which could influence ash content is soil contamination [11].

Fixed carbon is the solid combustible residue that remains after biomass is heated and volatile matter is expelled excluding the ash and moisture content[10]. The fixed carbon and volatile matter can influence the biological conversion of the fuel. Woody biomass has a much higher fixed carbon content as compared to arbustives and perennial crops. Cardoon indeed shows 14.67% of fixed carbon, diverging from other samples that present values around 18%.

Ultimate analysis, as shown in Figure 2, is mainly focused on carbon, hydrogen and nitrogen content. These elements are the major component of biomass and determine the fuel efficacy[8]. Maximum carbon content was recorded in turkey oak with a value 47.63% and the minimum in the cardoon with 41.57%, although the difference between the two is low. Both hydrogen and nitrogen contents were very small compared to carbon content. Hydrogen content is practically the same in each biomass as for nitrogen, with only olive pruning showing very low nitrogen content of about 1.28%.

Figure 2. Ultimate analysis for the biomass samples.



The HHV of any fuel is the energy released per unit of mass per unit of volume of the fuel when it is completely burned. The HHV refers to the condition where water is condensed out of the combustion products and represents the gross calorific value. the HHV of these biomasses, reported in in Table 3, were calculated from the elemental composition on the basis of an empirical formula and expressed in MJ/Kg.

Table 3. HHV expressed in MJ/Kg for each biomass.

Sample	HHV (MJ/Kg)
Cardoon	14,73
Grapevine pruning	19,24
Olive pruning	18,62
Turkey oak	19,22

3.3 Micro and macro nutrient composition

Table 4 shows the results of the ICP analyses performed on samples of every biomass studied in this work:

Table 4. Macroelements analysed with ICP for each sample.

Element	Concentration (mg/Kg)			
	Cardoon	Grapevine	Olive	turkey oak
P	11.387,7	21.159,5	12.752,7	437,278
Mg	7.335,04	26.909,6	8.665,55	493,107
Na	51.214	5.102,29	1.503,85	0,57956
K	18.6355	85.429,5	41.801,30	3.145,38
Ca	182.968	150.563	110.200	6.654,87
Fe	2.636,04	8.161,5	5.237,33	111,909
Cu	44,5788	458,507	131,914	2,94479
Al	3.323,22	1.1476,9	7.294,83	91,1731

ICP measurements were done with two objectives in mind; first, in order to assess each biomass' composition in terms of the most common micro- and macro- nutrients to determine the suitability of the biomass in thermal processes; during combustion, metals present in the biomass form reactive species which could corrode and degrade the mechanical parts of the machine[8]. It is evident how biomasses with low concentration of metals are to be preferred for this type of application. From the collected data, high concentration of all of the investigated species suggest the possibility of employing all the considered biomasses in biogas production processes, while instead use as a fuel should be avoided.

4. Conclusions

The first activities of the "Biocheaper" project were performed through the selection and collection of four lignocellulosic biomass typologies and the characterization of the samples. All the selected biomass showed concentrations of ashes around 2%, but cardoon residues showed more than 9%, which is an high value to be considered for small scale biomass boilers supply. Higher heating values are also similar between samples and around 19 MJ/Kg, except for cardoon which shows approximately 15 MJ/Kg, lower than the others. The concentrations of the micro- and macro-elements analyzed are compatible with the use as biofuels in small-scale applications. The collected data are the preliminary

information to carry out the fluidodinamics simulations and the test performances into biomass boilers, that will be performed in the next project stages.

References

1. Patel, M., X. Zhang, and A. Kumar, *Techno-economic and life cycle assessment on lignocellulosic biomass thermochemical conversion technologies: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **53**: p. 1486-1499.
2. Cotana, F., et al., *Energy opportunities from lignocellulosic biomass for a biorefinery case study*. Energies, 2016. **9**(9): p. 748.
3. Hames, B., et al., *Preparation of samples for compositional analysis*. Laboratory Analytical Procedure (LAP), 2008. **1617**.
4. D, A., *D5373: Standard Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke*. 1997.
5. Zhang, L., C.C. Xu, and P. Champagne, *Energy recovery from secondary pulp/paper-mill sludge and sewage sludge with supercritical water treatment*. Bioresource technology, 2010. **101**(8): p. 2713-2721.
6. Telmo, C., J. Lousada, and N. Moreira, *Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood*. Bioresource technology, 2010. **101**(11): p. 3808-3815.
7. Sluiter, A., et al., *Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass*. Laboratory analytical procedure, 2008. **1617**: p. 1-16.
8. Singh, Y.D., P. Mahanta, and U. Bora, *Comprehensive characterization of lignocellulosic biomass through proximate, ultimate and compositional analysis for bioenergy production*. Renewable Energy, 2017. **103**: p. 490-500.
9. Conde, E., et al., *Antioxidant activity of the phenolic compounds released by hydrothermal treatments of olive tree pruning*. Food Chemistry, 2009. **114**(3): p. 806-812.
10. Cai, J., et al., *Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. **76**: p. 309-322.
11. Coulson, M., et al. *Ash characteristics of perennial energy crops and their influence on thermal processing*. in *Proceedings of the 2nd World Biomass Conference*. 2004.

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Intensification of processes for the production of ethyl levulinate using $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Carlo Pastore*, Luigi di Bitonto

Water Research Institute (IRSA), National Research Council (CNR), via F. de Blasio 5, 70132 Bari, Italy

* Author to whom correspondence should be addressed. E-Mail: carlo.pastore@ba.irsa.cnr.it

Abstract: A process for the obtainment of ethyl levulinate through the direct esterification of levulinic acid and ethanol by using $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as a catalyst was investigated. $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ resulted very active in promoting the reaction and the respective kinetic and thermodynamic data were determined. The reaction was proved to follow an homogeneous second-order reversible reaction model: in the temperature range of 318-348 K, E_a was found to be $56.3 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, whereas K_{eq} was in the range 2.37-3.31. Besides its good activity, comparable of that of conventional mineral acids (HCl, H_2SO_4 , p-toluen-sulfonic acid), $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ also induced a separation of phases in which ethyl levulinate resulted mainly (>98 wt%) dissolved into the organic upper layer, well separated by most of the co-formed water, which decanted in the bottom. The catalyst resulted completely dissolved into the aqueous phase (>95 wt%), by allowing at the end of a reaction cycle, its complete recovery and possible reuse for several further cycles. With the increase of the $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (from 1 to 5 mol% respect with the initial levulinic acid), not only reaction proceeded fast, but also separation of phases resulted improved. Such a behavior eventually results in an intensification of processes of reaction and separation of products and catalyst in a single step. A significant reduction of energy to be consumed for the final achievement of products, as well as a simplification of line-processes can be achieved.

Keywords: Direct esterification; ethyl levulinate; aluminum chloride hexahydrate; catalyst recovery; process intensification.

1. Introduction

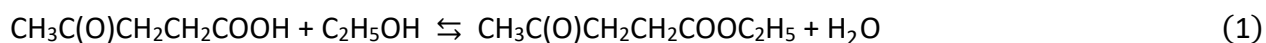
Fossil fuels have limitations in terms of availability and environmental impact. New routes and technologies based on renewable feedstocks exploitation has been receiving increasing interest. In this perspective, ethyl levulinate (EL) is considered as a key target product. In fact, EL can be applied as a

fuel or blended as a fuel additive [1] by improving technical properties of the resulting fuel. For example, when EL is blended with conventional fossil diesel fuel, a reduction in engine smoke output is determined [2]. Cloud point (277–278 K), pour point (276–277 K) and cold filter plugging point (276 K) resulted in being also improved [3]. Furthermore, EL is a promising alternative/additive to conventional jet fuels [4].

EL could be proficiently produced directly from sugars (simple hexoses or their polymeric form, namely starch and cellulose) through direct ethanolysis. The direct production of alkyl levulinates from glucose could be achieved by using catalysts having both base and acid sites [5] or Lewis and Brønsted acidic functionalities [6]. Methyl levulinate can be efficiently obtained from pure sugars, as well as lignocellulosic biomasses, by combining aluminium salts and organic sulfonic acids [7]. EL could be also proficiently produced by combining iron and aluminium salts with sulfuric acids under relatively mild conditions ($T > 453$ K). These combined systems results in being robust enough to be applied effectively on very complex feedstocks, namely food waste [8] or sewage sludge [9].

Although the direct obtainment from renewables (carbohydrates) is possible, the present most promising approach for an industrial production of EL is still based on the two-step system. Biomasses were first reacted into an acidic aqueous environment to obtain levulinic acid [10], which can be recovered and converted into EL in a second step with ethanol [11] through a direct esterification.

Reaction of direct esterification (Eq. 1), known as Fischer reaction, has always attracted attention and investigations.



The direct esterification is a reaction subjected to severe kinetics constraints. The presence of a catalyst (an acid usually) results to be mandatory, since autocatalysed reaction, through autoprotolysis of the organic acid, results too slow and not adequate for industrial purposes [12]. Homogeneous mineral acids (sulfuric acid, hydrochloric acid and other heteropolyacids) are known to efficiently promote the direct esterification [13], but despite the high effectiveness and the respective very low cost, they resulted difficult to be efficiently recovered and re-used. Nevertheless, separation from final reacted mixture of spent catalysts brings to co-production of waste (salts) to be disposed of at the end of the process, as the relevant sodium salts. In addition, the high reactivity make them too aggressive versus conventional materials, so that reactors and pipelines have to be made in Teflon or inert material, by negatively influencing the overall economy of the process. Finally, the use of H_2SO_4 and/or HCl introduce several constraints in terms of safety and healthy in working environment.

As a consequence, most of the efforts has been focusing in setting up new solutions capable of catalysing the reaction under heterogeneous conditions (i.e. zeolites, acid resins, molecular sieves and metal oxides [14-19]), in order to favour separation, recoverability and reuse of the catalysts. Anyway, they can be subjected to surface passivation and/or poisoning and, however, despite separation and recovery procedures of exhausted catalysts result easy, often their regeneration consist in high-energy demanding processes or chemical processes which produce new waste.

Very recently, hydrated salts, namely aluminium and iron chlorides and nitrates, have been reported

to combine benefits of homogeneous and heterogeneous catalysis for the direct esterification. These catalysts not only resulted very active in promoting the esterification process under homogeneous catalysis, but they also induced a favourable final separation of the resulting esters by the co-formed water, in two distinguished phases [20,21]. In detail, differently from the conventional mineral acids, at the end of the process, the catalyst resulted completely dissolved into the aqueous phase, by allowing their complete recovery and the direct reuse in a new cycle of reaction [22,23]. In addition, they are less aggressive than mineral acids (conventional materials can be used for reactors and pipelines) and, after having been used for 4-5 times, in their exhausted form, they can be directly used as coagulants in primary sedimentation in wastewater treatment plants (WWTPs) [24,25].

In this work, aluminium chloride hexahydrate ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) was tested as a catalyst in the direct esterification of levulinic acid and ethanol. The respective kinetic (E_{a1} , k_1 , E_{a-1} and k_{-1}) and thermodynamic data were determined. Moreover, the effect of reactive conditions (temperature and amount of catalyst) on the acid conversion and the phase repartition were discussed in detail.

2. Experimental section

2.1. Materials and methods

All reagents used in this work were of analytical reagent grade and were used directly without further purification or treatment.

Aluminum chloride hexahydrate ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%) was purchased from Baker. Levulinic acid ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, 99.0%), ethyl levulinate ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, 99.5%), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\geq 99.9\%$), hydrochloric acid (HCl , 37%) and sulfuric acid (H_2SO_4 , 98%) were purchased from Carlo Erba.

Gas chromatographic determinations of ethyl levulinate and residual ethanol were performed by using a Varian 3800 GC-FID and ethyl benzene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$, $\geq 99.5\%$ Sigma-Aldrich) as internal standard. Qualitative identifications of chemical species were carried out by using a Perking Elmer Clarus 500 gas chromatograph interfaced with a Clarus 500 spectrometer (GC-MS). Both instruments were configured for split-splitless injection with a HP-5MS capillary column (30 m; $\varnothing$ 0.32 mm; 0.25 μm film).

Conversion of levulinic acid was determined by titration of the residual acidity of the samples collected with a 0.1 N KOH solution (Aldrich) and phenolphthalein ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) as indicator.

Aluminum analysis of the phases recovered at the end of the esterification process were carried out using a 7000X ICP-MS instrument (Agilent Technologies). 0.1 g of sample were suspended in 9 mL of HCl, 3 mL of HNO_3 , 4 mL of H_2O_2 and heated for 2 h at 503 K using a microwave oven (Milestone START E). Then, the mineralized samples were suspended into 100 mL of Milli-Q water ($0.6 \mu\text{S}^2/\text{m}^2 \Omega$) and analyzed.

Chloride analysis were performed by titration with a 0.1 N AgNO_3 solution (Sigma-Aldrich) and potassium dichromate ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\geq 99\%$ Sigma-Aldrich) as indicator.

2.2. Direct esterification of levulinic acid with ethanol using $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as a catalyst

The direct esterification reaction with ethanol was carried out in a glass reactor equipped with a silicone cap, which allowed sampling through syringe, without interrupting agitation and heating of

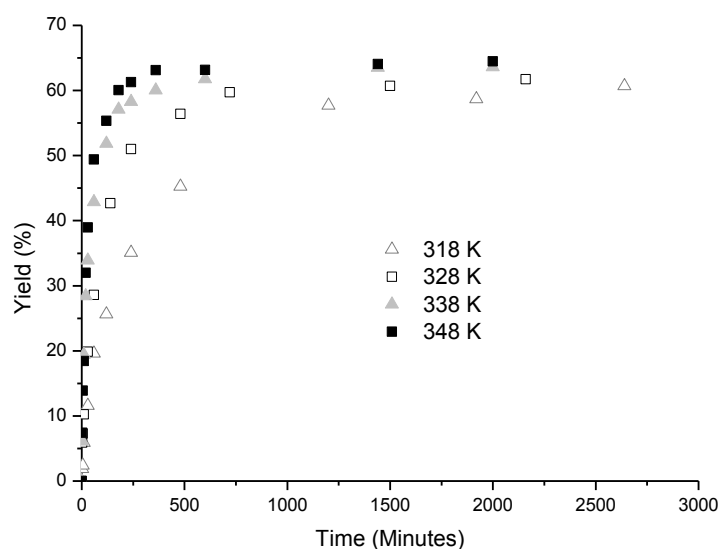
system. Levulinic acid (23.2 g, 0.2 mol) and ethanol (8.28 g, 0.18 mol) were initially weighted and introduced into the reactor, placed into a thermostatic oil bath (348, 338, 328 and 318 K) and kept under stirring (500 rpm) through a magnetic stirrer. Then, an alcoholic solution of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5 g, 0.002 mol in 1 g of ethanol, 0.02 mol) previously prepared, was introduced by syringe into the reactor, by obtaining the final acid:ethanol:catalyst (0.2:0.2:0.002) molar ratio required for the test. Samples (250 μL) were uptaken at different reaction time and were analyzed for the determination of residual acidity and EL. At the end of the esterification process, and when bi-phasic system was observed, the two phases were recovered, weighted and analyzed in terms of residual acid, ethyl ester, ethanol, water, aluminum and chloride contents.

3. Results and discussion

Levulinic acid was reacted with a stoichiometric amount of ethanol in a closed glass reactor at different temperatures (318, 328, 338 and 348 K) in the presence of catalytic amounts of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mol % with respect to the starting acid).

The direct esterification was monitored for about 40 hours, by analysing the residual acidity and the corresponding ethyl esters (in all cases, values were congruent). The reactive trends are reported in Figure 1.

Figure 1. Kinetic profiles of the direct esterification of levulinic acid with ethanol at different temperatures. Yields of ethyl levulinates were plotted vs time. Reaction conditions: molar ratio ethanol: acid: $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ =1:1:0.01, temperatures from 318 to 348 K, time = 40 h.



The experiments were repeated three times, and the variabilities of the experimental data were found within 5 % of the represented value (mean values were reported in Figure 1).

The kinetics and thermodynamics of direct esterification strongly depend on the nature of the reacting acid, the temperature and the EtOH:acid molar ratio.

The reaction rate and the final equilibrium composition are negatively correlated with the size of the alkyl tail of the carboxylic acid [21,26]. The reaction profile of the synthesis of EL qualitatively

appears to be coherent to this point, since slower than acetic, propionic and butyric acid conversion carried out under the same conditions [21].

The kinetic profiles in Figure 1 suggest that there is a positive effect of temperature on the kinetics of the reaction: an increase of operating temperature improved the rate of the reaction.

A more specific kinetic elaboration was carried out by verifying the fitting of a second order model for an homogeneous reaction (Eq.2) [27-29]:

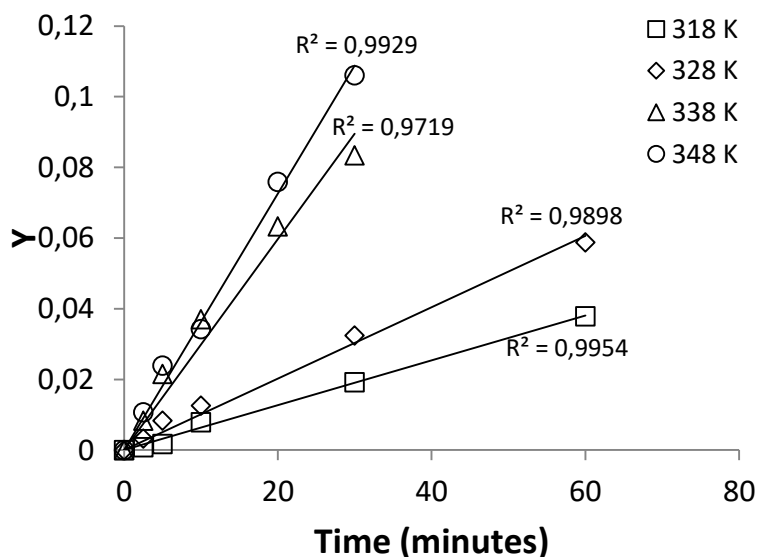
$$v = \frac{d[\text{RCOOH}]}{dt} = C_{\text{Cat}} k_1 \left([\text{RCOOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] - \frac{[\text{RCOOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{K_{\text{eq}}} \right) \quad (2)$$

where v is the reaction rate, C_{Cat} is the molar concentration of the catalyst, k_1 and K_{eq} are the kinetic constants for the forward reaction and the equilibrium constant respectively, and the molar concentration for each component refers to the equilibrium state. Considering that all the experiments were run using an acid: EtOH ratio equal to 1, the differential Eq. 2 can be solved by introducing the Y function [27,28] as defined in Eq. 3

$$Y = \frac{1}{2 \left(\frac{1}{X_{\text{eq}}} - 1 \right) [\text{RCOOH}]_{t_0}} \ln \left[\frac{X_{\text{eq}} - (2X_{\text{eq}} - 1)X_t}{X_{\text{eq}} - X_t} \right] = k' t \quad (3)$$

where X_{eq} , X_t and $[\text{RCOOH}]_{t_0}$ represent the acid conversion at the time of equilibrium (more precisely, the experimental value of X evaluated at the final reaction time), at time (t), and with the starting molar concentration of the organic acid, respectively. k' is the kinetic rate which included the catalyst concentration [27]. While X_{eq} , X_t and $[\text{RCOOH}]_{t_0}$ were experimentally determined (average values obtained from triplicates of the experiments were used), k' was obtained by plotting Y vs t , representing the slope of the linear fitting of the experimental data according to Eq. 3 (Figure 2).

Figure 2. Evaluation of the kinetic constants for the forward reaction (k') for levulinic acid.



The values of k_1 are listed in Table 2 together with k_{-1} (the constant rate of the back reaction) and the K_{eq} calculated using Eq. 4.

$$K_{eq} = \frac{X_{eq}^2}{(1-X_{eq})^2} \quad (4)$$

Table 2. k_1 , k_{-1} and K_{eq} determined at 313, 323, 333 and 343 K.

T	k_1	k_{-1}	K_{eq}
318	0,01004	0,004242	2,3669
328	0,016015	0,005791	2,7656
338	0,0393	0,012649	3,107
348	0,05733	0,017269	3,3199

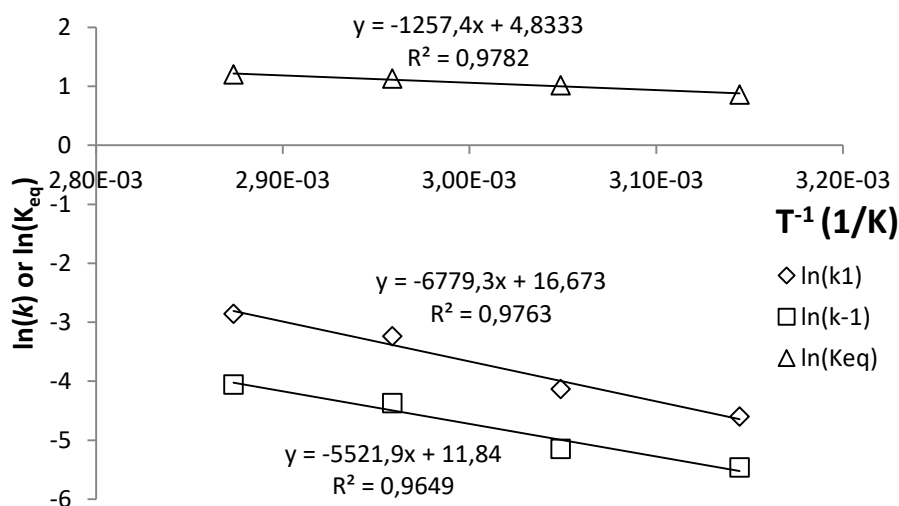
The data in Table 2 suggest that K_{eq} was slightly dependent on the temperature. For more specific information on the kinetics and thermodynamics of the direct esterification mediated by $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, the Arrhenius and Van't Hoff equations were applied (Eqs 5 and 6):

$$\ln(k_1) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (5)$$

$$\ln(K_{eq}) = -\frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (6)$$

where T is the absolute temperature, A is the pre-exponential factor, E_a is the activation energy of the reaction, R is the universal gas constant, ΔH^0 is the reaction enthalpy, or heat of the reaction, and ΔS^0 is the reaction entropy (Figure 3).

Figure 3. Arrhenius (a) and van't Hoff (b) plots for the ethyl acetate, ethyl propionate and ethyl butyrate syntheses through direct esterification of the respective acids.



The results were collected and listed in Table 3.

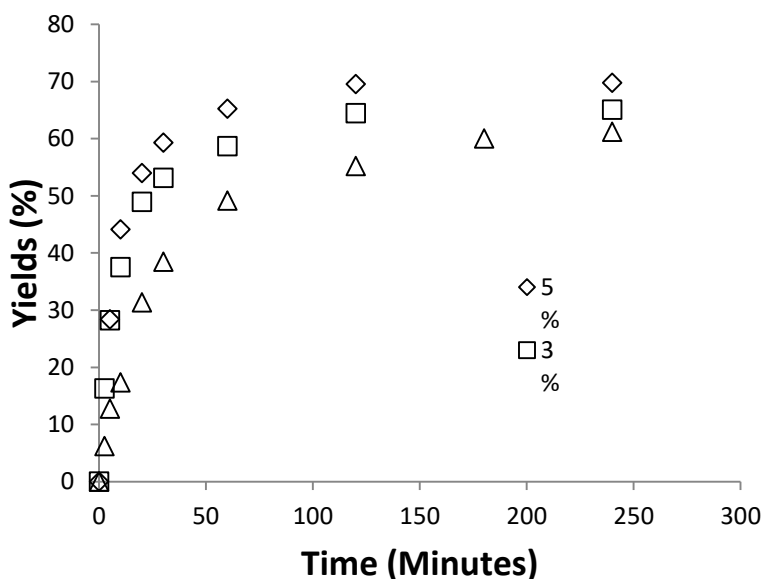
Table 3. E_{a1} , E_{a-1} , ΔH^0 and ΔS^0 calculated for the reaction of direct-esterification between levulinic acid with ethanol, under $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ catalysis.

E_{a1}	E_{a-1}	ΔH^0	ΔS^0
$\text{KJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\text{KJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	KJ mol^{-1}	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
56,4	45,9	10,5	40,18

The absolute value of E_{a1} of this reaction is lower than that one calculated for heterogeneous catalysts (over $70 \text{ kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) [30], while it is comparable to the value determined by using a conventional homogenous catalyst, namely H_2SO_4 ($54,3 \text{ kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) [31]. Regarding the thermodynamics, not only did the direct esterification result in an endothermic reaction that was favoured by heat and high temperature, but the ΔH^0 and ΔS^0 estimated in this context also matched previous determinations for the same reactions [30,31].

The effect of the amount of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in the direct esterification was also determined. The importance of the presence of the catalyst is already clear by looking for the data reported in Figure 1, where 1 mol% of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was used. In the absence of any catalyst, the reaction occurred very slowly. After 20 h at 343 K, the final molar conversion was 9.8 %, while after 200 h, the yield was about 20 %. When the catalyst concentration was increased from 1 to 5 mol%, there was a clear improvement in the rate of the reaction (Figure 4).

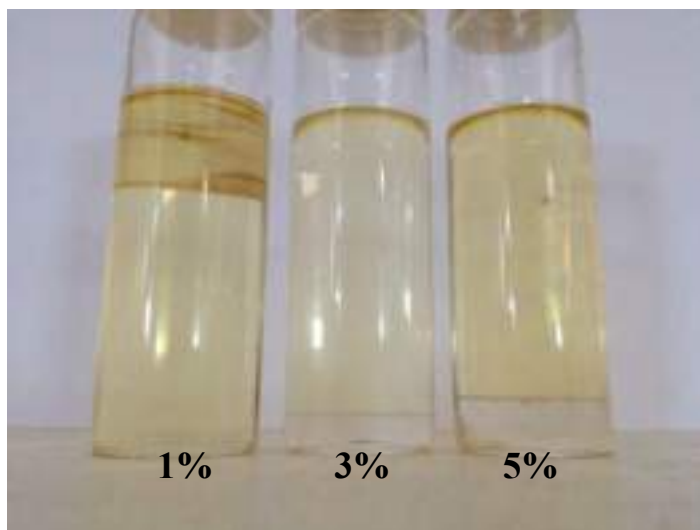
Figure 4. Kinetic profiles of direct-esterification of acetic acid with ethanol at different catalyst concentrations. Reaction conditions: molar ratio ethanol:acid = 1; $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ from 1 to 5 %mol, temperature = 343 K, time = 8 h.



At 343 K and in the presence of 5 mol% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the reactive system reached the equilibrium composition after only 120 minutes. When reaction was conducted in presence of 1 mol% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, it took more than 12 h to reach the same yield of EL.

Besides the improvement on the reaction rate, another evident difference was observed in terms of behaviour of phases. Figure 5 shows the biphasic systems obtained at the end of the reaction by using different amount of catalysts.

Figure 5. Final reaction mixtures obtained using increasing amount of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in catalysis. Reaction conditions: molar ratio ethanol:acid = 1; $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ from 1 to 5 %mol, temperature= 343 K, time= 8 h.



When 1 mol% of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was used for the catalysis, the final system remained homogeneous, while biphasic systems were obtained by using 3 and 5 mol% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. In detail, an increase of the bottom phase level was revealed. Both the phases were then isolated, weighted and analysed in terms of acidity, EL, water, ethanol, aluminium and chlorides contents. The trend of distribution among the two phases already reported for acetic, propionic and butyric acids [21] was actually confirmed for the case of levulinic acid. In detail, when 5 mol% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was used in catalysis, more than 99% of the produced EL was dissolved into the upper organic part, together with most of unreacted levulinic acid (>95%). Unreacted ethanol was also mostly dissolved into the organic upper layer (>75 %), whereas $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (>95 %) and water (>93 %) were mainly into the bottom phase.

According to these data, a possible scheme of production of EL can be designed, based on a three subsequent batch reactors. The organic phase obtained from the first cycle could be recovered and again reacted with fresh 5 mol% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at 348 K for further 2 h. At the end of the third cycle, a technical grade product could be achieved without using any high-energetic post-processing operations, namely distillation, typically adopted for purifying ethyl esters coming from a direct esterification [21]. In fact, the final organic phase should already contain an EL amount corresponding to a conversion of 96 wt% of the initial levulinic acid. This organic phase would be already free of catalyst and water, and would contain only residual unreacted ethanol and levulinic acid (about 4 wt% of starting reactants).

4. Conclusions

In this work, a novel approach was tested by using $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as a catalyst in the direct esterification of levulinic acid and ethanol. The esterification process was investigated, by collecting the kinetic and thermodynamic data. There is a positive effect of the temperature on kinetic and thermodynamic parameters. E_{a1} resulted lower than the values calculated by using heterogeneous catalysts ($56.3 \text{ KJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), by confirming a better efficiency of the process, comparable to that one of H_2SO_4 . But, differently from conventional mineral acids (HCl , H_2SO_4 , p-toluen-sulfonic acid), $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ also induced a favourable final separation of ethyl esters (recovery $>99\%$ wt) by the co-formed water, in two distinguished phases. With the increase of the amount of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (up to 5 mol%), besides an improvement of the kinetics, a more advantageous separation was also observed, since most of water were contained in the lower phase together with most of starting catalyst. This repartition opens to a possible direct production of EL without needing high-energy demanding purification.

Acknowledgement

This work was supported by the PRIN-VISION Project (Code: PE8-11775-2017FWC3WC_004) financed by MIUR.

References

1. Dutta, S., De, S., Saha, B., Alam, M.I. Advances in conversion of hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 2025–2036.
2. Christensen, E., Williams, A., Paul, S., Burton, S., McCormick, R.L. Properties and performance of levulinate esters as diesel blend components. *Energy Fuels* **2011**, 25, 5422–5428.
3. Joshi, H., Moser, B.R., Toler, J., Smith, W.F., Walker, T. Ethyl levulinate: a potential bio-based diluent for biodiesel which improves cold flow properties. *Biomass Bioenergy* **2011**, 35, 3262–3266.
4. Chuck, C.J., Donnelly, J. The compatibility of potential bioderived fuels with Jet A-1 aviation kerosene. *Appl. Energy* **2014**, 118, 83–91.
5. Li, H., Fang, Z., Luo, J., Yang, S. Direct conversion of biomass components to the biofuel methyl levulinate catalyzed by acid-base bifunctional zirconia-zeolites. *Appl. Cat. B Environ.* **2017**, 200, 182–191.
6. Peng, L., Lin, L., Zhang, J., Zhuang, J., Zhang, B., Gong, Y. Catalytic conversion of cellulose to levulinic acid by metal chlorides. *Molecules* **2010**, 15, 5258–5272.
7. Tominaga, K., Nemoto, K., Kamimura, Y., Yamada, A., Yamamoto, Y., Sato, K. *RSC Adv* **2016**, 6, 65119–65124.
8. di Bitonto, L., Antonopoulou, G., Braguglia, M.C., Campanale, C., Gallipoli, A., Lyberatos, G., Ntaikou, I., Pastore, C. Lewis-Brønsted acid catalysed ethanolysis of the organic fraction of municipal solid waste for efficient production of biofuels. *Bioresour. Technol.* **2018**, 266, 297–305.
9. di Bitonto, L., Locaputo, V., D'Ambrosio, V., Pastore, C. Direct Lewis-Brønsted acid ethanolysis of sewage sludge for production of liquid fuels. *Appl. Energy* **2020**, 259, Article 114163.

10. Hayes, D.J., Fitzpatrick, S., Hayes, M.H.B., Ross, J.R.H. The Biofine process- production of levulinic acid, furfural and formic acid from lignocellulosic feedstocks. *Bioref. Ind. Proc. Prod.* **2006**, 1, 139–164.
11. Raspolli Galletti, A.M., Antonetti, C., De Luise, V., Licursi, D., Nassi, N. Levulinic acid from waste. *BioResources* **2012**, 7(2), 1824–1835.
12. Bankole, Kehinde Seun. Uncatalyzed esterification of biomass-derived carboxylic acids. PhD (Doctor of Philosophy) thesis, University of Iowa, 2011.
13. de la Iglesia, Ó., Mallada, R., Menéndez, M., Coronas, J. Continuous zeolite membrane reactor for esterification of ethanol and acetic acid. *Chem. Eng. J.* **2007**, 131, 35–39.
14. Zainol, M.M., Amin, N.A.S., Asmadi, M. Kinetics and thermodynamic analysis of levulinic acid esterification using lignin-furfural carbon cryogel catalyst. *Renew. Energy* **2019**, 130, 547–557.
15. Kuwaharaa, Y., Fujitania, T., Yamashita, H. Esterification of levulinic acid with ethanol over sulfated mesoporous zirconsilicates: Influences of the preparation conditions on the structural properties and catalytic performances. *Catalysis Today* **2014**, 237, 18–28.
16. Pasquale, G., Vázquez, P., Romanelli, G., Baronetti, G. Catalytic upgrading of levulinic acid to ethyl levulinate using reusable silica-included Wells-Dawson heteropolyacid as catalyst. *Catalysis Communications* **2012**, 18, 115–120.
17. Yan, K., Wu, G., Wen, J., Chen, A. One-step synthesis of mesoporous $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\text{-SiO}_2$ catalysts for the production of methyl and ethyl levulinate biodiesel. *Catalysis Communications* **2013**, 34, 58–63.
18. Unlu, D., Ilgen, O., Hilmioglu, N.D. Biodiesel additive ethyl levulinate synthesis by catalytic membrane: $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ loaded hydroxyethyl cellulose. *Chemical Engineering Journal*, **2016**, 302, 260–268.
19. Russo, V., Hrobar, V., Mäki-Arvela, P., Eränen, K., Sandelin, F., Di Serio, M., Salmi, T. Kinetics and Modelling of Levulinic Acid Esterification in Batch and Continuous Reactors. *Topics in Catalysis* **2018**, 61, 1856–1865.
20. di Bitonto, L., Pastore, C. Metal hydrated-salts as efficient and reusable catalysts for pre-treating waste cooking oils and animal fats for an effective production of biodiesel. *Renew. Energy* **2019**, 143, 1193–1200.
21. di Bitonto, L., Menegatti, S., Pastore, C. Process intensification for the production of the ethyl esters of volatile fatty acids using aluminium chloride hexahydrate as a catalyst. *J. Clean. Product.* **2019**, 239, Article 118122.
22. Pastore, C., Barca, E., Del Moro, G., Lopez, A., Mininni, G., Mascolo, G. Recoverable and reusable aluminium solvated species used as a homogeneous catalyst for biodiesel production from brown grease. *Appl. Catal. A. Gen.* **2015**, 501, 48–55.
23. di Bitonto, L., Lopez, A., Mascolo, G., Mininni, G., Pastore, C. Efficient solvent-less separation of lipids from municipal wet sewage scum and their sustainable conversion into biodiesel. *Renew. Energy* **2016**, 90, 55–61.
24. Pastore, C., Lopez, A., Mascolo, G. Efficient conversion of brown grease produced by municipal wastewater treatment plant into biofuel using aluminium chloride hexahydrate under very mild

- conditions. *Bioresour. Technol.* **2014**, 155, 91–97.
25. Pastore, C., Pagano, M., Lopez, A., Mininni, G., Mascolo, G. Fat, oil and grease waste from municipal wastewater: characterization, activation and sustainable conversion into biofuel. *Water Sci. Technol.* **2015**, 71, 1151–1157.
26. Liu, Y., Lotero, E., Goodwin Jr., J.G. Effect of carbon chain length on esterification of carboxylic acids with methanol using acid catalysis. *J. Catal.* **2006**, 243, 221–228.
27. Banchemo, M., Gozzelino, G. A Simple Pseudo-Homogeneous Reversible Kinetic Model for the Esterification of Different Fatty Acids with Methanol in the Presence of Amberlyst-15. *Energies* **2018**, 11, 1843.
28. Mekala, M., Goli, V.R. Kinetics of esterification of methanol and acetic acid with mineral homogeneous acid catalyst. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2015**, 23, 100–105.
29. Akylçin, S., Altiocka, M.R. Kinetics of esterification of acetic acid with 1-octanol in the presence of Amberlyst 36. *Appl. Catal. A. Gen.* **2012**, 429–430, 79–84.
30. Bart, H.J., Reidetschlagerj, J., Schatkaj, K., Lehmannt, A. Kinetics of Esterification of Levulinic Acid with n-Butanol by Homogeneous Catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, 33, 21–25
31. Nandiwale, K.Y., Niphadkar, P.S., Deshpande, S.S., Bokade, V.V. Esterification of renewable levulinic acid to ethyl levulinate biodiesel catalyzed by highly active and reusable desilicated H-ZSM-5. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2014**, 89, 1507–1515.

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Considerazioni preliminari sulle potenzialità di recupero energetico da caldaie a combustibile liquido, gassoso, o biomasse

Marco Cartesegna¹, Daniele Dondi², Cristina López², Anna Magrini^{1*}, Gianluca Candito¹

¹ Dipartimento Ingegneria Civile e Architettura, Università di Pavia, Via Ferrata, 3 - 27100 Pavia

² Dipartimento di Chimica, Università di Pavia, Viale Taramelli, 12 - 27100 Pavia

* Autore di riferimento. E-Mail: magrini@unipv.it

Abstract: Gli impianti termici civili ed industriali impiegano combustibili tradizionali ed innovativi per soddisfare esigenze di comfort termico e di processo che molto spesso non consentono lo sfruttamento ottimale dell'energia termica disponibile in partenza. In aggiunta è necessario tenere presente che una non adeguata conduzione e gestione degli impianti può avere come conseguenza un aumento delle perdite energetiche che inevitabilmente vanno ad inficiare il rendimento dei processi di conversione energetica. Una componente fondamentale delle suddette perdite è localizzata nei fumi caldi che vengono espulsi in ambiente. Nella maggior parte dei casi, si tratta di energia pregiata a temperatura medio/alta che, se recuperata, potrebbe essere utilmente impiegata in altri processi. Le caldaie a condensazione permettono questo tipo di recupero. Rimane però una ampia casistica di caldaie di tipo tradizionale o a combustibili da fonti rinnovabili che non utilizza questa risorsa. Partendo dall'analisi dei combustibili normalmente impiegati nei generatori di calore, ci si propone pertanto di mettere in evidenza la quantità di energia di tipo sensibile e latente che viene dispersa in atmosfera e che invece potrebbe essere recuperata.

Parole chiave: combustibili; perdite energetiche; fumi; caldaie a condensazione; caldaie tradizionali; fonti rinnovabili; energia sensibile; energia latente.

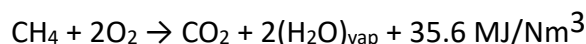
1. Introduzione

Le caldaie possono essere alimentate con diversi tipi di combustibili, ciascuno caratterizzato da una certa composizione chimica, più o meno complessa e da un certo valore del potere calorifico inferiore. In generale le reazioni di combustione di tutti i combustibili impongono l'impiego di una quantità di aria

in eccesso rispetto a quella che deriva dal bilancio stechiometrico di reagenti e prodotti di reazione, altrimenti il processo di combustione non avverrebbe in modo completo con conseguenze negative sia dal punto di vista della sicurezza (formazione di ossido di carbonio) che energetico (reazione di produzione dell'ossido di carbonio è endotermica) e ambientale (particelle di carbonio incombusto che vengono espulse in atmosfera).

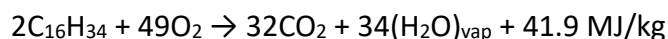
Ai fini della presente trattazione sono stati considerati i combustibili normalmente impiegati nel settore civile e industriale.

Metano: idrocarburo semplice con formula chimica CH_4 .



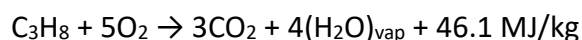
Considerata la percentuale di ossigeno presente nell'aria, per realizzare la combustione completa di 1m^3 di metano sono necessari circa 12m^3 di aria con un eccesso di comburente pari al 20%.

Gasolio (Cetano): distillato del petrolio che contiene diverse classi di idrocarburi. Il processo di combustione ne rende necessaria la nebulizzazione tramite opportuni bruciatori. Come nel caso del metano, per ottenere l'ossidazione completa del combustibile, l'eccesso d'aria si può considerare pari al 20%. Per rappresentare la reazione di combustione del gasolio si può fare riferimento al cetano $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, idrocarburo appartenente alla serie degli alcani con formula generale $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.



GPL (Gas di Petrolio Liquefatti): miscela di idrocarburi del tipo $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. La denominazione deriva dal fatto che normalmente i componenti sono in fase gassosa alla pressione atmosferica e a temperatura ambiente, mentre passano allo stato liquido a pressioni di circa 1MPa. Questa particolarità ne consente lo stoccaggio in bombole, anche di maggiori dimensioni, che vengono impiegate per l'alimentazione di caldaie domestiche, soprattutto nelle zone ove non è disponibile il metano. Gli idrocarburi in maggior proporzione sono il propano C_3H_8 e il butano C_4H_{10} , molto spesso forniti sotto forma di miscele con percentuali variabili. Grazie alla minore temperatura di ebollizione del propano ($T_{\text{EB\_C}_3\text{H}_8} = -42.1^\circ\text{C}$) rispetto a quella del butano ($T_{\text{EB\_C}_4\text{H}_{10}} = -0.4^\circ\text{C}$), l'idrocarburo più idoneo ad essere utilizzato per l'alimentazione dei generatori di calore, anche nei climi più freddi, è proprio il propano. Infatti, già a temperature esterne di 0°C il butano ha difficoltà a trasformarsi in gas e quindi l'alimentazione della caldaia si interromperebbe.

La reazione di combustione del propano è la seguente:



Biomasse di origine legnosa (Pellet – Cippato – Ciochi di legna): sono costituite essenzialmente da cellulosa ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) e da lignine ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ - $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ - $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$) in percentuali anche molto variabili a seconda del tipo di legname. Il potere calorifico inferiore della legna anidra si può determinare come media pesata dei suoi principali componenti.

Essendo la tipologia e percentuale delle varie sostanze molto variabili si considerano quelle presenti

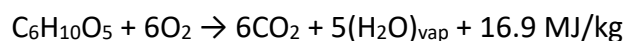
in maggiore quantità, come riportato in tabella 1.

Tabella1. Composizione della legna anidra e potere calorifico inferiore.

Potere calorifico inferiore della legna anidra			
Sostanza	M [%]	Hi [MJ/kg]	Hi-medio
Cellulosa	50	17,3	18,8 MJ/kg
Emicellulosa	30	16,2	
Lignina	20	26,5	

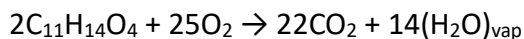
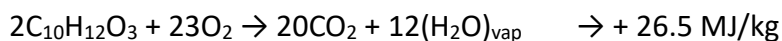
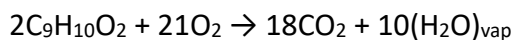
Per cellulosa ed emicellulosa anidre, con percentuale in massa pari all'80%, vale la seguente reazione di combustione:

Reazione di ossidazione per la cellulosa:

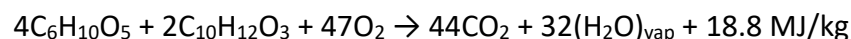


Reazioni di ossidazione per la lignina:

Per la lignina anidra, con percentuale in massa pari al 20%, valgono le seguenti reazioni di ossidazione:



Complessivamente, per la legna anidra, risulta:



In maniera del tutto analoga si ricava la produzione di acqua che deriva dalla combustione della cellulosa e della lignina:

Massa molecolare della cellulosa:

$\text{MM}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) = 162 \text{ kg/kmole} \rightarrow$ Da 1 kg di cellulose si ottengono $m_{\text{H}_2\text{O}} = 0.556 \text{ kg}$

Massa molecolare della Lignina

$\text{MM}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2) = 150 \text{ kg/kmole}$

$\text{MM}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3) = 180 \text{ kg/kmole} \rightarrow$ Da 1 kg di lignina si ottengono $m_{\text{H}_2\text{O}} = 0.6 \text{ kg}$

$\text{MM}(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4) = 210 \text{ kg/kmole}$

Considerando le percentuali in massa di cellulose e lignine si ricava che da 1 kg di legna anidra si ottiene una quantità di acqua pari a $m_{\text{H}_2\text{O}} = 0.565 \text{ kg}$.

Il 15% del potere calorifico inferiore di queste biomasse dipende dal tipo di pianta di origine, la maggior parte è fortemente influenzato dal contenuto idrico. Per determinare il potere calorifico inferiore della legna in funzione del quantitativo di acqua presente si introduce il contenuto idrico M, definito come:

$$M = \frac{m_u - m_a}{m_u}$$

dove: m_u [kg] = massa umida

m_a [kg] = massa anidra

All'aumentare del contenuto idrico il potere calorifico inferiore della legna tende a diminuire poiché un certo quantitativo di energia deve essere speso per la vaporizzazione dell'acqua assorbita.

Indicando con $H_{i,u}$ il Potere Calorifico Inferiore della legna umida e con $H_{i,a}$ quello della legna anidra possiamo scrivere:

$$PCI = H_{i,u} = (1 - M) \cdot H_{i,a} - H_{vap} \cdot M$$

dove $H_{vap} = 2.44 \text{ MJ/kg}$ è il calore latente di vaporizzazione dell'acqua alla temperatura di 25°C .

In Figura 1 si riporta la variazione del potere calorifico inferiore in funzione del contenuto idrico con indicazione dei valori corrispondenti alle biomasse normalmente impiegate nei generatori di calore a combustione. Nella tabella 2 si riportata i valori del contenuto idrico richiesto da caldaie di diversa potenza a seconda del tipo di biomassa.

Figura 1. Variazione del PCI delle biomasse in funzione del contenuto idrico.

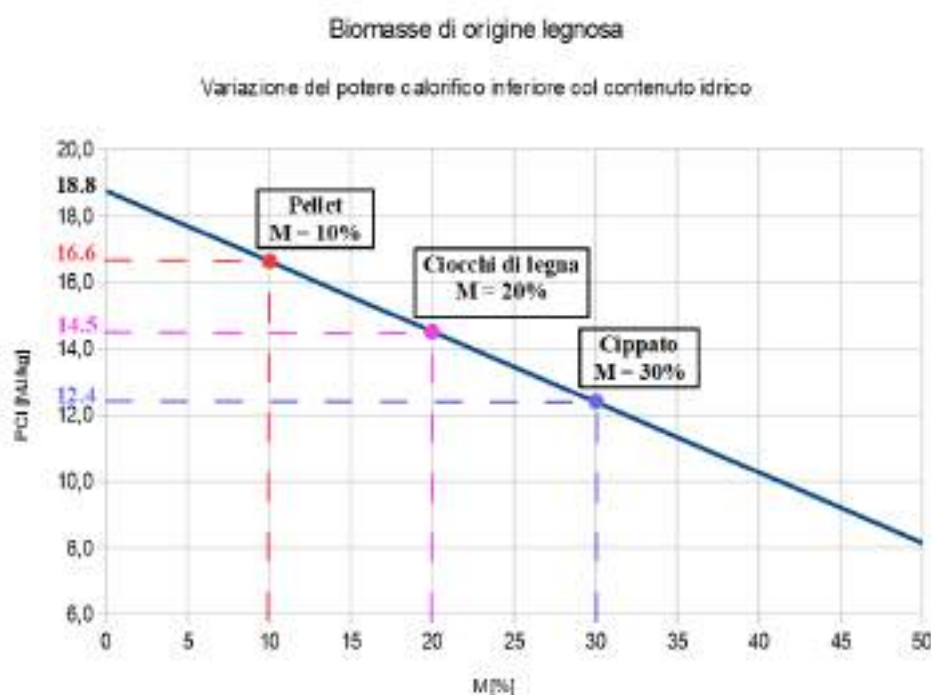


Tabella 2. Composizione della legna anidra e potere calorifico inferiore.

Potenza delle caldaie e contenuto idrico delle biomasse			
Combustibile	P _{foc} [kW]	Alimentazione	M [%]
Pellet	≤ 100 kW	automatica	10
Ciochi di legna	≤ 100 kW	manuale	20
Cippato	< 150 kW	automatica	20÷30
	150÷1000 kW		20÷40
	> 1000 kW		30÷50

1. Calore specifico dei fumi

Il calore specifico a pressione costante dei prodotti di combustione dipende dalla temperatura e dalla composizione del fluido. Per determinare il calore specifico di un gas si utilizza la formula di *Langen*:

$$C_p = a + b \cdot T$$

Dove: T= temperatura (K)

a, b= coefficienti della specie chimica considerata riportati in tabella 3.

Nel caso delle miscele gassose è necessario fare riferimento alle frazioni massiche dei singoli componenti e il calore specifico si ottiene come media pesata dei vari contributi. Allo stesso modo, si calcolano come medie pesate i coefficienti "a" e "b" che compaiono nella formula di *Langen*.

Risulta:

$$C_{p, \text{mix}} = \sum y_i \cdot C_{p, i} = a_{\text{mix}} + b_{\text{mix}} \cdot T$$

$$a_{\text{mix}} = \sum y_i a_i = \sum y_i \cdot a_i$$

$$b_{\text{mix}} = \sum y_i b_i = \sum y_i \cdot b_i$$

Tabella 3: Coefficienti della formula di Langen per diverse sostanze chimiche.

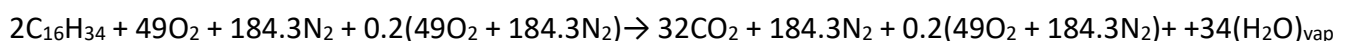
Coefficienti della formula di Langen					
Sostanza	Mm	a	a	b	b
	kg/kmole	Kcal/kmoleK	KJ/kgK	Kcal/kmoleK ²	KJ/kgK ²
CO ₂	44	8,75	0,833014	0,003783	3,60E-04
N ₂	28	6,61	0,987896	0,001065	1,59E-04
O ₂	32	6,6	0,862316	0,001055	1,38E-04
(H ₂ O) _{vap}	18	6,69	1,557192	0,00428	9,96E-04

Per determinare il calore specifico dei prodotti della combustione si è tenuto conto della temperatura media dei fumi che, in tutti i casi esaminati, è posta uguale a T_{m-fumi} = 100°C. Si considera la presenza dell'azoto e dell'eccesso d'aria necessario per ottenere una combustione completa pari al 20%, si riscrivono le reazioni dei vari combustibili tenendo presente che, nel caso delle biomasse, è necessario considerare il quantitativo di acqua presente.

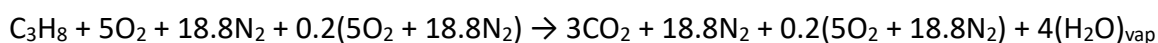
Metano



Gasolio (Cetano)



GPL (Propano)



Biomasse di origine legnosa - per questi combustibili si considerano due opzioni di eccesso d'aria, ovvero E₁ = 100% ed E₂ = 50%. Inoltre, per il contenuto idrico si tiene conto lo riportato in tabella 4.

Tabella 4: Massa anidra corrispondente ai diversi tipi di biomassa.

Caratterizzazione delle biomasse in funzione del contenuto idrico		
Biomassa	M [%]	ma [%]
Pellet	10	90
Ciocchi di legna	20	80
Cippato	30	70

In generale si può scrivere la seguente reazione di combustione, in Tabella 5 si riportano i calori specifici ottenuti dai calcoli.

$$X_m \cdot [4C_6H_{10}O_5 + 2C_{10}H_{12}O_3 + 47O_2 + 176.8N_2 + XE \cdot (47O_2 + 176.8N_2)] + (1 - X_m) \cdot [56(H_2O)_{liq}]$$

$$\rightarrow X_m \cdot [44CO_2 + 176.8N_2 + XE \cdot (47O_2 + 176.8N_2) + 32(H_2O)_{vap}] + (1 - X_m) \cdot [56(H_2O)_{vap}]$$

dove: X_m = frazione di massa anidra.

XE = la frazione di eccesso d'aria.

Tabella 5: Calori specifici dei combustibili analizzati.

Calore specifico dei prodotti della combustione			
Combustibile	E [%]	M [%]	$C_{p,f}$ [J/kgK]
Metano	20	---	1124
Gasolio	20	---	1092
GPL	20	---	1103
Pellet	100	10	1062
Ciocchi		20	1067
Cippato		30	1073
Pellet	50	10	1076
Ciocchi		20	1082
Cippato		30	1090

2. Potenza termica delle caldaie e portata massica dei fumi

I fumi della combustione vengono espulsi all'esterno tramite il camino. Per determinarne la portata massica si farà riferimento alla potenza termica al focolare della caldaia, espressa dal prodotto della portata di combustibile per il suo potere calorifico inferiore, e alla reazione di combustione come espressione della legge di conservazione della massa.

Risulta:

$$P_{foc} = G_c \cdot H_i$$

$$G_{fumi} = \Psi \cdot G_c = \frac{(\Psi \cdot P_{foc})}{H_i}$$

dove:

P_{foc} = potenza termica al focolare della caldaia [kW]

G_c = portata di combustibile [kg/s]

H_i = potere calorifico inferiore del combustibile [kJ/kg]

G_{fumi} = portata massica dei fumi [kg/s]

Ψ = rapporto fra la massa dei prodotti di reazione e del combustibile

A seconda del tipo di combustibile sono state selezionate alcune taglie di generatori di calore; per quelle alimentate a metano e gasolio, largamente utilizzate sia a livello domestico che negli impianti centralizzati, lo spettro di potenze considerate è relativamente ampio.

Per le caldaie a GPL e a legna (pellet o ciocchi), solitamente di piccola taglia e impiegate in contesti extra-urbani dove la rete gas metano è assente, la potenza massima considerata è di 100 kW.

Infine, per le caldaie a cippato, che non trovano impiego a livello domestico perché necessitano di volumi di stoccaggio del combustibile piuttosto elevati, la taglia minima è stata fissata a 100 kW.

In tabella 6 sono sintetizzati i valori del potere calorifico inferiore H_i per i diversi combustibili analizzati impiegati nei calcoli mentre in tabella 7 sono riportate le potenze al focolare selezionate, il rapporto Ψ e la portata dei fumi G espressa in kg/s.

Tabella 6: PCI dei diversi combustibili.

Combustibile	H_i [kJ/kg]
Metano	49800
Gasolio (Ottano)	41900
GPL (Propano)	46100
Pellet (M=10%)	16600
Ciocchi di legna (M=20%)	14500
Cippato (M=30%)	12400

Tabella 7. Portata dei fumi corrispondente alle diverse taglie di caldaie.

Combustibile	P_{foc} [kW]	Ψ	G_{fumi} [kg/s]
Metano (E = 20%)	35	21,55	0,01515
	70		0,03029
	100		0,04327
	500		0,21637
	1000		0,43273
Gasolio (Cetano - E = 20%)	35	18,87	0,01576
	70		0,03152
	100		0,04503
	500		0,22513
	1000		0,45025
GPL (Propano - E = 20%)	35	19,72	0,01497
	70		0,02994
	100		0,04278
Pellet (E = 100% - M=10%)	25	13,73	0,02068
	50		0,04136
	100		0,08273
Ciocchi di legna (E = 100% - M=20%)	25	13,40	0,02368
	50		0,04735
	100		0,09471
Cippato (E = 100% - M=30%)	100	12,79	0,11075
	500		0,55373
	1000		1,10746
Pellet (E = 50% - M=10%)	25	10,56	0,01591
	50		0,03182
	100		0,06363
Ciocchi di legna (E = 50% - M=20%)	25	10,32	0,01780
	50		0,03559
	100		0,07119
Cippato (E = 50% - M=30%)	100	9,88	0,07965
	500		0,39823
	1000		0,79646

2.1 Potenza termica sensibile recuperabile dai fumi

In prima analisi si considera la potenza termica recuperabile dai prodotti della combustione in assenza di condensazione del vapore e questo significa che alla fine del processo di raffreddamento la temperatura dei fumi dovrà essere maggiore di quella di rugiada.

La potenza termica sensibile recuperabile è quindi pari a:

$$P_{\text{sens-rec}} = C_{p,f} \cdot G_{\text{fumi}} \cdot (T_{\text{fumi}} - T_{\text{rug}})$$

dove:

T_{rug} = temperatura di rugiada [°C].

$C_{p,f}$ = Calore specifico dei fumi $\frac{J}{kg^{\circ}C}$

G_{fumi} = Portata dei fumi [kg/].

T_{fumi} = Temperatura dei fumi [°C].

L'energia che si rende disponibile dal processo di recupero può essere utilmente impiegata per preriscaldare l'ara comburente in ingresso alla caldaia, per produrre acqua calda sanitaria oppure per coprire una quota del fabbisogno di energia termica per il riscaldamento invernale o quella di un processo produttivo. Per evitare la condensazione del vapore, la temperatura dei fumi non potrà scendere al di sotto della temperatura di rugiada e le cadute di pressione nello scambiatore dovranno essere molto basse per non pregiudicare il tiraggio del camino.

Temperatura dei fumi: dipende da numerosi parametri, ai fini della presente analisi, per tutti i combustibili si considera una temperatura dei fumi di 140°C.

Temperatura di rugiada: dipende dal tipo di combustibile e dall'eccesso d'aria. In particolare, la temperatura di rugiada tende a diminuire quando aumenta l'apporto di aria comburente. Per ciascuno dei combustibili analizzati le pressioni parziali dei singoli componenti si ricavano dalle frazioni molari. Calcolata l'umidità relativa è possibile determinare la temperatura di rugiada dei fumi. In prima analisi, per il calcolo di questa grandezza, i fumi sono stati considerati come aria umida.

La pressione di saturazione del vapore, espressa in Pascal, è stata determinata mediante la seguente relazione:

$$P_s(T) = \frac{\exp[a + (2.302585 \cdot T)]}{(b + c \cdot T + c \cdot T^2)}$$

$$P_s(140^{\circ}C) = 361473 \text{ Pa}$$

dove:

T = Temperatura dei fumi in ingresso al camino ($T_f = 140^{\circ}C$)

$a = 6.41542$

$b = 31.614894$

$c = 1.327603 \cdot 10^{-1}$

$d = 1.5593343 \cdot 10^{-5}$

Nella tabella 8 sono riportate le proprietà dei fumi umidi, in particolare la temperatura di rugiada dei fumi per i diversi combustibili. Come si nota la maggiore quantità di vapore si ottiene nel caso del metano con una temperatura di rugiada più alta rispetto a quella degli altri combustibili. Nel caso delle biomasse l'inizio della condensazione del vapore dipende anche dal contenuto idrico. In tabella 9 si riportano le potenze termiche sensibili calcolate (assenza di condensazione del vapore) recuperabili dai fumi.

Tabella 8. Proprietà e temperatura di rugiada dei prodotti della combustione.

Combustibile	P _{foc} [kW]	T _{f_in} [°C]	Proprietà dei fumi	Trug [°C]
Metano (E = 20%)	35	140	P _v = 16343 Pa - Φ = 4.52 % x = 119.6 gv/kgf h = 471.4 kJ/kgf	55,8
	70			
	100			
	500			
	1000			
Gasolio (Cetano - E = 20%)	35	140	P _v = 11601 Pa - Φ = 3.21 % x = 80.4 gv/kgf h = 363.1 kJ/kgf	48,7
	70			
	100			
	500			
	1000			
GPL (Propano - E = 20%)	35	140	P _v = 13262 Pa - Φ = 3.67 % x = 93.7 gv/kgf h = 399.7 kJ/kgf	51,5
	70			
	100			
Pellet (E = 100% - M=10%)	25	140	P _v = 8021 Pa - Φ = 2.22 % x = 53.5 gv/kgf h = 288.6 kJ/kgf	41,6
	50			
	100			
Ciocchi di legna (E = 100% - M=20%)	25	140	P _v = 9501 Pa - Φ = 2.63 % x = 64.4 gv/kgf h = 318.7 kJ/kgf	44,8
	50			
	100			
Cippato (E = 100% - M=30%)	100	140	P _v = 11335 Pa - Φ = 3.14 % x = 78.3 gv/kgf h = 357.3 kJ/kgf	48,3
	500			
	1000			
Pellet (E = 50% - M=10%)	25	140	P _v = 10441 Pa - Φ = 2.89 % x = 71.5 gv/kgf h = 338.3 kJ/kgf	46,7
	50			
	100			
Ciocchi di legna (E = 50% - M=20%)	25	140	P _v = 12308 Pa - Φ = 3.40 % x = 86.0 gv/kgf h = 378.5 kJ/kgf	49,9
	50			
	100			
Cippato (E = 50% - M=30%)	100	140	P _v = 14598 Pa - Φ = 4.04 % x = 104.7 gv/kgf h = 430.2 kJ/kgf	53,4
	500			
	1000			

3. Scelta degli scambiatori di calore

La selezione delle batterie di scambio è stata condotta supponendo che il recupero di energia termica sensibile venga impiegato per preriscaldare l'aria comburente in ingresso alla caldaia. Lo scambiatore sarà pertanto del tipo fumi/aria, ai fini del dimensionamento, si utilizzerà un software free-access previsto per la scelta di scambiatori del tipo aria/aria.

In assenza di condensazione del vapore, le proprietà dei fumi caldi sono state schematizzate come segue:

1. Pressione dei fumi uguale alla pressione atmosferica
2. Portata dei fumi pari a quella calcolata
3. Umidità relativa dei fumi pari a zero
4. Temperatura di ingresso allo scambiatore uguale a quella in ingresso al camino
5. Temperatura di fine raffreddamento: poiché per il software il fluido di lavoro è aria, si calcola la temperatura equivalente di uscita dei fumi T_{f_out-eq} [°C] mediante la seguente relazione:

$$P_{sen-rec} = G_{fumi} \cdot C_{p,aria} \cdot (T_{f\_out-in} - T_{f\_out-eq})$$

essendo $C_{p,aria} = 1.01$ kJ/kgK il calore specifico dell'aria a 100°C (temperatura media dei fumi).

Risulta:

$$T_{f\_out-eq} = \frac{T_{f\_out-in} - P_{sen-rec}}{G_{fumi} \cdot C_{p,aria}}$$

Tabella 9. Potenza termica sensibile recuperabile dai fumi.

Combustibile	P _{foc} [kW]	G _{fumi} [kg/s]	C _{p,f} [J/kg°C]	T _{f_in} [°C]	T _{rug} [°C]	P _{sen_rec} [kW]
Metano (E = 20%)	35	0,01515	1124	140	55,8	1,43
	70	0,03029				2,87
	100	0,04327				4,10
	500	0,21637				20,48
	1000	0,43273				40,96
Gasolio (Cetano - E = 20%)	35	0,01576	1092	140	48,7	1,57
	70	0,03152				3,14
	100	0,04503				4,49
	500	0,22513				22,45
	1000	0,45025				44,91
GPL (Propano - E = 20%)	35	0,01497	1103	140	51,5	1,46
	70	0,02994				2,92
	100	0,04278				4,18
Pellet (E = 100% - M=10%)	25	0,02068	1062	140	41,6	2,16
	50	0,04136				4,32
	100	0,08273				8,65
Ciocchi di legna (E = 100% - M=20%)	25	0,02368	1067	140	44,8	2,41
	50	0,04735				4,81
	100	0,09471				9,62
Cippato (E = 100% - M=30%)	100	0,11075	1073	140	48,3	10,90
	500	0,55373				54,50
	1000	1,10746				109,01
Pellet (E = 50% - M=10%)	25	0,01591	1076	140	46,7	1,60
	50	0,03182				3,19
	100	0,06363				6,39
Ciocchi di legna (E = 50% - M=20%)	25	0,01780	1082	140	49,9	1,74
	50	0,03559				3,47
	100	0,07119				6,94
Cippato (E = 50% - M=30%)	100	0,07965	1090	140	53,4	7,52
	500	0,39823				37,60
	1000	0,79646				75,20

Per l'aria in ingresso nel secondario dello scambiatore si possono assumere le condizioni esterne invernali di progetto del Comune di Pavia mentre la portata d'aria sarà uguale a quella necessaria per il processo di combustione:

$$G_{aria} = G_{fumi} - G_{comb}$$

$$T_{aria_{in}} = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\Phi_{aria_{in}} = 38.7\%$$

dove: $T_{aria_{in}}$ Temperatura esterna di progetto per Pavia

$\Phi_{aria_{in}}$ Umidità relativa esterna di progetto per Pavia

Le condizioni utilizzate per il dimensionamento degli scambiatori dove, come temperatura di fine raffreddamento dei fumi si considera il valore di $T_{f_{out-eq}}$ sono riportate nella tabella 10.

Per la portata d'aria che transita nel secondario dello scambiatore valgono i dati di ingresso riportati in tabella 11.

Tabella 10. Condizioni fumi utilizzate per il dimensionamento dello scambiatore.

Combustibile	P _{tot} [kW]	G _{fumi} [kg/s]	C _{p, f} [J/kg°C]	T _{f, in} [°C]	T _{reg} [°C]	P _{tot, rec} [kW]	T _{f, out-eq} [°C]
Metano (E = 10%)	35	0,01515	1124	140	53,1	1,43	40,3
	70	0,03029				2,87	
	100	0,04327				4,10	
	500	0,21637				20,48	
	1000	0,43273				40,96	
Gasolio (Cetano - E = 10%)	35	0,01576	1092	140	48,7	1,57	41,2
	70	0,03152				3,14	
	100	0,04583				4,49	
	500	0,22913				22,45	
	1000	0,45025				44,91	
GPL (Propano - E = 10%)	35	0,01497	1108	140	51,3	1,46	43,3
	70	0,02994				2,92	
	100	0,04278				4,18	
Pellet (E = 100% - M=10%)	25	0,02068	1042	140	41,6	2,16	36,5
	50	0,04136				4,32	
	100	0,08273				8,63	
Ciocchi di legna (E = 100% - M=20%)	25	0,02368	1047	140	44,8	2,41	39,4
	50	0,04735				4,81	
	100	0,09471				9,62	
Cippato (E = 100% - M=30%)	100	0,11075	1073	140	48,3	10,90	42,5
	500	0,55373				54,50	
	1000	1,10746				109,01	
Pellet (E = 10% - M=10%)	25	0,01591	1076	140	46,7	1,60	40,6
	50	0,03182				3,19	
	100	0,06363				6,38	
Ciocchi di legna (E = 50% - M=20%)	25	0,01780	1082	140	49,9	1,74	43,4
	50	0,03559				3,47	
	100	0,07119				6,94	
Cippato (E = 50% - M=30%)	100	0,07945	1090	140	53,4	7,52	46,5
	500	0,39823				37,60	
	1000	0,79646				75,20	

Tabella 11. Determinazione della portata d'aria in ingresso al secondario dello scambiatore.

Combustibile	P _{foc} [kW]	G _{fumi} [kg/s]	H _i [kJ/kg]	G _{comb} [kg/s]	G _{aria} [kg/s]
Metano (E = 20%)	35	0,01515	49800	0,00070	0,01444
	70	0,03029		0,00141	0,02889
	100	0,04327		0,00201	0,04127
	500	0,21637		0,01004	0,20633
	1000	0,43273		0,02008	0,41265
Gasolio (Cetano - E = 20%)	35	0,01576	41900	0,00084	0,01492
	70	0,03152		0,00167	0,02985
	100	0,04503		0,00239	0,04264
	500	0,22513		0,01193	0,21319
	1000	0,45025		0,02387	0,42638
GPL (Propano - E = 20%)	35	0,01497	46100	0,00076	0,01421
	70	0,02994		0,00152	0,02843
	100	0,04278		0,00217	0,04061
Pellet (E = 100% - M=10%)	25	0,02068	16600	0,00151	0,01918
	50	0,04136		0,00301	0,03835
	100	0,08273		0,00602	0,07670
Ciocchi di legna (E = 100% - M=20%)	25	0,02368	14500	0,00172	0,02195
	50	0,04735		0,00345	0,04391
	100	0,09471		0,00690	0,08781
Cippato (E = 100% - M=30%)	100	0,11075	12400	0,00806	0,10268
	500	0,55373		0,04032	0,51341
	1000	1,10746		0,08065	1,02682
Pellet (E = 50% - M=10%)	25	0,01591	16600	0,00151	0,01440
	50	0,03182		0,00301	0,02880
	100	0,06363		0,00602	0,05761
Ciocchi di legna (E = 50% - M=20%)	25	0,01780	14500	0,00172	0,01607
	50	0,03559		0,00345	0,03214
	100	0,07119		0,00690	0,06429
Cippato (E = 50% - M=30%)	100	0,07965	12400	0,00806	0,07158
	500	0,39823		0,04032	0,35791
	1000	0,79646		0,08065	0,71582

Lo scambiatore, del tipo a piastre e a flussi incrociati, è definito geometricamente dal lato A [mm], da una lunghezza B [mm], e da un passo alette δa [mm], come mostrato in Figura 2.

Considerata l'ipotetica installazione a livello di canna fumaria la selezione è stata effettuata considerando una caduta di pressione lato fumi $\Delta p_f \approx 10$ Pa.

In tabella 12 si mostrano i risultati delle simulazioni che soddisfano i requisiti sopra enunciati.

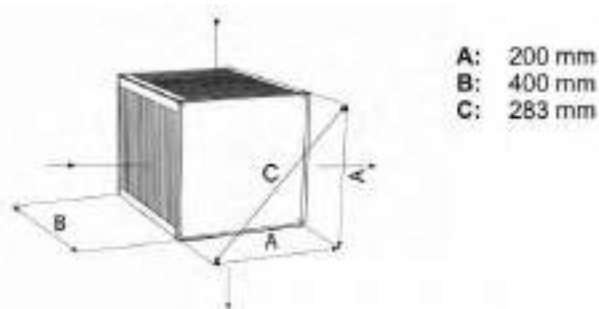
Figura 2. Geometria della batteria di scambio termico.

Tabella 12. Caratteristiche delle batterie di scambio termico.

Combustibile	P _{foc} [kW]	A B [mm]	δ _a [mm]	Δp _f Δp _a [Pa]
Metano (E = 20%)	35	200 400	2,1	8 7
	70	200 400	2,7	10 8
	100	300 400	4,0	7 5
	500	750 850	7,5	6 5
	1000	1000 1080	9,0	7 6
Gasolio (Cetano - E = 20%)	35	300 300	2,2	10 9
	70	300 590	2,2	10 9
	100	415 430	4,2	6 5
	500	850 1000	8,0	5 4
	1000	1200 1040	9,0	10 8
GPL (Propano - E = 20%)	35	300 350	2,2	8 7
	70	300 380	4,0	5 4
	100	300 540	4,0	5 4
Pellet (E = 100% - M=10%)	25	600 280	3,0	10 9
	50	600 520	4,5	6 5
	100	600 980	4,5	6 5
Ciocchi di legna (E = 100% - M=20%)	25	600 380	3,0	8 7
	50	600 700	3,0	8 7
	100	600 1400	3,0	8 7
Cippato (E = 100% - M=30%)	100	600 640	6,0	8 6
	500	1200 1270	9,0	10 8
	1000	1700 1850	10,5	8 6
Pellet (E = 50% - M=10%)	25	600 260	3,0	9 7
	50	600 480	3,0	9 7
	100	600 900	3,0	9 7
Ciocchi di legna (E = 50% - M=20%)	25	600 360	3,0	6 5
	50	600 670	3,0	7 5
	100	600 1340	3,0	7 5
Cippato (E = 50% - M=30%)	100	600 600	7,5	4 3
	500	1000 1100	9,0	6 5
	1000	1500 1380	10,5	9 6

3.1 Perdite termiche nei generatori di calore a combustione

Il bilancio termico di una caldaia mette in evidenza il contributo dei diversi termini energetici rispetto a quanto si rende disponibile dal processo di combustione.

Come è noto, non tutta l'energia di un combustibile viene trasferita come effetto utile al fluido termovettore scelto per soddisfare i diversi servizi energetici di un edificio o le esigenze di un processo produttivo, essendo la parte rimanente dispersa essenzialmente attraverso il mantello della caldaia e nei fumi caldi espulsi in atmosfera.

Le caldaie tradizionali sperimentano perdite energetiche di maggiore entità rispetto a quelle innovative a causa di alcuni vincoli tecnologici che non consentono l'abbassamento della temperatura dei fumi al di sotto di certi valori.

Solo in tempi relativamente recenti, con l'avvento delle caldaie a condensazione, è stato possibile ottenere un aumento considerevole del rendimento termico utile.

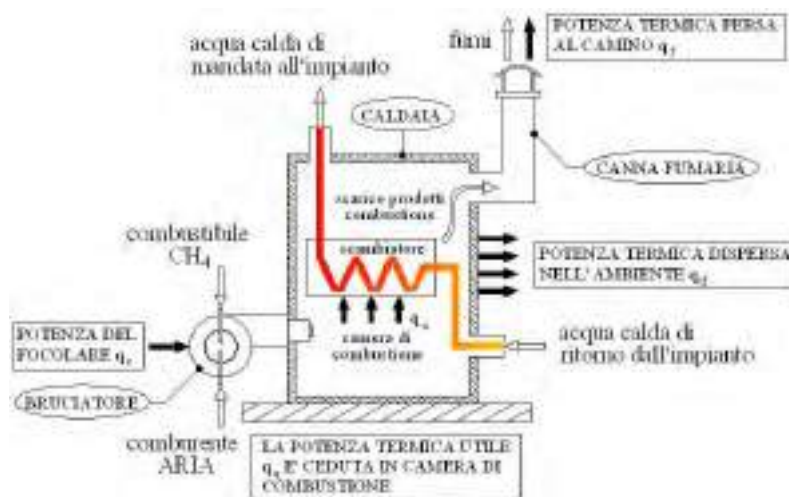
Nonostante ciò bisogna tenere presente che il parco impiantistico nazionale annovera ancora un gran numero di caldaie di vecchia concezione ed inoltre, molto spesso, le caldaie innovative, sostituite

a quelle esistenti, operano in condizioni non ottimali perché accoppiate a terminali di emissione dimensionati per erogare la potenza termica richiesta con fluido termovettore ad alta temperatura, almeno nei periodi più freddi non consente un raffreddamento dei fumi al di sotto della temperatura di rugiada.

Per quanto riguarda le perdite al mantello, coibentazioni più efficienti e l'accoppiamento ad impianti a bassa temperatura con conseguente diminuzione della temperatura media dell'acqua nel generatore, hanno consentito un ulteriore aumento di efficienza.

In ogni caso, è necessario osservare che in tutte le tipologie di caldaie è possibile recuperare il calore di tipo sensibile purché l'abbassamento della temperatura dei fumi non pregiudichi il corretto tiraggio del camino. Nelle caldaie a condensazione, quando la temperatura di ritorno dell'acqua in caldaia, non consente ai fumi di raggiungere la temperatura di rugiada, questo già avviene. Le caldaie tradizionali, viceversa, non sono equipaggiate con dispositivi preposti a questo scopo e l'unica possibilità di recupero risiede nella possibilità di abbassare la temperatura dei fumi mediante i sistemi di regolazione. A titolo di esempio, in Figura 3 è mostrato il bilancio energetico di un generatore di calore alimentato a gas metano.

Figura 3. Bilancio termico di un generatore di calore



Per le caldaie si definiscono i seguenti valori di potenza:

- Potenza termica del focolare:

$$q_c = H_i \cdot G_c$$

dove: H_i : potere calorifico inferiore del combustibile [kJ/kg].

G_c : portata di combustibile bruciato [kg/s].

- Potenza termica utile q_u [kW]:

$$q_u = q_c - q_d - q_f$$

dove: q_c : potenza termica del focolare [kW].

q_d : potenza termica persa attraverso il mantello [kW].

q_f : potenza termica persa per il camino [kW].

- Potenza termica convenzionale q_{tc} [kW]:

$$q_{tc} = q_c - q_f = q_u - q_d$$

dove:

q_u : potenza termica utile [kW]

Inoltre, si definiscono i seguenti valori di rendimento:

- Rendimento termico utile η_{tu} :

$$\eta_{tu} = \frac{q_u}{q_c}$$

- Rendimento di combustione η_c :

$$\eta_c = \frac{q_{tc}}{q_c} = \frac{q_u + q_d}{q_c} = \frac{q_c - q_f}{q_c} = 1 - \frac{q_f}{q_c}$$

dove:

q_{tc} : potenza termica convenzionale [kW]

q_c : potenza termica al focolare [kW].

La perdita al camino dipende dalla portata e dalla temperatura di scarico dei fumi:

$$q_f = c_f \cdot G_f \cdot (T_f - T_a)$$

dove:

C_f = Calore specifico dei fumi [kJ/kgK].

G_f = Portata dei fumi [kg/s].

T_f = Temperatura dei fumi [°C].

T_a = Temperatura dell'ambiente esterno [°C].

Nella tabella 13 si riportano le perdite termiche verificate per convezione e irraggiamento attraverso il mantello della caldaia calcolate in funzione dello stato del generatore e della potenza termica al focolare.

Tabella 13. Perdite termiche dal mantello della caldaia

Perdite termiche attraverso il mantello del generatore	
Stato del generatore	$(q_d/q_c) \cdot 100$ [%]
Ottimo e ad alto rendimento	$1.72 - 0.44 \cdot \log(q_c)$
Ottimo e a medio rendimento	$3.45 - 0.88 \cdot \log(q_c)$
Obsoleto e mediamente coibentato	$6.90 - 1.76 \cdot \log(q_c)$
Obsoleto e scarsamente coibentato	$8.63 - 2.20 \cdot \log(q_c)$
Obsoleto e privo di coibentazione	$10.35 - 2.64 \cdot \log(q_c)$

Utilizzando come comburente l'aria preriscaldata dallo scambiatore di recupero, si registra un sensibile aumento del rendimento termico utile dei generatori. Come mostrato nelle tabelle 14 e 15 l'incremento $\Delta\eta_{tu}$ va dal 4% delle caldaie alimentate con combustibili tradizionali all' 8% medio delle caldaie a biomassa. Questo comportamento è dovuto alla minore temperatura di rugiada e di conseguenza al maggiore salto termico a cui possono essere sottoposti i fumi delle caldaie a legna. In particolare, la condizione più favorevole si ottiene con elevati eccessi d'aria e a parità di potenza, le maggiori portate dei fumi delle caldaie a biomassa comportano batterie di scambio termico notevolmente più grandi.

Tabella 14. Rendimento termico utile dei generatori in assenza di recupero dai fumi.

Termini di bilancio del generatore di calore e rendimento termico utile SENZA RECUPERO del calore sensibile dai fumi							
Combustibile	P _{fco} [kW]	q _f [kW]	q _f [%]	q _d [%]	q _d [kW]	q _u [kW]	η _{th, SR} [%]
Metano (E = 20%)	35	2,47	7,05	4,18	1,46	31,07	88,76
	70	4,94	7,05	3,65	2,56	42,51	89,29
	100	7,05	7,05	3,38	3,38	49,57	89,57
	500	35,27	7,05	2,15	10,75	453,98	90,80
	1000	70,54	7,05	1,62	16,20	913,26	91,33
Gasolio (Cetano - E = 20%)	35	2,50	7,13	4,18	1,46	31,04	88,69
	70	4,99	7,13	3,65	2,56	42,45	89,22
	100	7,13	7,13	3,38	3,38	49,49	89,49
	500	35,66	7,13	2,15	10,75	453,59	90,72
	1000	71,32	7,13	1,62	16,20	912,48	91,25
GPL (Propano - E = 20%)	35	2,40	6,84	4,18	1,46	31,14	88,97
	70	4,79	6,84	3,65	2,56	42,65	89,50
	100	6,84	6,84	3,38	3,38	49,78	89,78
Pellet (E = 100% - M=10%)	25	3,19	12,74	4,44	1,11	20,79	82,82
	50	6,37	12,74	3,91	1,95	41,67	83,35
	100	12,74	12,74	3,38	3,38	83,88	83,88
Ciocchi di legna (E = 100% - M=20%)	25	3,66	14,65	4,44	1,11	20,23	80,91
	50	7,33	14,65	3,91	1,95	40,72	81,44
	100	14,65	14,65	3,38	3,38	81,97	81,97
Cippato (E = 100% - M=30%)	100	17,24	17,24	3,38	3,38	79,38	79,38
	500	86,18	17,24	2,15	10,75	403,07	80,61
	1000	172,37	17,24	1,62	16,20	811,43	81,14
Pellet (E = 50% - M=10%)	25	2,48	9,93	4,44	1,11	21,41	85,63
	50	4,96	9,93	3,91	1,95	43,08	86,16
	100	9,93	9,93	3,38	3,38	86,69	86,69
Ciocchi di legna (E = 50% - M=20%)	25	2,79	11,17	4,44	1,11	21,19	84,39
	50	5,59	11,17	3,91	1,95	42,46	84,92
	100	11,17	11,17	3,38	3,38	85,45	85,45
Cippato (E = 50% - M=30%)	100	12,59	12,59	3,38	3,38	84,03	84,03
	500	62,96	12,59	2,15	10,75	426,29	85,26
	1000	125,91	12,59	1,62	16,20	857,89	85,79

Tabella 15. Incremento del rendimento termico utile dei generatori in presenza di recupero dai fumi.

Termini di bilancio del generatore di calore e rendimento termico utile CON RECUPERO del calore sensibile dai fumi							
Combustibile	P _{fco} [kW]	q _f [kW]	q _f [%]	q _d [%]	q _d [kW]	q _u [kW]	η _{th, CR} [%]
Metano (E = 20%)	35	1,04	2,96	4,18	1,46	32,59	92,86
	70	2,07	2,96	3,65	2,56	45,37	93,59
	100	2,96	2,96	3,38	3,38	93,66	93,66
	500	14,79	2,96	2,15	10,75	474,46	94,89
	1000	29,58	2,96	1,62	16,20	954,22	95,42
Gasolio (Cetano - E = 20%)	35	0,92	2,64	4,18	1,46	32,61	93,18
	70	1,85	2,64	3,65	2,56	45,59	93,71
	100	2,64	2,64	3,38	3,38	93,98	93,98
	500	13,21	2,64	2,15	10,75	476,04	95,21
	1000	26,43	2,64	1,62	16,20	957,39	95,74
GPL (Propano - E = 20%)	35	0,93	2,67	4,18	1,46	32,60	93,15
	70	1,87	2,67	3,65	2,56	45,58	93,68
	100	2,67	2,67	3,38	3,38	93,95	93,95
Pellet (E = 100% - M=10%)	25	1,02	4,89	4,44	1,11	22,87	91,47
	50	2,05	4,89	3,91	1,95	46,09	92,00
	100	4,09	4,89	3,38	3,38	92,53	92,53
Ciocchi di legna (E = 100% - M=20%)	25	1,26	5,85	4,44	1,11	22,63	90,55
	50	2,52	5,85	3,91	1,95	45,53	91,06
	100	5,05	5,85	3,38	3,38	91,59	91,59
Cippato (E = 100% - M=30%)	100	6,34	6,34	3,38	3,38	90,28	90,28
	500	31,68	6,34	2,15	10,75	457,57	91,51
	1000	63,36	6,34	1,62	16,20	920,44	92,04
Pellet (E = 50% - M=10%)	25	0,88	3,54	4,44	1,11	23,01	92,02
	50	1,77	3,54	3,91	1,95	46,28	92,55
	100	3,54	3,54	3,38	3,38	93,08	93,08
Ciocchi di legna (E = 50% - M=20%)	25	1,06	4,23	4,44	1,11	22,83	91,33
	50	2,11	4,23	3,91	1,95	45,93	91,86
	100	4,23	4,23	3,38	3,38	92,39	92,39
Cippato (E = 50% - M=30%)	100	5,07	5,07	3,38	3,38	91,55	91,55
	500	25,36	5,07	2,15	10,75	465,89	92,78
	1000	50,71	5,07	1,62	16,20	933,09	93,31

4. Conclusioni

Sono stati condotti i calcoli necessari per determinare il potere calorifico inferiore per natura diversa di combustibile in speciale di biomasse di origine legnosa tenendo conto di una media pesata dei suoi componenti maggioritari.

Si è verificato che il potere calorifico inferiore è fortemente influenzato dal contenuto idrico ed è correlato inversamente a questo.

Il calore specifico dei fumi provenienti di combustibili di diversa origine è stato calcolato con valori ottenuti molto simili per i combustibili dentro di un rango che dipende dal tipo e potenza di caldaia.

Il quantitativo dei fumi è stato determinato in funzione delle diverse taglie di caldaie disponibili, l'influenza del PCI e tenendo conto dell'eccesso aria che ottimizza la combustione influenzando nelle produzioni di fumi, per pellet e cippato con un $E = 100\%$ si ottiene maggiore portata dei fumi rispetto a un $E = 50\%$.

Con i dati sopraindicati si è riuscito a determinare la geometria di scambiatori di calore tipo piastre, che permettono la recupero di calore dai fumi, per tutti i combustibili al variare della potenza della caldaia; ottenendo scambiatori da dimensioni piccole a quelli di lati di 1.7 m per caldaie con potenza di focolare di 1000 kW; le maggiori portate dei fumi delle caldaie a biomassa comportano batterie di scambio termico notevolmente più grandi. Notando che in tutte le tipologie di caldaie è possibile recuperare il calore di tipo sensibile purché l'abbassamento della temperatura dei fumi non pregiudichi il corretto tiraggio del camino.

L' utilizzo come comburente dell'aria preriscaldato dallo scambiatore di recupero registra l'incremento del recupero termico $\Delta\eta_{tu}$ dal 4% delle caldaie alimentate con combustibili tradizionali all' 8% medio delle caldaie a biomassa, utile per i generatori.

Nel caso delle biomasse, l'incremento del rendimento termico a seguito del recupero dei fumi si dimostra essere interessante. Questo è fondamentalmente dovuto all'inferiore potere calorifico che, a parità di energia dissipata, richiede un maggior quantitativo di materiale ma anche alla presenza di umidità nella biomassa di partenza, che incrementa la quantità di acqua nei fumi. Questo porta ovviamente alla formazione di più vapore acqueo rispetto agli idrocarburi normalmente impiegati per tale scopo a parità di energia dissipata. Da questo studio risulta quindi evidente che l'introduzione di una tecnologia in grado di recuperare il calore dalle caldaie a biomassa sarebbe auspicabile e tuttora non sfruttata.

Tutti gli studi hanno consentito di verificare con sufficiente approssimazione e nel suo insieme di operare scelte per la massimizzazione delle prestazioni termiche costituendo questo lavoro come una buona base di partenza per la progettazione e l'ottimizzazione di sistemi di recupero di calore; i risultati in termini di prestazioni consentiranno di tradursi in scelte progettuali a generatori di calore tradizionali.

Finanziamenti

Il lavoro è sviluppato nell'ambito del progetto PRIN 20175TXJER BIO_CHEAPER

Bibliografia generale

- [1] Database del National Institute of Standards and Technology (NIST chemistry webbook).
- [2] P. W. Atkins, J. De Paula, Chimica Fisica, Zanichelli 2004.
- [3] Andreini P., Pitimada D, Riscaldamento degli edifici, Hoepli, 1995.
- [4] Rossi N., Manuale del termotecnico, Hoepli, 2014.
- [5] Magrini A., La progettazione degli impianti di climatizzazione negli edifici, EPC libri, 2002.
- [6] Vescovi G., Elementi di botanica cartaria, Corso di Tecnologia per Tecnici Cartari, 2004.
- [7] Francescato V., Zuccoli Bergomi L., Legna e cippato: produzione, requisiti qualitativi, compravendita, AIEL, 2009.
- [8] Bernasconi, A., Schickhofer, G., Frühwald, K., & Traetta, G. (2004). Il materiale legno e il materiale da costruzione legno. In Ho_lz - Corso di aggiornamento sull'uso strutturale del legno (pp. 1-41).

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Aumentare la sostenibilità degli impianti di riscaldamento a biomassa negli edifici: alcune note preliminari allo studio di potenziali soluzioni

Anna Magrini^{1*}, Marco Cartesegna², Daniele Dondi², Cristina López², Riccardo Capoccia¹

¹ Dipartimento Ingegneria Civile e Architettura, Università di Pavia, Via Ferrata, 3 - 27100 Pavia

² Dipartimento di Chimica, Università di Pavia, Viale Taramelli, 12 - 27100 Pavia

* Autore di riferimento. E-Mail: magrini@unipv.it

Abstract: I generatori di calore a combustione impiegati per il riscaldamento degli edifici civili sono una delle principali fonti di inquinamento poiché i fumi immessi in atmosfera contengono sostanze dannose per l'ambiente e per la salute ed hanno una temperatura elevata. La composizione delle emissioni non solo dipende dal tipo di combustibile impiegato, ma anche dalla qualità del processo di combustione e dal contenuto di umidità nei fumi. Inoltre, In questo contesto può essere valutata l'opportunità di mettere a punto dei metodi di abbattimento delle sostanze inquinanti che possano essere applicati agli impianti esistenti in base alla taglia e al tipo di combustibile utilizzato. Inoltre, l'energia termica che si potrebbe recuperare, sul modello di quanto si fa già nelle caldaie a condensazione, renderebbe il sistema più sostenibile dal punto di vista energetico e ambientale.

Scopo del presente lavoro è quello analizzare una serie di soluzioni tecnologiche disponibili sul mercato, mettendo in evidenza le caratteristiche che ne consentono l'eventuale applicabilità in base al metodo di abbattimento degli inquinanti impiegato, e quando possibile anche l'efficienza. Tali soluzioni, già note in campo industriale, potrebbero trovare interessanti sviluppi applicativi anche nel campo dell'edilizia.

Parole chiave: generatori di calore; inquinamento; fumi; emissioni; processo di combustione; abbattimento di sostanze inquinanti.

Introduzione

Nel settore del riscaldamento, negli ultimi anni, l'Italia ha raggiunto un'altissima penetrazione di energia rinnovabile, pari al 19.2% con un contributo del 70% dovuto alle biomasse. L'uso di prodotti solidi per la produzione di energia risulta particolarmente critico poiché è solitamente accompagnato da elevate emissioni ambientali più pericolose dovute alla combustione.

Nel 2016 in Italia, l'uso della biomassa ha contribuito con il 27% del consumo per riscaldamento del settore residenziale e nel PNIEC 2020 si considera necessario ricorrere a misure rivolte alla riduzione dell'inquinamento derivante dalla combustione della biomassa [1]. L'attenzione rivolta al problema porta a incentivare impianti ad alta qualità ambientale e ad alta efficienza, introducendo requisiti prestazionali e ambientali più stringenti per i generatori di calore a biomassa.

Si stima che in Europa ci siano oltre 70 milioni di sistemi di riscaldamento a biomassa utilizzati in modo improprio in quanto la legna è spesso combusta in modo inefficiente. Questi sistemi di riscaldamento possono produrre emissioni nocive nell'atmosfera: è stato rilevato che la combustione di biomasse residenziali fornisce un contributo sostanziale ai livelli di polveri sottili carboniose PM10 [2]. In Europa, la combustione residenziale su piccola scala è stata responsabile, nel 2015, di oltre il 45% delle emissioni totali di PM2.5. Nelle aree residenziali in cui è diffusa questa tipologia di riscaldamento domestico, le concentrazioni di particelle fini possono raggiungere valori corrispondenti a quelli registrati sulle strade più inquinate durante le ore di punta, essendo così una delle principali cause delle concentrazioni di polveri sottili a livello internazionale. In diversi paesi europei come il Portogallo, Svezia, Svizzera, Austria, Germania, Francia e Belgio, la combustione di biomassa per il riscaldamento domestico viene indicata come una delle principali fonti di inquinamento atmosferico. In particolare, nell'Europa centrale e orientale (32%), nell'Europa nordoccidentale (22%), nell'Africa (34%), nel resto delle Americhe (25%), nella regione della Cina meridionale (21%), nell'Asia sudorientale (19%) e in India (16%). In Finlandia (Helsinki), il contributo di PM1-OC (particelle sferiche organiche) della combustione di biomassa è stato stimato in inverno al 41%. In Svizzera, il contributo di CO nel PM10 è stato in inverno di circa il 41%. In Spagna, il 60% del CO del PM1 deriva da fonti di carbonio non fossili. I dati si riferiscono principalmente a indagini sviluppate prima del 2010. La rapida evoluzione delle politiche energetiche conduce a sempre maggiori limitazioni, e gli impianti tendono a diventare rapidamente obsoleti. I sistemi di biomassa domestica di piccola taglia hanno fattori di emissione medi per PM10 fino a cento volte superiori a quelli di sistemi a gasolio o GPL.

Gli impianti di grandi dimensioni per installazioni industriali di solito dispongono di sistemi di riduzione delle emissioni, e quindi presentano fattori di emissione per PM10 inferiori ai sistemi domestici che spesso sono rappresentati da vecchie apparecchiature di piccole dimensioni (camini aperti, bruciatori convenzionali). Occorre pertanto trovare soluzioni al problema per evitare che in futuro le emissioni degli impianti di combustione di biomassa solida rappresentino una criticità piuttosto che una risorsa per la salvaguardia dell'ambiente e della salute umana.

Si vogliono pertanto analizzare le tecnologie di controllo delle emissioni in riferimento ai sistemi che utilizzano come combustibile la biomassa.

Garantire elevate prestazioni ambientali della combustione delle biomasse (sia nelle caldaie tradizionali a biomassa sia attraverso la gassificazione) e al contempo una migliore efficienza energetica è un aspetto che deve essere considerato con attenzione.

In questo contesto, la valutazione delle possibilità di retrofitting per migliorare l'efficienza energetica e le prestazioni ambientali diventa una strada da considerare.

Dopo una panoramica dei principali parametri significativi in funzione del tipo di combustibile e di generatore di calore, si intende analizzare una serie di soluzioni tecnologiche disponibili sul mercato, mettendo in evidenza le caratteristiche di applicabilità, in base al metodo di abbattimento degli inquinanti impiegato. Tali soluzioni risultano in uso prevalentemente in campo industriale, ma potrebbero trovare interessanti sviluppi applicativi anche nel campo dell'edilizia. Il recupero di calore dai fumi inoltre potrebbe far tendere il funzionamento dell'impianto e la sua efficienza a quello che già si ottiene con l'uso di caldaie a condensazione.

1. Combustione ed emissioni - Aspetti significativi

I **componenti** del materiale da ardere possono essere suddivisi in due grandi gruppi: materie volatili e componenti combustibili (come ad esempio il carbone solido).

Circa l'80% dell'energia prodotta dalla combustione del legno proviene dalle materie volatili e la restante parte dalla combustione del carbonio solido.

Nella combustione, i componenti del combustibile vengono trasformati in nuovi elementi, dovuti in parte ad un processo pirolitico. Ad esempio, cellulosa ed emicellulosa sono convertite in parte ad *anidridi monosaccaridi* (MA) come ad esempio il *levoglucosano*; nel legno leggero avviene il rilascio di *diterpenoidi*, mentre in quello compatto di *metossifenoli*. È stato dimostrato che le emissioni del legno duro sono maggiori di circa 1,5 volte rispetto a quelle del legno leggero, indipendentemente dall'apparecchio utilizzato [2].

Il **contenuto di umidità** riveste un ruolo importante, in quanto le emissioni di MA sono doppie nel legno bagnato. Con l'utilizzo del pellet in caldaie automatiche, invece, la concentrazione di MA prodotta dalla combustione è inferiore al limite di rilevamento.

Un fattore chiave per la determinazione del combustibile da utilizzare è il suo **potere calorifico**: la legna di alberi decidui (ovvero alberi che perdono le foglie nelle stagioni fredde), ad esempio, ha un potere calorifico di 18.1 MJ/kg, un'alta percentuale di materiali volatili ed un basso contenuto di cenere pari al 0.3% [3]

Confrontando tale contenuto di ceneri con quello di altri combustibili fossili, si nota che nella legna da ardere il contenuto di cenere è 15-30 volte più basso di quello relativo al carbone. Un metro cubo solido di legna secca e corteccia da ardere, ad esempio, produce in media 3-5 kg di cenere, valore che si considera piuttosto basso.

1.1 Determinazione dei contenuti del combustibile

La determinazione dei contenuti del combustibile può essere svolta secondo il metodo dell'*analisi approssimata* o secondo quello dell'*analisi definitiva*.

L'analisi **approssimata** si basa sulla determinazione dei seguenti parametri relativi al combustibile:

- Contenuto di cenere
- Contenuto di umidità
- Contenuto di materiali volatili
- Contenuto di carbone fisso

L'analisi **definitiva** è la determinazione della composizione elementare di un combustibile. Gli elementi di cui vengono determinate le percentuali sono: carbonio (C), idrogeno (H), ossigeno (O), azoto (N), zolfo (S), cloro (Cl), fluoro (F) e bromo (Br), espressi in: peso percentuale (wt%), nel materiale secco (wt% dry), secco e privo di ceneri (wt% daf) oppure nel "materiale ricevuto" (wt% ar).

I metodi indicati tengono sempre conto della presenza di umidità nel combustibile. Ciò perché l'umidità costituisce un fattore determinante per l'efficienza della combustione e, di conseguenza, per le sue emissioni. Il contenuto di umidità nella legna da ardere infatti influisce negativamente sulle sue proprietà energetiche e quindi sul potere calorifico, sulla temperatura della fiamma, sulla quantità di fumi, sulla temperatura del punto di rugiada dei fumi e su tipo di emissioni [4].

Si è rilevato per esempio, per i combustibili ad alto contenuto di umidità, maggiori emissioni di idrocarburi policiclici aromatici (PAH) e di monossido di carbonio (CO). Quando si ha un elevato contenuto di umidità ed una combustione lenta o incompleta, si verificano effetti negativi sulle prestazioni termiche ed un conseguente aumento delle emissioni inquinanti.

Nello studio della concentrazione degli *idrocarburi policiclici aromatici* (PAH), il tasso maggiore è stato registrato nelle caldaie tradizionali a carbone, quello più basso nelle caldaie automatiche a pellet [5]. In qualsiasi apparecchio, comunque, la combustione di carbone emette più PAH rispetto al legno.

La quantità di composti organici diminuisce con l'aumento dell'efficienza della combustione.

1.2 Emissioni in funzione di combustione completa-incompleta

Le emissioni prodotte dalla combustione si differenziano a seconda che essa avvenga in modo **completo o incompleto**.

Le emissioni di una **completa combustione** si possono riassumere come segue:

- Anidride carbonica (CO₂). Poiché la combustione di legno da ardere libera una quantità di CO₂ pari a quella assorbita dall'albero durante la sua vita, il bilancio netto è pari a zero.
- Ossidi di zolfo (SO_x). La combustione produce principalmente anidride solforosa (SO₂), per una percentuale di circa il 95%; a basse temperature invece, si può formare anidride solforica (SO₃). Lo zolfo prodotto durante la combustione della biomassa è equivalente alla quantità di composti solforici assorbiti dall'albero nell'arco della sua vita. Ciò nonostante, in questo caso le emissioni non possono essere considerate neutrali, poiché lo zolfo presente nei fumi contribuisce all'inquinamento dell'aria. Nel legno cippato si è dimostrato attraverso studi di laboratorio che gli SO_x non eccedono i limiti previsti: ciò perché non tutto lo zolfo viene convertito in SO_x, bensì rimane in parte nelle ceneri.
- Acido cloridrico (HCl): tende a formarsi qualora la biomassa contenga cloro, per esempio quando la legna proviene da foreste costiere. Non tutto il cloro viene convertito per

combustione in HCl: una parte si mantiene in forma di sali per reazione con potassio e sodio, mentre una certa quota viene emessa come diossina o composti organici di cloro.

- Ossidi di azoto (NO_x). Durante la combustione NO e NO₂ sono emessi in tre modi diversi: Prompt NO_x, i primi a formarsi per combustione di idrocarburi di azoto molecolare in presenza di radicali liberi; Thermal NO_x, ad alte temperature (>1300°C) per ossidazione dell'azoto atmosferico; NO_x da combustibile, formati a partire dall'azoto contenuto nel combustibile. Le emissioni di NO₂ sono solitamente inferiori rispetto a quelle di monossido di azoto (NO). Le emissioni, comunque, aumentano all'aumentare del contenuto di azoto nel combustibile, del rapporto di aria in eccesso e della temperatura di combustione, fino al raggiungimento della completa conversione dell'azoto in NO_x.
- Ossidi di diazoto (N₂O) sono il risultato della completa ossidazione dell'azoto: anche se presenti in basse quantità, contribuiscono all'effetto serra.
- Particelle di cenere trascinate con i gas nei fumi.
- Metalli pesanti: rame (Cu), piombo (Pb), cadmio (Cd) e mercurio (Hg) possono depositarsi nella cenere, evaporare o depositarsi sulle particelle di cenere. Bisogna prestare attenzione soprattutto al legno impregnato o verniciato, poiché esso conterrà un alto tasso di metalli pesanti.
-

Prodotti differenti possono svilupparsi in caso di episodi di **combustione incompleta**. Questi, a loro volta, possono essere dovuti a:

- miscelazione non bilanciata tra aria di combustione e combustibile nella camera di combustione;
- mancanza totale di ossigeno disponibile;
- temperature di combustione troppo basse;
- tempi di residenza della fiamma troppo brevi.

I principali prodotti emessi in queste situazioni sono i seguenti:

- Monossido di carbonio (CO), prodotto in seguito ad incompleta ossidazione del carbonio, a causa di una carenza di ossigeno nella camera di combustione.
- Idrocarburi incombusti: il metano (CH₄) rappresenta un importante prodotto intermedio della combustione del legno da ardere, viene rilasciato come tale, ed agisce come gas serra. Altri idrocarburi che possono essere liberati sono gli idrocarburi policiclici aromatici (PAHs), ad azione cancerogena.
- Particolato, sotto forma di fuliggine, che aderisce alle pareti della canna fumaria, o di idrocarburi pesanti condensati (tar).
- Altre sostanze, tra cui diossine, furani ed ozono, dannosi sia per l'ambiente che per gli esseri umani.
-

Un fattore da non trascurare è l'eccesso e il dislocamento dell'aria (primaria/secondaria) in quanto entrambi influiscono sulle proprietà termiche e chimiche della combustione in caldaia.

In un confronto tra il funzionamento di una caldaia tradizionale e innovativa per edifici residenziali

[xx], viene evidenziato che le emissioni della combustione incompleta, utilizzando diversi tipi di combustibili (pellet, lignite, carbon fossile), risultano sempre minori nella seconda tipologia.

Nel complesso, emerge che le caldaie a pellet tendono ad essere le migliori dal punto di vista di emissioni, oltre che da quello logistico, in quanto richiedono minor spazio, sia per la legna che per la caldaia stessa, e sono pronte all'uso [2].

2. Sistemi di contenimento delle emissioni - particelle

L'adozione di una caldaia a biomassa è considerata una soluzione ecologica. Tuttavia, a seconda della tecnologia utilizzata, la biomassa può essere fonte di emissioni dannose per l'ambiente. Per ridurre le emissioni possono essere adottate misure *primarie* o *secondarie*.

Quelle primarie sono interventi svolti direttamente sulle caldaie, che mirano ad evitare quindi la produzione di agenti inquinanti. Nel corso di questa analisi, tuttavia, saranno prese in esame le misure **secondarie**, ossia quelle che agiscono rimuovendo le sostanze nocive dai gas di scarico, una volta che queste sono state prodotte. In linea di massima i sistemi qui esaminati si applicano a impianti industriali, ma con opportune modifiche se ne potrebbe considerare l'adozione anche per caldaie al servizio di edifici.

Le misure secondarie attualmente più utilizzate sono costituite da camera di sedimentazione, cicloni e multicicloni, filtri elettrostatici, filtri a sacchetto, *scrubber* e separatore di particelle rotanti; la Tab.1 indica per diverse tecnologie di controllo delle particelle alcuni parametri quali l'efficienza di separazione, la velocità di emissione dei gas, i loro *range* di pressione e temperatura.

Attraverso l'uso di superfici adatte si possono rimuovere le particelle dai gas di scarico, le NO_x ed altre sostanze dannose. A tal fine, gli strumenti utilizzati per la rimozione di particolato possono essere suddivisi in tre gruppi in relazione al metodo utilizzato: *secco*, *umido* e *ibrido*.

Gli strumenti che ricorrono al metodo secco sono: cicloni, precipitatori elettrostatici (DESP), filtri costituiti da diversi materiali. Appartenenti al gruppo umido sono invece: precipitatori elettrostatici (WESP), scrubber ed altri. La categoria detta *ibrida*, invece, è sviluppata in modo da sfruttare entrambi i metodi [6]. Ad esempio, per la rimozione degli ossidi di zolfo, sono stati sviluppati processi di scarto umido, secco e umido-secco. Una soluzione alternativa per rimuovere SO₂ consiste nello spruzzare acqua contenente fluido neutralizzante (ad esempio NaOH) nei fumi.

Tabella 1. Tecnologie di controllo delle particelle

	Camera di sedimentazione	Ciclone	Filtro elettrostatico
Separazione	~10% per particelle <30 µm	85-95%	95-99.99%
Efficienza	~40% per particelle <90 µm		
Velocità del gas	1-3 m/s	15-25 m/s	0.5-2 m/s
Variazione di pressione	<20 Pa	60-150 Pa	15-30 Pa
Temperatura	<1300°C	<1300°C	< 480°C
Pressione	<100 bar	<100 bar	< 20 bar
Applicazione	Fase iniziale	Fase iniziale o finale	Fase finale

Per controllare e ridurre l'emissione delle **polveri sottili** bisogna considerarne la grandezza. Durante la combustione di biomassa vengono per lo più emesse particelle con un diametro aerodinamico inferiore a 2.5 μm (PM2.5).

Il particolato formatosi si presenta in tre forme: *fuliggine*, materiale *organico* ed *inorganico*. Mentre il materiale organico è influenzato soprattutto dalla qualità della combustione, quello inorganico dipende dalle caratteristiche del combustibile (es. contenuto di umidità e di ceneri).

L'efficienza dei sistemi di filtrazione utilizzati per ridurre le polveri sottili emesse è definita in funzione della concentrazione di PM all'ingresso del sistema C_{in} e C_{out} in uscita:

$$\eta = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \quad (1)$$

Un ulteriore esempio di misura secondaria è l'uso di un *convertitore catalitico* [7] che aumenta la velocità delle reazioni chimiche: esso va ad ossidare i gas emessi in composti non dannosi per l'ambiente.

Una delle cause che rende l'uso di questo dispositivo di difficile applicazione nei sistemi di riscaldamento domestico è la temperatura dei gas. Per ottenere un buon sistema di abbattimento, le temperature dei fumi devono essere alte. Un altro svantaggio è dato dal fatto che all'interno del convertitore catalitico si depositano ceneri e fuliggine incrementando in tal modo sia la sua inefficienza che una richiesta di manutenzione periodica.

Occorre tener presente inoltre che, raggiungendo la temperatura di rugiada, il vapore acqueo presente nei fumi condensa per tanto nella realizzazione di un impianto il carattere acido delle condense comporta il problema della corrosione dei materiali che può essere evitato utilizzando acciaio inossidabile e plastica nella costruzione della canna fumaria.

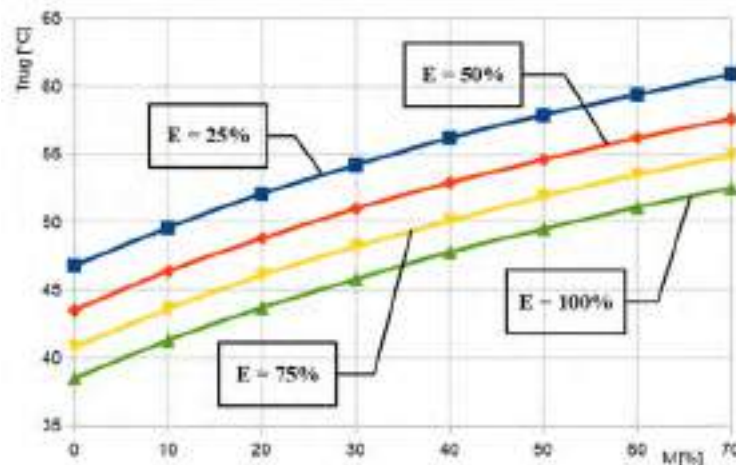
Per il legno secco la combustione con eccesso d'aria pari al 50%, la temperatura di rugiada è intorno a 45°C, mentre con cippato (contenuto idrico 30%) è dell'ordine di 51°C.

Considerando una biomassa di origine legnosa costituita da un 80% di cellulose e da un 20% di lignine è possibile ricavare la pressione parziale di vapore presente nei fumi umidi e in seguito, assimilando i fumi all'aria, la temperatura di rugiada che ne deriva (*confronto con dati in Manuale "Apparecchi e caldaie a biocombustibili agroforestali" – AIEL, Associazione Italiana Energie Agroforestali*).

La figura 1 mostra la relazione tra temperatura di rugiada e percentuale di umidità, in base a ciò in presenza di elevati eccessi d'aria e nel caso di contenuti idrici $M < 30-40\%$ la temperatura di rugiada è relativamente bassa.

Alcuni dei sistemi utilizzati soprattutto in impianti industriali, ma in taluni casi sperimentati anche per applicazioni relative ad impianti di riscaldamento domestico, sono classificati come metodi a secco e umidi [6]. Nel primo caso il sistema di separazione è basato sul principio di inerzia, su proprietà elettrostatiche o permeabilità. Nel secondo caso rientrano tutti i sistemi che utilizzano un liquido per catturare particolato e polveri dai gas di scarico (non necessario visto che si parla già di metodi ibridi sopra).

Figura 1. Temperatura di rugiada Trug [°C] in funzione del contenuto idrico M[%] della biomassa al variare dell'eccesso d'aria E [%]



2.1 Metodi a secco – Ciclone

I gas di scarico fluiscono all'interno di un cilindro, in cui le particelle acquistano un movimento rotatorio. Ciò fa sì che il particolato lambisca le pareti del ciclone e vi rimanga ad esso. In seguito, per effetto della gravità, le particelle cadono in un recipiente sottostante e qui si raccolgono. I cicloni operano bene con PM10 ma, ad alte temperature e ad alta pressione, divengono capaci di raccogliere particelle con un diametro compreso tra i 2 ed i 3 μm . L'uso dei cicloni è preferibile nel settore industriale.

Un'altra configurazione è data dai *multicicloni*, nei quali per aumentare la forza centrifuga viene ridotto il diametro dei cicloni, i quali sono posti in parallelo. I multicicloni presentano alcuni svantaggi, tra cui la difficoltà di costruzione e un costo più elevato.

2.2 Metodi a secco - Precipitatore elettrostatico (ESP)

Strumento formato da *piastre* o da un *condotto cilindrico*, collegato a degli elettrodi che generano al suo interno un campo elettrico. In seguito alla formazione di tale campo elettrico, all'interno del precipitatore si sviluppa una scarica elettrica di tipo corona (fenomeno per cui una corrente elettrica fluisce tra un conduttore a potenziale elettrico elevato ed un fluido neutro circostante, generalmente aria), creando così coppie ioni-elettroni. I gas di scarico passano attraverso il precipitatore; qui gli ioni positivi aderiscono all'elettrodo negativo, mentre gli elettroni all'elettrodo positivo. Al momento della pulitura, gli elettrodi sono sottoposti ad una vibrazione tale da far cadere la polvere accumulata su di essi. A differenza dei cicloni i precipitatori non presentano problemi legati alle dimensioni delle particelle. Anche in questo caso, l'applicazione è preferibile nel settore industriale.

Un modello di precipitatore elettrostatico è stato ottimizzato per impianti di riscaldamento domestico [8], applicabile in particolare su caldaie a biomassa con potenza termica inferiore a 300 kW. Il modello è stato sperimentato all'interno di una caldaia automatica di 15 kW, che usa lignite con granulometria di 5 e 25 mm. L'alimentazione d'aria in eccesso è stata regolata in modo tale da mantenere le concentrazioni di emissioni gassose il più basse possibile. L'efficienza è risultata dell'85% con una tensione di 20 kV applicata al precipitatore. Si sono ottenute concentrazioni di particolato di 38 mg/m^3 , in riferimento alla potenza nominale, inferiori rispetto al limite di 40 mg/m^3 , come indicato nella Direttiva 2009/125/EC (Ecodesign requirements for solid fuel boilers).

2.3 Metodi a secco - Filtri

Strumenti costituiti da una struttura di fibre (tessili o polimeriche), intrecciate e poste all'interno di un contenitore attraversato dai gas di scarico. Questo tipo di struttura dev'essere sottoposto ad un controllo periodico, allo scopo di pulire i filtri per mezzo di vibrazioni o aria pressurizzata.

L'uso di filtri è possibile solo in caso i fumi di scarico siano secchi, così da permettere la rimozione non solo del particolato ma anche delle impurità del gas, quali HCl e SO₂.

2.4 Metodi umidi - Mop fan

Il gas di scarico attraversa una camera in cui è alloggiato un ventilatore centrifugo; qui le particelle vengono catturate da fibre flessibili, all'interno delle quale viene spruzzata acqua assorbente per aumentare la capacità di filtraggio. L'acqua di scarico viene raccolta nella parte inferiore dell'apparecchio, per poi essere smaltita periodicamente. Il mop fan presenta numerosi vantaggi, tra cui costi di manutenzione piuttosto bassi ed una grande efficienza nel rimuovere il particolato fine.

2.5 Metodi umidi - Scrubbers

Altri strumenti a metodo umido utilizzati per la filtrazione sono gli scrubbers. L'efficienza del *Venturi scrubber*, dello *Swirl scrubber* e della *torre di lavaggio*; nel loro complesso, questi sistemi possono raggiungere efficienza massima pari a circa il 95%.

La torre di lavaggio è una soluzione economicamente vantaggiosa, ma risulta avere alto rendimento solo nei confronti di particolato con dimensioni superiori agli 8 µm. Gli scrubber *Venturi* possiedono un alto rendimento per particelle di 2 µm, ma per contro presentano elevati costi di manutenzione [9].

2.6 Efficienza a confronto

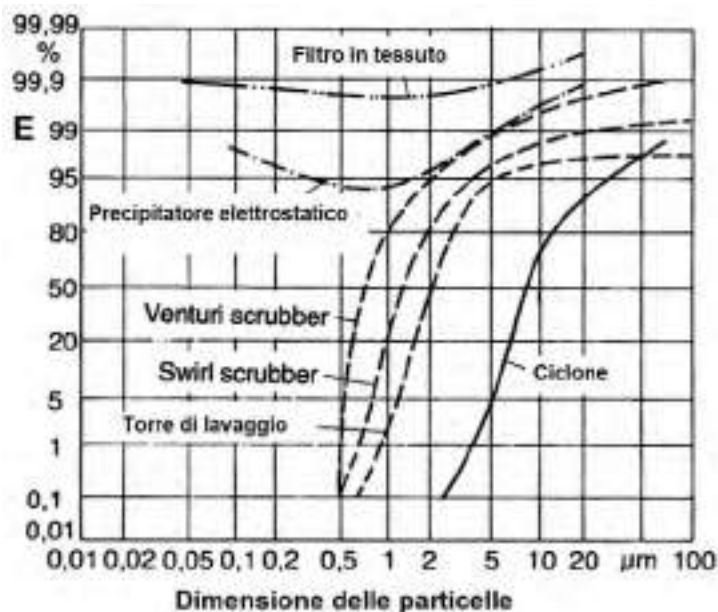
Nella tabella 2 sono riassunte le caratteristiche di alcuni dei sistemi considerati, non tutti comunque adatti ad un uso domestico [6].

Tabella 2. Confronto tra metodi secondari (E = efficienza di rimozione)

Tecnologia	Efficacia (particelle grossolane) (%)	E (PM10) (%)	E (PM25) (%)	Costo	Costo di manutenzione	Emissioni di PM raggiungibile [g/GJ]	Note
Cicloni	90-99	80-90	<80	Molto basso	Molto basso	30	Meno efficace per particelle piccole
Multicicloni	90-99	90-99	<80	Molto basso	Molto basso	30	Meno efficace per particelle piccole
ESP	>99	>99	80-90	Alto	Medio-alto	15	L'efficienza di rimozione potrebbe essere bassa per impianti di piccola taglia
Filtri in tessuto	>99	>99	>99	Medio-alto	Medio-alto	<15	Le emissioni finali dovrebbero essere molto basse
Mop Fan	>95	>95	>95	Medio	Basso	<25	Deve essere sperimentata più a fondo

Nella Fig.2 confronta l'efficienza di alcuni dei sistemi in relazione alle dimensioni delle particelle considerano come parametro l'efficienza η . Sia i filtri in tessuto che i precipitatori elettrostatici (ESP) possono raggiungere un'elevata efficienza (99%). Il loro uso, dunque, apporterebbe grandi benefici, ma solo in ambito industriale: utilizzarli per le caldaie di uso domestico comporterebbe grandi costi sia di investimento iniziale che di manutenzione. I cicloni, invece, rimuovono in modo ottimale il PM10 e comportano costi minori [9].

Figura 2. Efficienza dei sistemi di rimozione delle particelle



3. Sistemi di recupero del calore dalle emissioni

La possibilità di recuperare calore dai fumi è una tecnica ben sperimentata che comunque offre spunti per soluzioni che potrebbero trovare anche più ampia applicazione.

Il calore recuperato può essere sfruttato in diversi modi, tra i quali il preriscaldamento dell'aria di combustione nell'impianto stesso. Il contenuto di vapore acqueo nei fumi viene tenuto in particolare considerazione, in dipendenza dell'obiettivo rappresentato dal fatto di permettere o evitare la condensazione del vapore durante la sottrazione di calore dai fumi.

La ricerca di nuove soluzioni è rivolta a trovare sistemi che permettano di migliorare le prestazioni di caldaie, e spesso combinando questo effetto con quello analizzato prima, dell'emissione di particolato. Una soluzione sperimentata su una caldaia da 100 kW si è basata su un sistema di assorbimento finalizzato al contemporaneo recupero di calore e riduzione di particelle nei gas di combustione delle caldaie a biomassa. Si considera che il sistema possa raggiungere la stessa efficienza di rimozione delle particelle di uno scrubber a umido ma con un efficiente recupero di calore [10].

Le prove effettuate hanno permesso di ottenere una separazione del 33-44% delle particelle nei fumi, con un contestuale recupero di calore che ha permesso un incremento del 40% del calore prodotto, con l'uso di combustibile umido. Per contro è aumentato il consumo elettrico, stimato intorno a 2.2 kW.

La necessità di disporre di tecnologie di pulizia dei gas di combustione efficienti e applicabili ad impianti di combustione di piccola taglia è il presupposto su cui si basa uno studio [11] nel quale si considera la rimozione delle particelle fini accoppiando un sistema per la separazione elettrostatica delle particelle a uno scambiatore di calore a condensazione.

I risultati sembrano promettenti in quanto nella sperimentazione di questo sistema, compatto ed economico, si è ottenuta una riduzione del 40% delle emissioni di PM1 rispetto all'uso di dispositivi di pulizia dei fumi aggiuntivi installati dopo la caldaia.

Costi e applicazione generalizzata a caldaie di tipo domestico devono essere considerati con attenzione, in quanto non ancora esplorati in modo diffuso.

4. Osservazioni e Conclusioni

Dalla rassegna presentata si possono evidenziare alcuni spunti per le successive analisi:

- al crescere del contenuto di umidità aumentano le quantità di idrocarburi policiclici aromatici (PAH), monossido di carbonio (CO) e di particolato (PM);
- più grande è la dimensione delle particelle prodotte, maggiore è il contenuto di umidità;

Altri effetti prodotti da un'alta concentrazione di umidità sono dati da: tempi di combustione più lenti e una riduzione della temperatura nella camera di combustione.

Si può affermare che, a causa del contenuto di umidità, l'efficienza energetica della caldaia e l'efficienza della produzione di calore diminuiscono e si ha un conseguente aumento della produzione di emissioni.

Per quanto concerne l'eccesso d'aria, se non si ha un giusto rapporto, gli effetti negativi si ritrovano sia sull'efficienza della caldaia che sulle emissioni. Ad esempio, le emissioni di CO sono correlate alla temperatura della camera di combustione e aumentano al crescere della aria secondaria. Anche l'aria primaria svolge un ruolo importante nella distribuzione della componente volatile all'interno della camera.

In sintesi, i parametri che influiscono maggiormente sulla qualità di combustione sono: contenuto di umidità, eccesso d'aria, composizione e potere calorifico del combustibile.

L'utilizzo di caldaie di ultima generazione produce sostanze inquinanti nettamente inferiori rispetto alle caldaie tradizionali; le emissioni di particolato risultano maggiori nelle caldaie tradizionali che utilizzano come combustibile carbon fossile e lignite. Si riscontra, in linea generale, che le caldaie a pellet sono una soluzione altamente ecologica rispetto a tutte le altre, ma la presenza delle caldaie tradizionali in gran parte d'Europa conduce all'esigenza di ricorrere a misure per la riduzione delle emissioni nell'ambiente.

Ciclone e multiciclone sono principalmente adatti in campo industriale, mentre una loro applicazione in campo domestico comporta un grande investimento e una efficienza ridotta nelle emissioni.

I precipitatori elettrostatici, invece, possono trovare applicazione anche per uso domestico. Un fattore che incide negativamente in questa scelta è dato dal fatto che questi sistemi richiedono costi elevati per il consumo di energia elettrica e la manutenzione per la pulizia periodica.

Per quanto riguarda i filtri a tessuto, essi raccolgono le particelle che, formando uno strato sulla superficie, crescente nel tempo, causano una caduta di pressione sempre maggiore. Il tessuto poroso tende ad intasarsi rapidamente. I filtri sono in genere utilizzati in applicazioni industriali.

Scrubber a umido sono stati applicati a una caldaia domestica, con un'efficienza di filtrazione elevata (oltre il 95%). Nonostante ciò, bisogna attuare un trattamento delle acque reflue da poter utilizzare in ambito domestico.

L'associazione tra sistemi di abbattimento polveri e recupero di calore sembra una via di sviluppo promettente che ha già il supporto di sperimentazione sviluppata su impianti di piccola taglia applicabili alle esigenze di riscaldamento degli edifici.

Aspetti critici dell'applicazione di questi sistemi in ambito edilizio appaiono rappresentati dai costi di investimento iniziali, che non sono percepiti dalla committenza come inevitabili, per la salvaguardia dell'ambiente, quanto spese aggiuntive non indispensabili, come anche la manutenzione, che spesso viene trascurata.

Finanziamenti

Il lavoro è sviluppato nell'ambito del progetto PRIN 20175TXJER BIO_CHEAPER

Bibliografia

- [1] Ministero dello sviluppo economico, Ministero dell'ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, Ministero delle Infrastrutture e dei Trasporti, PNIEC, Piano Nazionale Integrato per l'Energia e il Clima, Dicembre 2019
- [2] E. Vicente e C. Alves, An overview of particulate emissions from residential biomass combustion, vol. 199, Atmospheric research, 2018, pp. 159-185.
- [3] L. Dzurenda e A. Banski, The effect of firewood moisture content on the atmospheric thermal load by flue gas emitted by a boiler, Sustainability, 2019.
- [4] R. S. Parmar, M. Welling, M. O. Andreae e G. Helas, Water vapor release from biomass combustion, vol. 8, Atmospheric Chemistry and Physics, 2008, p. 6147–6153.
- [5] K. Krumal, P. Mikuska, J. Horák, F. Hopan e K. Krpec, Comparison of emissions of gaseous and particulate pollutants from the combustion of biomass and coal in modern and old-type boilers used for residential heating in the Czech Republic, Central Europe, vol. 229, Chemosphere, 2019, pp. 51-59.
- [6] R. Singh e A. Shukla, A review on methods of flue gas cleaning from combustion of biomass, vol. 29, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, pp. 854-864.
- [7] H. Oravalnen, New technologies reducing emissions from combustion of biofuels.
- [8] O. Molchanov, K. Krpec e J. Horak, Electrostatic precipitation as a method to control the emissions of particulate matter from small-scale combustion units, Journal of Cleaner Production, 2019.
- [9] A. Bianchini, F. Cento, L. Golferà, M. Pellegrini e C. Sacconi, Performance analysis of different scrubber systems for removal of particulate emissions from a small size biomass boiler, vol. 92, Biomass and Energy, 2016, pp. 31-39.

- [10] L. Westerlund, R. Hermansson e J. Fagerström, Flue gas purification and heat recovery: A biomass fired boiler supplied with an open absorption system, Vol. 1 di 2444-450, Applied Energy, 2012, p. 96.
- [11] J. G. L. Rodriguez, H. Suhonen, A. Laitinen, J. Tissari, M. Kortelainen, P. Tiitta, A. Laehde, J. Keskinen, J. Jokiniemi e O. Sippula, A novel electrical charging condensing heat exchanger for efficient particle emission reduction in small wood boilers, vol. 145, Renewable Energy, 2020, pp. 521-529.

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Comparative assessment of residual biomass valorization paths

Roberto Chirone^{1,*}, Giulia Paone², Antonio Coppola², Riccardo Chirone², Fabrizio Scala^{1,2}, Piero Salatino^{1,2}

¹ Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale (DICMaPI)
Università degli Studi di Napoli Federico II, Piazzale V. Tecchio 80, 80125 Napoli, Italy

² Istituto di Ricerche sulla Combustione – Consiglio Nazionale delle Ricerche, Piazzale V. Tecchio 80,
80125 Napoli, Italy

* E-Mail: roberto.chirone@hotmail.co.uk

Abstract: Italy is strongly committed to contribute to EU efforts for a responsible transition toward decarbonized and sustainable energy and to preserving industrial leadership in clean energy technologies. Bioenergy may play a distinct role to an extent that critically depends on the development of efficient technological and logistic platforms that integrate production of bio-based fuels and chemicals from marginal biomass. Biofeedstock is a research and technological development project funded by the Italian Ministry of University and Research aiming at the development of smart technology platforms for the valorization of residual biomass. The basic idea behind the project is the combination of decentralized biomass harvesting and preprocessing stages to yield tradable “biofeedstocks”, or biogenic energy carriers, to be eventually upgraded at centralized processing sites or biorefineries for the generation of end products of commercial interest. One specific task of the project regards the development of a decision-support system for the preliminary screening of alternative paths for biomass exploitation to biofuels via the generation of intermediate biofeedstocks.

The basic methodology and the preliminary outcomes of the research pertaining to this task are presented. The focus will be on conversion technologies at first: pyrolysis, gasification, hydrothermal liquefaction, digestion and fermentation, complemented by the relevant pre- and post-processing options. The platform is designed so as to provide alternative and complementary sets of indexes referred to different impact categories to be used as support decision tool.

Keywords: Biofeedstock; Residual biomass valorization paths; Process stages characterization; Analytic Hierarchy Process; Decision-Support Platform.

1. Introduction

Concerns related to environmental burdens and security of energy supply are stimulating the exploitation of residual biomass for production of biochemicals and biofuels [1]. In December 2018, the European Commission published the new renewable energy directive 2018/2001/EU, known as RED II [2, 3]. The overall target of Renewable Energy Sources consumption by 2030 was increased to 32% and a minimum share of 14% of renewable energy consumed in road and rail transport is targeted by 2030. Furthermore, the lower bounds to contribution of advanced biofuels as a share of final energy consumption in the transport sector are set at 0.2 % in 2022, 1 % in 2025 and 3.5 % in 2030 [4, 5].

Substitution of fossil fuels with bio-fuels aims at minimizing environmental burdens related to production and consumption (less SO_x and NO_x emissions, less toxic products) [4–6] and at decreasing the net CO₂ emissions [7–10]. Biofuels are classified as first-, second- and third-generation biofuels based on the carbon source of biomass feedstocks and on the technologies used to convert them [11, 12]. Though first-generation biofuels, which are produced directly from food crops, are attractive from a purely techno-economic prospective, as they show higher conversion efficiency and lower costs, environmental and societal constraints are driving regulations and markets toward exploitation of residual biomass and non-food crops, such as cellulosic/waste biomass and algae [13–16].

Moreover, engineering supply systems that deliver affordable, high-quality biomass or “biofeedstock” is a challenge for the emerging bioenergy industry [6, 17, 18]. Biomass feedstocks are distributed on broad spatial and temporal scales and have widely different physical and chemical properties [19, 20].

“Biofeedstock”, a research and technological development project funded by the Italian Ministry of University and Research, aims at the development of smart technology platforms for the valorization of residual biomass. The basic idea behind the project is the development of extended supply chains based on decentralized biomass harvesting and preprocessing stages for the production of “biofeedstocks”, namely biogenic energy carriers. “Biofeedstocks” may conform to specification standards so as to represent tradable commodities. They can be eventually upgraded at centralized processing sites or biorefineries for the generation of end products (biofuels and biochemicals) of commercial interest.

The “Biofeedstock” consortium comprises 12 Italian industrial and academic partners with a broad and synergistic balance of research and industry expertise, skills and resources. The consortium covers the entire supply chain, from raw biomass harvesting and collection to refining and commercialization of end products. Among the key project objectives, the consortium aims at the development of a decision-support system for the screening of alternative paths for biomass exploitation to biofuels via generation of intermediate biofeedstocks. Validation is to be accomplished on the basis of demonstration paths referred to selected biomass valorization and co-valorization paths.

In the frame of the Biofeedstock project, viable conversion routes belonging to either the thermochemical or to the biochemical pathways are considered. The thermochemical pathway includes slow, fast and catalysed pyrolysis, gasification, torrefaction and hydrothermal liquefaction. The biochemical pathway includes anaerobic and aerobic fermentation of organic substrates, either directly present in the raw feedstocks or resulting from mechanical and chemical (e.g. hydrolytic) preprocessing. The comparative assessment of alternative valorization strategies may be accomplished by assuming relevant objective functions expressing the yield and quality of the biofeedstock as well

as the fate of pollutant precursors. A key feature is represented by the consideration of blends of biomass feedstocks with each other or with other marginal organic residues. The analysis of conversion paths is complemented by an analytic hierarchy process (AHP) as a decision analytics method.

2. The methodology

2.1 Laying out the alternative transformation paths

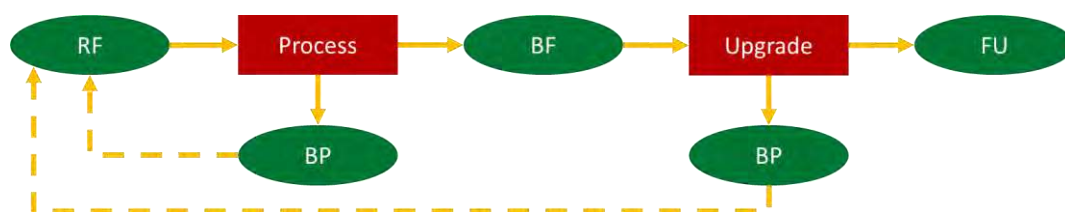
One of the key targets of the Biofeedstock project is the set-up of a correlation matrix between the residual biomass, the biogenic energy carriers (the “biofeedstocks”) and the end products on the basis of a relatively small number of key parameters, and to develop a decisional scheme able to indicate the best transformation process for a specific residual biomass. The procedure resembles similar tools that have been developed in the frame of the European project S2Biom (www.s2biom.eu), where a biomass and conversion technology matching tool was developed, called Bio2Match [21]. Biofeedstock aims at expanding the range of residual biomass addressed by the procedure (beyond the lignocellulosic biomass considered in the Bio2Match tool), and to consider also the potential arising from blending different kinds of raw biomass, or raw biomass with other types of residual organic materials, such as end-of-life plastics. Moreover, integration of different technologies in order to re-use by-products of intermediate or final steps as input to the valorization chain is considered.

All the possible conversion schemes for biomass valorisation are defined by process flows and stages. Figure 1 represents an elementary schema of process stages and flows. Process flows are categorized into:

- Raw Feedstock (RF): biogenic raw material;
- Bio-Feedstock (BF): the biogenic intermediates;
- Bio-Fuel (FU): the final products;
- By-product (BP): side-products produced in each process stage.

Whereas, process stages are lumped into two classes: pre-processing stage, yielding the biogenic intermediate (BF), and upgrade stage, yielding the end products (FU). An input-output relationship is established for each stage. This may be accomplished either by the development of a modeling approach, i.e. by developing process-based equations representative of the transformation stage, or by a data-driven approach based on application of artificial neural networks (ANN). The first approach is preferable whenever the degree of knowledge of the process enables accurate modelling of the stage. The ‘blind’ approach based on ANN is used, instead, for less mature processes for which modelling is not developed to the point of providing a good representation.

Figure 1: Elementary representation of a conversion scheme.



2.1.1 Flow characterization

Raw Feedstocks represent the starting points of the transformation processes. It is assumed that each RF may be characterized by a minimum set of macro-indicators whatever the commercial nature and the origin of the residual biomass. Table 1 reports the tentative list of macro-indicators identified to as functional for the production of intermediates or final products: convertible macro-components, heteroatoms or potential precursor components for polluting species, water content, inert and particle size. The indicators may have different relevance depending on the technology process considered. Hemicellulose, cellulose and lignin are fundamental for pyrolytic process or fermentative process, on the other hand they may be less relevant for other process such as HTL process. It must be also considered that some properties such as water content and particle size can be modified with basic pre-treatment methods such as drying, compacting and size reduction with effects on energy balance of the process.

Table 1: Macro-indicators relevant to raw biomass identification.

Convertible macro-components	polysaccharide	hemicellulose
		cellulose
		extractives
	polyphenol	lignin
	fatty matter	
Heteroatoms	protein compounds	
	halogens	
	sulphur	
	nitrogen	
Moisture		-
Inerts	ash	-

Table 2: Macro-indicators relevant to biofeedstock identification.

Sugars	Elementary sugars	Hexoses
		Pentoses
	Oligomers	
Bio-oils (pyrolysis and HTL technologies)	Oxygen Content	
	Molecular Weight	
Lipids	Polarity, Acidity,	
	Glycerides	Monoglycerides
		Diglycerides
		Triglycerides
Syngas	Fatty Acids	
	CO	
	H ₂	
	CH ₄	

Biofeedstocks (BF) are the biogenic intermediates generated by preprocessing of raw biomass. An attractive perspective would be the possibility to define standardized range of biofeedstock properties that would make them tradable commodities, to implement commercial strategies based on combinations of decentralized or centralized bio-refinery processes. The identified set of physical/chemical macro-indicators relevant to biofeedstock is reported in table 2,

Finally, the target bio-fuels (FU) may be solid, liquid or gaseous fuels (see table 3) and may have different quality in terms of LHV, viscosity and acidity according to ISO 17225 series [22]. By-product (BP) may have a twofold destination functions: as "Secondary Products" or "Secondary Raw Feedstocks" according to their properties.

Table 3: Bio-fuel characterization indicators.

	Type	Quality
Hydrogen	-	
Methane	-	
Alcohols	Methanol	ISO 17225 series
	Ethanol	
	Butanol	
	Others Alcohols	
Fatty Acid methyl esters (FAME)	Bio-diesel	
Drop-in biofuels	Diesel fuel	
	Gasoline	
	Jet fuel	

2.1.2 Process stages characterization

Each process stage of the transformation schemes generally indicated in Fig. 1 can be considered to be included into two macro-categories: chemical or physical pre-treatment and chemical upgrading.

Table 4: Process stages.

Pre-treatment	Drying (DRY)
	Mechanical De-structuring (mDST)
	Physico-chemical De-structuring (p-cDST)
	Torrefaction (T)
Upgrading	Pyrolysis (P)
	Fast-Pyrolysis (FP)
	Catalytic fast-Pyrolysis (CFP)
	Hydrothermal liquefaction (HTL)
	Hydrolysis (HDL)
	Gasification (GAS)
	Anaerobic digestion (DIG)
	Hydrogenation (HDG)
	Fermentation (FER)
	Gas-to-Liquid (GTL)

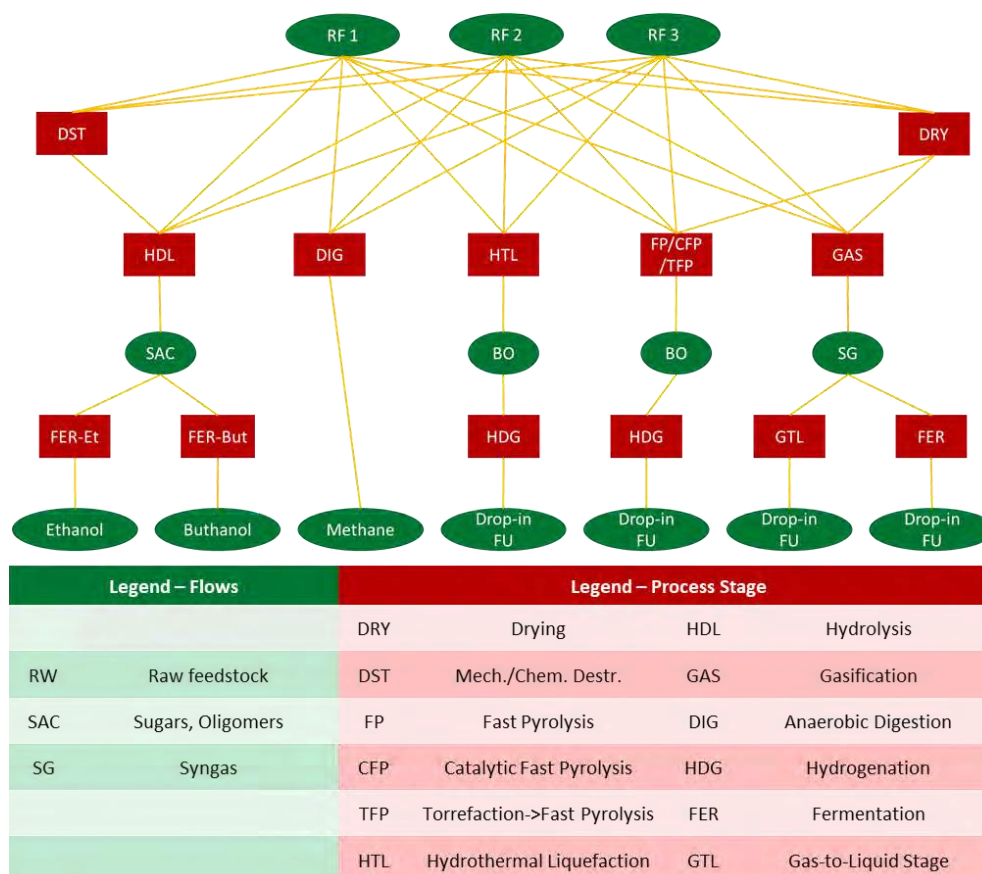
The latter groups thermo-chemical technologies, bio-chemical technologies and anaerobic digestion process. In addition, all process stages can be sub-categorized according to the specific technology

considered and its operating conditions. It must be stressed that the choice of the operating conditions is not only fixed according to Raw Feedstocks properties and the specific technology used but also depend on the final product. In other words, the final target, which is chosen by the operator, represents a dependent variable of the system, its variation may modify the final result. Table 4 and Table 5 summarize all the process stages considered in the study and the identified characterization indicators, respectively.

Table 5: Process stage characterization indicators.

Scale Effects		Stage suitable for delocalized or centralized management	
Flow output	Bio-feedstock	Yield	
		Composition as in table 2	
	By-product	Yield	
		Composition as in table 1 or 2 according with secondary product or secondary raw feedstock	
	Bio-fuel	Yield	
		Composition as in table 3	

Figure 2. Alternative paths for biomass exploitation via generation of intermediate biofeedstocks.



2.1.3 Input-output transfer functions of process stages

Correlating the properties of residual biomasses, biofeedstock and final products is an activity that includes an extensive and systematic collection of data, partially derived in the framework of the present research program, but mainly extracted from an extensive literature survey. The data

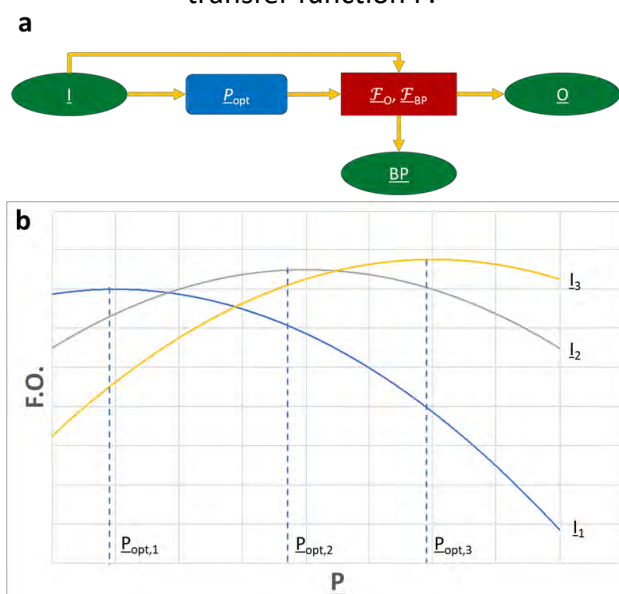
information will be used to build the matrix of correlation among RF-BF-BP-FU and will mainly refer to product and chemical-physical characteristics of the residual biomasses, to yields in terms of liquid, gaseous and solid fractions, consequent to specific treatments, chemical, physical or fermentative and fractions composition and partitioning of particularly relevant components (ashes, chemical compounds, etc.).

Figure 2 schematically summarizes alternative paths for biomass exploitation via generation of intermediate biofeedstocks.

2.2 The input-output relationship at transformation stages

For each process stage, mathematical transfer functions “ F ” are used to relate the representative variables of the outflows (primary products “ O ”, or by-products, “ BP ”) with the representative variables of the incoming flows “ I ”. A reference scheme is shown in Figure 3-a. The transfer functions may be expressed in both analytical or matrix forms.

Figure 3: a) reference scheme for the mathematical transfer functions f ; b) sub-optimization of the transfer function F .



Furthermore, the transfer functions also include a vector “ $P(a,...,n)$ ”, which define the specific technology design of the process stage and, where $a,...,n$ indicate the operating parameters influencing the optimization of a specific process scheme. At this stage of development, the vector “ $P(a,...,n)$ ” is assumed as the vector P_{opt} of operating conditions sub-optimized with reference to the specific input. In other words, it represents the optimal operating conditions derived by a local sub-optimization process of the objective function “ F_O ” in relation to the incoming flows and specific technology as reported in Figure 3-b.

As an alternative to the analytically defined transfer function, an artificial neural network (ANN) may be used. ANN are predictive models, used mainly in medical sector for diagnostic and prognostic tasks, that are finding wide application in other sectors including sales forecasting, industrial process control, customer research, data validation, risk management, target marketing and others. An ANN “learns” from observational data, recognizing patterns of the problem at hand and this is useful for the

classification, clustering, regression, pattern recognition, decision making, etc. It computes a function of the inputs by propagating the values through artificial neurons using weights as intermediate parameters to generate outputs. Learning occurs by changing the weights connecting the neurons, just as external stimuli that are needed for learning in biological organisms[23]. The role of the ANN is to be a universal function approximator, or to be able to approximate any function.

In this project, ANN is used for regression purposes to model biomass transformation processes. The input dataset consists of the raw feedstock characteristics, while the output dataset is represented by the intermediate biofeedstock or the final product characteristics specific of a certain process. These data can be collected by experimental data come from the scientific literature.

The supervised ANN, through step of training and validation, will be able to point out the main parameters such as chemical stability, oxygen and hydrogen content and other key properties to qualify the product. ANN will be the approach used for establishing the input-output relationship for processes for which reliable process-based models are lacking.

2.3 The Analytic Hierarchy Process

The analysis of the transformation path will be complemented by the analytic hierarchy process (AHP) as a decision analytics method. AHP were first developed by Saaty [24] in 1959, and can be considered at halfway between decision analysis and operations research. Indeed, the AHP gives its best, managing both tangible and intangible properties of alternatives, and thus used to solve multi-criteria decision making (MCDM) problems involving a finite number of alternatives [25]. Compared with other methodologies, based on the comparison of absolute measurements, the AHP proportionally compares the different alternatives, through relative measurements, producing a rating of them assigning a score to each. Accomplishing this result might be problematic when comparing several alternatives at the same time. AHP overcomes this problem using a pairwise comparisons: the adopted strategy is to decompose the original problem into many smaller subproblems considering two alternatives at a time.

From a mathematical point of view, given a set of alternatives, $x = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$, the method returns the priority vector $w = \{w_1, w_2, \dots, w_n\}$, where w_i represents the score of the alternative x_i . The pairwise comparisons are carried out building a pairwise comparison matrix A :

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix}$$

where a_{ij} expresses the preference degree of x_i to x_j , with the logic that if $a_{ij} > 1$ then the alternative x_i is better than x_j , on the contrary if $0 < a_{ij} < 1$, and there is no preference between them if $a_{ij} = 1$; negative values are not allowed for the AHP method.

According to Saaty's theory [24], a_{ij} can be approximated to a ratio between two weights:

$$a_{ij} \approx \frac{w_i}{w_j}, \quad \forall i, j$$

obviously, this means that $a_{ij} = 1$ for $i = j$, and $a_{ij} = 1/a_{ji}$ for $i \neq j$.

The scale adopted for the pairwise comparison, i.e. the values of a_{ij} , is in the range from 1 to 9 and reciprocals. The different numerical values are associated to an express opinions (judgements) on pairs using linguistic terms: the first correspondence between numerical values and linguistic terms was proposed by Saaty [24], but the foremost scale is the so-called balanced scale proposed by Pöhjönen et al. [26] (see table 6).

Once a pairwise comparison matrix is completed, there are many methods to derive the priority vector $\mathbf{w}$. Among them the most famous are: the eigenvector method, the geometric mean method, least squares method and normalized columns method [27–30].

Table 6. Numerical scale-verbal judgment association for Saaty's scale and Balanced scale.

Judgement	Saaty's scale	Balanced scale
Indifference	1	1
	2	1.22
Moderate preference	3	1.5
	4	1.86
Strong preference	5	2.33
	6	3
Very strong or demonstrated preference	7	4
	8	5.67
Extreme preference	9	9

From a practical point of view, the decision-making process considers a set of criteria $\mathbf{c} = \{c_1, c_2, \dots, c_m\}$, which are characteristics making one alternative preferable to another with respect to a given goal. In this case, the AHP involves the formation of m pairwise comparison matrixes, each for a specific criterion c_i :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{A}^{(1)} &= \begin{pmatrix} a_{11}^{(1)} & a_{12}^{(1)} & \dots & a_{1n}^{(1)} \\ a_{21}^{(1)} & a_{22}^{(1)} & \dots & a_{2n}^{(1)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1}^{(1)} & a_{n2}^{(1)} & \dots & a_{nn}^{(1)} \end{pmatrix}, \mathbf{A}^{(2)} = \begin{pmatrix} a_{11}^{(2)} & a_{12}^{(2)} & \dots & a_{1n}^{(2)} \\ a_{21}^{(2)} & a_{22}^{(2)} & \dots & a_{2n}^{(2)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1}^{(2)} & a_{n2}^{(2)} & \dots & a_{nn}^{(2)} \end{pmatrix}, \dots, \\
 \mathbf{A}^{(m)} &= \begin{pmatrix} a_{11}^{(m)} & a_{12}^{(m)} & \dots & a_{1n}^{(m)} \\ a_{21}^{(m)} & a_{22}^{(m)} & \dots & a_{2n}^{(m)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1}^{(m)} & a_{n2}^{(m)} & \dots & a_{nn}^{(m)} \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

where matrix $\mathbf{A}^{(i)}$ generates the own priority vector $\mathbf{w}^{(i)}$. The solution of the problem is a compromise among vectors $\mathbf{w}^{(i)}$ calculated by the weighted arithmetic mean. The weight $\hat{w}^{(i)}$ of each priority vector $\mathbf{w}^{(i)}$ is proportional to the importance of the criterion associated with it. A way to calculate

these weights is to build again a pairwise comparison matrix $\hat{A}$ but which, respect to $A^{(i)}$ matrixes that compare the importance of alternatives respect to a such criteria, it compares the importance of criteria with respect to the specific goal.

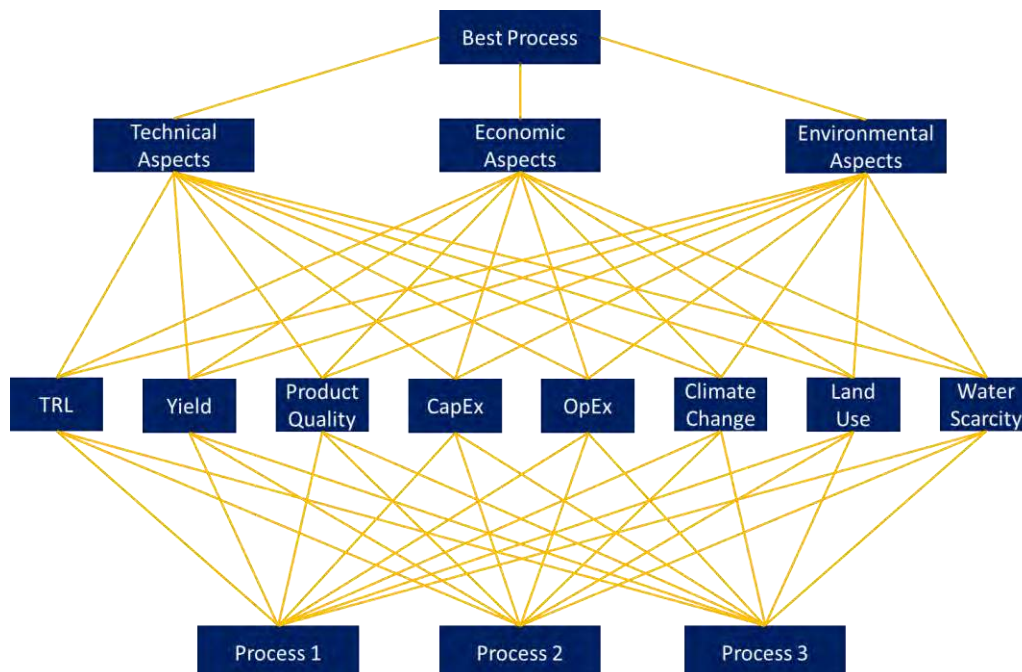
From $\hat{A}$ the vector $\hat{w} = \{\hat{w}^{(1)}, \hat{w}^{(2)}, \dots, \hat{w}^{(m)}\}$ is derived and the final solution will be:

$$w = \hat{w}^{(1)}w^{(1)} + \hat{w}^{(2)}w^{(2)} + \dots + \hat{w}^{(m)}w^{(m)} = \sum_{i=1}^m \hat{w}^{(i)}w^{(i)}$$

In the context of the Biofeedstock project the AHP method can fit to the scope for identifying the best process for a given residual biomass. Once the modeling of each process is completed, transformation processes will be analyzed with reference to technological, economic and environmental criteria.

Technological criteria will include in general characteristics such as technology readiness level (TRL), product yield and production of byproducts, product quality. Economic criteria will consider the CapEx and OpEx indexes. Environmental criteria will consider the typical indicators adopted in the LCA methodology (Climate Change indicator, Photochemical Ozone Formation, Land Use, Water Scarcity etc.). The three general criteria generate a pool of overlapping criteria, as schematically represented in Figure 4.

Figure 4. Example of the decisional scheme for the selection of the best process.



3. The decision-support platform

The general objective of this research is the development of an efficient decision-support system and platform for comparative assessment of alternative pathways for the production of bio-based fuels from raw biomass residues and their blends. The platform is development to be user-friendly to both technologist experts and stakeholders in the bio-based economy, such as policy makers or entrepreneurs.

Starting from a general categorization of residual biomass on the basis of the identification of macro-components, guidelines can be developed with reference to:

- finding effective pathways for delocalized preprocessing of specific residual biomasses into biofeedstocks and for their final upgrade;
- establishing analogies in transformation stages and valorisation of residual biomasses of different nature and origin;
- assessing potential synergistic blending or co-processing strategies for valorisation of raw waste biomass or "biofeedstocks" of different origin and nature within integrated schemes;
- determining the nature and potential for valorisation or disposal of by-products from the processing of residual biomass.

References

1. IEA (2019), *World Energy Outlook 2019*, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019>. (2019).
2. European Union. (2009). DIRECTIVE 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council. *Official Journal of the European Union*, 5(1), L 140/16-L 140/62.
3. Council, O. F. T. H. E. (2018). DIRECTIVE (EU) 2018/2001 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 11 December 2018 on the promotion of the use of energy from renewable sources (recast), 2018(April 2009).
4. Littlejohns, J., Rehmann, L., Murdy, R., Oo, A., & Neill, S. (2018). Current state and future prospects for liquid biofuels in Canada. *Biofuel Research Journal*, 5(1), 759–779.
5. Briens, C., Piskorz, J., & Berruti, F. (2008). Biomass valorization for fuel and chemicals production--A review. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 6(1).
6. Raman, S., Mohr, A., Helliwell, R., Ribeiro, B., Shortall, O., Smith, R., & Millar, K. (2015). Integrating social and value dimensions into sustainability assessment of lignocellulosic biofuels. *Biomass and Bioenergy*, 82, 49–62. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.04.022>
7. Mante, O. D., Dayton, D. C., Gabrielsen, J., Ammitzboll, N. L., Barbee, D., Verdier, S., & Wang, K. (2016). Integration of catalytic fast pyrolysis and hydroprocessing: A pathway to refinery intermediates and "drop-in" fuels from biomass. *Green Chemistry*, 18(22), 6123–6135. <https://doi.org/10.1039/c6gc01938b>
8. Colling Klein, B., Bonomi, A., & Maciel Filho, R. (2018). Integration of microalgae production with industrial biofuel facilities: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 1376–1392. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.063>

9. Macedo, I. C., Seabra, J. E. A., & Silva, J. E. A. R. (2008). Green house gases emissions in the production and use of ethanol from sugarcane in Brazil: The 2005/2006 averages and a prediction for 2020. *Biomass and Bioenergy*, 32(7), 582–595.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.12.006>
10. Iribarren, D., Peters, J. F., & Dufour, J. (2012). Life cycle assessment of transportation fuels from biomass pyrolysis. *Fuel*, 97, 812–821. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.053>
11. Ziolkowska, J. R. (2020). Biofuels technologies: An overview of feedstocks, processes, and technologies. In *Biofuels for a More Sustainable Future* (pp. 1–19). Elsevier.
12. Voloshin, R. A., Rodionova, M. V, Zharmukhamedov, S. K., & Veziroglu, T. N. (2016). ScienceDirect Review : Biofuel production from plant and algal biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(39), 17257–17273. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.084>
13. Antizar-Ladislao, B., & Turrion-Gomez, J. L. (2008). Second-generation biofuels and local bioenergy systems. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining: Innovation for a sustainable economy*, 2(5), 455–469.
14. Ghosh, S., Chowdhury, R., & Bhattacharya, P. (2017). Sustainability of cereal straws for the fermentative production of second generation biofuels: a review of the efficiency and economics of biochemical pretreatment processes. *Applied Energy*, 198, 284–298.
15. Hirani, A. H., Javed, N., Asif, M., Basu, S. K., & Kumar, A. (2018). A review on first-and second-generation biofuel productions. In *Biofuels: Greenhouse Gas Mitigation and Global Warming* (pp. 141–154). Springer.
16. Devarajan, Y., kumar Jayabal, R., Ragupathy, D., & Venu, H. (2017). Emissions analysis on second generation biodiesel. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 11(1), 3.
17. Cafferty, K. G., Muth, D. J., Jacobson, J. J., & Bryden, K. M. (2013). Model based biomass system design of feedstock supply systems for bioenergy production. *Proceedings of the ASME Design Engineering Technical Conference*, 2 B. <https://doi.org/10.1115/DETC2013-13559>
18. Lamers, P., Roni, M. S., Tumuluru, J. S., Jacobson, J. J., Cafferty, K. G., Hansen, J. K., ... Bals, B. (2015). Techno-economic analysis of decentralized biomass processing depots. *Bioresource Technology*, 194, 205–213. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.009>
19. Yue, D., You, F., & Snyder, S. W. (2014). Biomass-to-bioenergy and biofuel supply chain optimization: Overview, key issues and challenges. *Computers & Chemical Engineering*, 66, 36–56.
20. Razik, A. H. A., Khor, C. S., & Elkamel, A. (2019). A model-based approach for biomass-to-bioproducts supply Chain network planning optimization. *Food and Bioproducts Processing*, 118, 293–305.
21. Elbersen, H. W., Bakker, R. R. C., Harmsen, P. F. H., Vis, M., & Alakangas, E. (2015). D2. 2 A selection method to match biomass types with the best conversion technologies. S2Biom.
22. Boutesteijn, C., Drabik, D., & Venus, T. J. (2017). The interaction between EU biofuel policy and first-and second-generation biodiesel production. *Industrial Crops and Products*, 106, 124–129.
23. Aggarwal, C. C. (2018). Neural networks and deep learning. *Springer*, 10, 973–978.
24. Saaty, T. L. (2004). *Mathematical methods of operations research*. Courier Corporation.

25. Brunelli. (2014). *Introduction to the Analytic Hierarchy Process*.
26. Pöyhönen, M. A., Hämäläinen, R. P., & Salo, A. A. (1997). An experiment on the numerical modelling of verbal ratio statements. *Journal of Multi-Criteria Decision Analysis*, 6(1), 1–10.
27. Johnson, C. R., & Horn, R. A. (1985). *Matrix analysis*. Cambridge University Press Cambridge.
28. Crawford, G., & Williams, C. (1985). A note on the analysis of subjective judgment matrices. *Journal of mathematical psychology*, 29(4), 387–405.
29. Cook, W. D., & Kress, M. (1988). Deriving weights from pairwise comparison ratio matrices: An axiomatic approach. *European Journal of Operational Research*, 37(3), 355–362.
30. Choo, E. U., & Wedley, W. C. (2004). A common framework for deriving preference values from pairwise comparison matrices. *Computers & Operations Research*, 31(6), 893–908.

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Sviluppo di sistemi delle competenze sull'economia circolare: le attività svolte in Umbria per la messa a punto di un modello replicabile a livello regionale

Grazia Barberio¹, Elisabetta Boncio², Claudia Brunori¹, Laura Cutaia¹, Carla Creo¹, Marco La Monica¹, Erika Mancuso¹, Andrea Massoli², Susanna Paoni², Flavio Scrucca^{1,*}

¹ ENEA – Dipartimento "Sostenibilità dei Sistemi Produttivi e Territoriali" (SSPT)

² Sviluppo Umbria – Società regionale per lo sviluppo economico dell'Umbria

* Autore di riferimento. E-Mail: flavio.scrucca@enea.it

Abstract: La necessità di maggiori sforzi per accompagnare la transizione verso l'economia circolare a livello europeo è evidente e l'esigenza di un ambizioso quadro strategico a lungo termine è stata recentemente tradotta in iniziative concrete, quali ad esempio l'adozione del nuovo Piano d'Azione per l'Economia Circolare. A livello nazionale, la consapevolezza dei vari stakeholder riguardo i temi dell'economia circolare è diffusa e le azioni di coinvolgimento degli attori sono in aumento (tra queste, ad esempio, vi è la Piattaforma italiana degli attori dell'economia circolare – ICESP), tuttavia, tale consapevolezza spesso non riesce a tradursi in azioni concrete a causa di una serie di barriere che gli stessi incontrano nel loro percorso verso la circolarità. Il territorio umbro può essere considerato ben rappresentativo del contesto nazionale, con criticità riguardanti principalmente: normativa e burocrazia, difficoltà nel soddisfare specifiche regolamentari o tecniche, mancanza di esperienze di riferimento e carenza di un sistema (multidisciplinare) delle competenze. Il presente articolo riporta i risultati di una prima fase di attività finalizzata al censimento delle competenze disponibili in Umbria in tema di economia circolare, sperimentando direttamente sul territorio il tipico approccio integrato che la caratterizza e focalizzando l'attenzione su soggetti istituzionali e competenze di natura tecnica e tecnologica. L'approccio metodologico utilizzato e presentato può rappresentare un modello replicabile per un'attività armonizzata di mappatura dei soggetti competenti a livello regionale, al fine di creare un sistema delle competenze che sia di supporto concreto al territorio nella transizione verso l'economia circolare.

Keywords: Economia Circolare; Programmazione regionale; Governance; Stakeholder; Mappatura; Approccio collaborativo; Network; Pubblica Amministrazione; Umbria.

1. Introduzione

Il Piano d'Azione per l'Economia Circolare (PAEC) Europeo [1], lanciato nel 2015, ha raggiunto l'obiettivo primario di favorire l'attuazione dei principi di Economia Circolare (EC) e allo stesso tempo di aumentare la consapevolezza e la partecipazione dei settori pubblico e privato nella transizione. Tuttavia, dopo alcuni anni dalla sua introduzione, è emersa la necessità di un nuovo ambizioso quadro strategico a lungo termine che includesse una visione comune e azioni mirate. In tale direzione, dopo la comunicazione sul Green Deal [2], grazie anche ad una consultazione finalizzata alla raccolta dei commenti dei diversi portatori di interesse [3], la Commissione europea ha adottato nel marzo del 2020 un nuovo PAEC [4].

In tale documento, al fine di accelerare e proseguire la transizione verso l'EC, *"la Commissione invita pertanto le istituzioni e gli organi dell'UE ad approvare il presente piano d'azione e a contribuire attivamente alla sua attuazione e incoraggia gli Stati membri ad adottare o aggiornare le rispettive strategie, piani e misure nazionali in materia di economia circolare alla luce degli ambiziosi obiettivi ivi delineati"*.

A livello nazionale, nonostante ad oggi il principale riferimento programmatico rimanga il documento congiunto del Ministero dell'Ambiente e del Ministero dello Sviluppo economico "Verso un modello di economia circolare per l'Italia" [5], pubblicato a novembre 2017, un quadro d'insieme mostra un contesto generale in cui la consapevolezza del concetto di EC e delle opportunità ad essa legate è in crescita. Le azioni di coinvolgimento degli attori sono in aumento e, tra queste, vi è la Piattaforma italiana degli attori dell'economia circolare (ICESP) [6], mirror di quella Europea ECESP – nel cui Gruppo di Coordinamento l'Italia è rappresentata da ENEA – che favorisce la diffusione di conoscenza, il dialogo e lo scambio di informazioni e buone pratiche di EC. Tuttavia, la consapevolezza riguardo i temi dell'EC da parte dei vari portatori di interesse, spesso, non riesce a tradursi in azioni concrete a causa di una serie di barriere che gli stessi incontrano nel loro percorso verso la circolarità. In tale contesto, anche il progetto CICERONE [7], relativo alla definizione dell'Agenda Strategica Europea su Ricerca e Innovazione per l'Economia Circolare e finanziato nell'ambito della call Horizon 2020 Coordination and Support Action, ha coinvolto attivamente gli attori locali (Regioni) gestori di programmi di finanziamento dedicati all'economia circolare, al fine di individuare sovrapposizioni, carenze e promuovere azioni condivise anche a livello nazionale [8].

Una analisi generale del contesto regionale e le evidenze dell'esperienza pluriennale di SVILUPPUMBRIA al fianco delle imprese consentono di considerare il territorio umbro come ben rappresentativo della situazione che caratterizza il nostro Paese, con la presenza di criticità che riguardano principalmente: normativa e burocrazia (problemi di ordine amministrativo o legale), difficoltà nel soddisfare specifiche regolamentari o tecniche, mancanza di esperienze di riferimento e carenza di un sistema (multidisciplinare) delle competenze.

Il presente articolo riporta i risultati di una prima fase di attività svolte da ENEA e SVILUPPUMBRIA al fine di censire le competenze disponibili in Umbria sul tema delle risorse intese in ottica di EC (materie prime, rifiuti, scarti, importazione, esportazione, fabbisogni), sperimentando l'approccio integrato tipico dell'EC direttamente sul territorio. Le attività sono state focalizzate su soggetti istituzionali e competenze di natura tecnica e tecnologica presenti e, pertanto, si è proceduto con la

finalità di individuare Enti pubblici, Università e altri Centri di Ricerca competenti per i temi di interesse dell'EC.

L'approccio metodologico utilizzato e presentato in questo articolo può dunque rappresentare un modello replicabile a livello regionale per un'attività armonizzata di mappatura dei soggetti rilevanti presenti sul territorio, finalizzata alla creazione di un sistema delle competenze che possa dare supporto concreto al territorio e al suo sistema economico nella transizione verso l'EC.

2. Il contesto di riferimento a livello nazionale e regionale

Come riportato nel Rapporto sullo stato dell'economia Circolare 2020 recentemente pubblicato [9] le prestazioni in termini di circolarità dell'Italia risultano molto soddisfacenti nel confronto con le altre grandi economie europee, seppur con un trend di performance in lieve rallentamento. Osservando l'indice complessivo di circolarità, l'Italia si mantiene nei primi posti tra le grandi economie europee e, nel dettaglio per settori, presenta le migliori prestazioni nella Produzione e nella Gestione dei rifiuti, è seconda nel settore Materie Prime Seconde, al terzo posto nel settore della Competitività e Innovazione e al quarto posto nel settore del Consumo. Nel nostro Paese, diverse sono le recenti iniziative di interesse, sia per quel che riguarda misure di supporto (come, ad esempio, le agevolazioni previste la legge di conversione del decreto "Crescita", la ridefinizione del "Piano Transizione 4.0", l'ampliamento del Fondo rotativo per il sostegno alle imprese e gli investimenti in ricerca), che aspetti strettamente tecnici o programmatici (si vedano, ad esempio, l'aggiornamento della Strategia nazionale per la bioeconomia e la normativa End-of-Waste).

Nel merito delle opportunità economiche, ambientali e occupazionali che l'EC potrebbe portare al nostro Paese, recenti studi e analisi [10]-[11] mostrano che le imprese italiane hanno sostanzialmente una consapevolezza non inferiore a quella degli altri paesi europei riguardo la necessità di investire per affrontare le sfide dell'EC e il tessuto delle PMI italiane dimostra di aver compreso le opportunità ad essa legate. Negli ultimi anni le aziende sono state molto attive nel design dei prodotti tale da facilitare la loro riparazione o il loro riutilizzo (+13% nel 2017), nel riutilizzare materiali o rifiuti (+12%), nell'intraprendere progetti per il contenimento dei consumi energetici (+20%) e della produzione di rifiuti (+12%) [12].

Nel complesso, negli ultimi 5 anni, circa 432.000 aziende italiane hanno investito nell'economia verde e il 2019 ha rappresentato l'anno record per gli eco-investimenti (con un valore del 21,5%, dato più alto ultimi 10 anni), con le imprese green che si sono dimostrate maggiormente innovatrici delle altre: il 79% ha infatti sviluppato attività di innovazione, contro il 61% delle non investitrici nel green [13] (Figura 1).

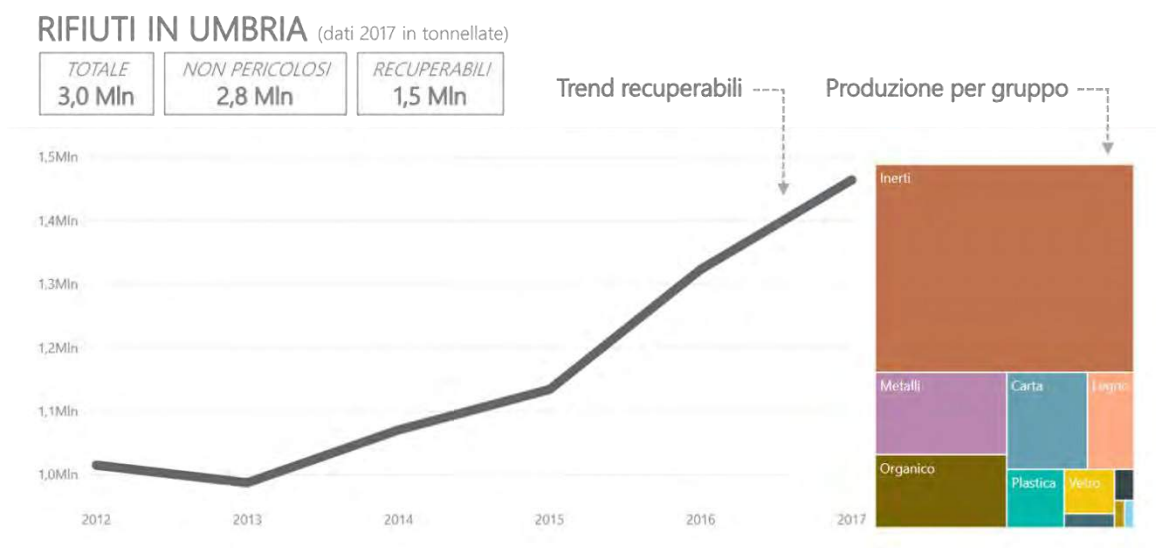
Figura 1. Alcuni dati relativi alle imprese manifatturiere italiane (Fonte: [13]).

La consapevolezza riguardo i temi dell'EC, però, spesso non riesce a tradursi in azioni concrete a causa di una serie di barriere che le imprese incontrano nel loro percorso verso la circolarità. Il 70% delle PMI italiane ha infatti dichiarato di avere incontrato difficoltà nell'intraprendere azioni per la circolarità [12]; difficoltà che si presentano come più ardue da affrontare al diminuire della dimensione aziendale (dati ISTAT a riguardo [14] confermano che all'aumentare del numero di addetti tende ad aumentare il grado di sostenibilità dell'impresa).

A testimonianza di queste particolari problematiche caratteristiche del nostro contesto nazionale, ad esempio, il dato relativo alle vendite e agli acquisti di scarti di lavorazione tra aziende – dato piuttosto rappresentativo della circolarità di un sistema produttivo – risulta essere peggiorato (-2%) negli ultimi anni [12].

La situazione appena descritta è perfettamente rispecchiata a livello regionale in Umbria, dove il sistema economico è contraddistinto da un alto numero di micro-imprese e, in entrambe le province, le imprese di piccole e piccolissime dimensioni costituiscono la struttura portante dell'industria manifatturiera (oltre un quarto degli addetti manifatturieri umbri opera in aziende con una dimensione inferiore a 10 addetti e un altro 32% è occupato in imprese di 10-49 addetti [15]).

In Umbria, secondo dati ISPRA [16], la produzione di rifiuti speciali non pericolosi – tra cui rientrano anche gli scarti di produzione che potenzialmente potrebbero essere sfruttati come sottoprodotti e/o per la produzione di materie prime seconde all'interno di un sistema circolare – è dell'ordine di circa 2.500.000 t/anno, di cui indicativamente un 38% è costituito da rifiuti delle attività di costruzione e demolizione. Focalizzando l'attenzione sulla restante parte, invece, emerge che un 40% circa deriva dall'insieme di industria metallurgica, industria della lavorazione dei minerali non metalliferi e industria chimica ed è possibile notare che l'attività di scambio rifiuti per sottoporre gli stessi ad altre operazioni di recupero (codice R12) interessa circa 44.500 tonnellate. Dati in linea con questo scenario sono forniti in un più recente studio regionale [17], promosso dalle Camere di Commercio di Perugia e Terni e basato su dati da fonte MUD, Registro Imprese e ISTAT, secondo cui nel 2017 la produzione totale di rifiuti non pericolosi in Umbria è stata di 2.800.000 t e il totale dei rifiuti recuperabili si è attestato a 1.500.000 t (Figura 2).

Figura 2. Alcuni dati sui rifiuti in Umbria (rielaborazione grafica degli autori basata su [17]).

I dati presentati mostrano chiaramente un contesto regionale in linea con quello nazionale, all'interno del quale sono presenti le medesime criticità e le medesime principali barriere ad una vera transizione verso modelli circolari, che è possibile identificare in:

- normativa e burocrazia (problemi di ordine amministrativo o legale);
- difficoltà nel soddisfare specifiche regolamentari o tecniche;
- mancanza di esperienze di riferimento;
- carenza di un sistema delle competenze (multidisciplinari).

A tale proposito l'esperienza di SVILUPPUMBRIA nel supportare le imprese nei processi di innovazione e le esperienze maturate attraverso la realizzazione di progetti pilota in tema di simbiosi industriale e gestione delle risorse, ha consentito di riscontrare effettivamente presso le aziende umbre la presenza delle suddette criticità.

3. Le attività ENEA – SVILUPPUMBRIA per la definizione di un sistema delle competenze

3.1. Il contesto progettuale

Le attività svolte sono inquadrare nell'ambito di una più ampia collaborazione tra ENEA e SVILUPPUMBRIA, finalizzata allo studio e alla promozione di modelli sostenibili di EC nella regione che, tra il 2016 e il 2018, ha portato al completamento di diversi progetti in materia sul territorio. Un primo progetto, denominato "Simbiosi industriale in Umbria", con il coinvolgimento di un gruppo di imprese appartenenti a diversi settori di attività e l'organizzazione di tavoli di lavoro per l'elaborazione di possibili sinergie tra le aziende, ha portato allo sviluppo di manuali operativi per il riutilizzo di scarti agroindustriali [18]. Un secondo progetto, denominato "PROPER Umbria" (PROgetto Pilota per

l'Efficienza delle Risorse in Umbria), ha visto a cavallo tra il 2018 e il 2019 anche il coinvolgimento di un'azienda leader nella produzione di tenute meccaniche con l'obiettivo di efficientamento in ottica di EC e di simbiosi industriale, mediante lo studio e l'attivazione di interventi specifici interni all'azienda e di sinergie con aziende dissimili esterne presenti nelle aree industriali limitrofe. Il progetto si è concluso con la redazione di due manuali operativi per la valorizzazione in ottica circolare di alcuni flussi (fanghi e polveri di scarto) particolarmente significativi all'interno del processo produttivo aziendale [19]-[20].

Come ulteriore sviluppo delle attività appena descritte, nel corso del 2019 e del 2020 nell'ambito del quadro strategico di attività congiunte, sono state definite e si stanno portando avanti le attività qui presentate, finalizzate alla definizione di un sistema delle competenze sull'EC.

3.2. La mappatura delle competenze

Le prime attività svolte nell'ambito dell'accordo di collaborazione tra ENEA e SVILUPPUMBRIA hanno riguardato la mappatura delle competenze, con la finalità di individuare soggetti istituzionali e competenze tecniche e tecnologiche presenti sul territorio regionale e, pertanto, l'attenzione è stata focalizzata su Enti pubblici, Università e altri Centri di Ricerca.

Le attività si sono articolate in due fasi consecutive, come descritto nei paragrafi seguenti.

3.2.1. Fase desk di mappatura

Questa fase di lavoro è stata condotta con l'obiettivo di creare un database sintetico delle competenze regionali, contenente le principali informazioni relative ai diversi soggetti individuati, sulla base di informazioni e documenti liberamente accessibili. È stata predisposta un'opportuna scheda per la raccolta dati, individuando specifici campi in grado di caratterizzare i vari soggetti in termini di:

- organizzazione interna;
- contatti istituzionali (sede legale, sedi operative, telefono, email, sito, ecc.);
- tipologia di soggetto (es. Ente, Agenzia, Centro di Ricerca, ecc.);
- strutture rilevanti sul territorio (uffici, laboratori, ecc.);
- competenze pertinenti per i temi di EC;

ed è stata dunque eseguita una ricerca web strutturata che ha portato alla definizione di una lista di "macrostrutture" di riferimento (ad es. Direzioni Regionali, Dipartimenti, ecc.) e "strutture" facenti capo ad esse (ad es. Servizi Regionali, Sezioni/Gruppi di Ricerca, ecc.), individuando le competenze pertinenti per i temi chiave dell'EC (Progettazione, Produzione, Consumo, Gestione Rifiuti, Materie Prime Seconde, Innovazione). È stata così costruita una prima versione del database delle competenze che, sulla base delle risultanze dell'analisi web, è stato popolato inserendo anche i laboratori presenti sul territorio che è stato possibile identificare.

3.2.2. Consultazione dei soggetti competenti

Questa fase di lavoro si è articolata in un primo momento di messa a punto degli strumenti di indagine (questionario) e nella successiva consultazione dei soggetti competenti individuati.

Il questionario è stato sviluppato da ENEA con la principale finalità di rilevare nel dettaglio le competenze in capo a ciascun soggetto e, a tale proposito, sono state predisposte due opportune sezioni per la raccolta delle informazioni generali del soggetto di riferimento, della sua presenza sul territorio e delle sue competenze specifiche in merito ai temi dell'EC. Con riferimento alla rilevazione delle competenze, le domande sono state organizzate in maniera tale da categorizzare le stesse per *key area* dell'EC (Progettazione, Produzione, Consumo, Gestione Rifiuti, Materie Prime Seconde, Innovazione), individuate da ENEA sulla base di quelle definite per la classificazione delle buone pratiche nella piattaforma ECESP [21] e anche in modo da caratterizzarle per tipologia (competenze politiche/programmatiche, amministrative, tecniche/tecnologiche, ecc.). Due ulteriori sezioni del questionario sono state invece dedicate alla rilevazione di sinergie e collaborazioni tra i diversi soggetti, al fine di avere una comprensione più approfondita del quadro di insieme dei soggetti stessi e dei loro rapporti con il territorio, nonché di individuare eventuali sovrapposizioni o gap di competenze.

La consultazione dei soggetti è stata svolta con il coordinamento da parte di SVILUPPUMBRIA ed è stata organizzata sia mediante incontri in presenza che in fasi di lavoro svolte a distanza.

Si sottolinea che, per quanto riguarda la consultazione dei diversi soggetti afferenti all'Università degli Studi di Perugia, sono stati di fondamentale importanza la collaborazione e il coinvolgimento attivo dell'ufficio "Terza Missione", che ha svolto un ruolo di interfaccia e ha fattivamente contribuito allo svolgimento delle attività di consultazione in tempi congrui alle finalità di progetto.

4. Risultati

4.1. Fase desk di mappatura

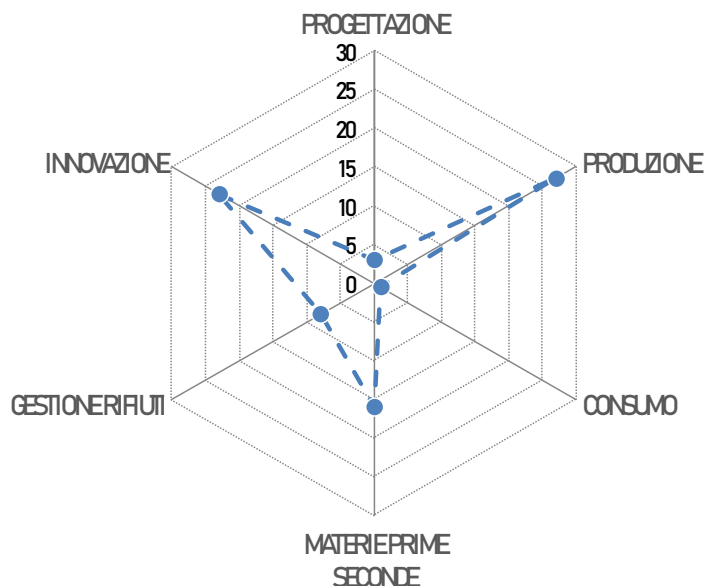
Questa fase della mappatura ha portato all'individuazione di un totale di 10 Enti competenti di cui, come si può osservare in Tabella 1, 4 relativi a PA e altri Enti Regionali, 4 ad Università ed altri Centri di Ricerca e 2 di altra tipologia. In termini di macrostrutture, sono 7 quelle relative a PA e altri Enti Regionali (2 Direzioni Regionali, 2 Direzioni dell'Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale, l'autorità Umbra Rifiuti e Idrico e le 2 USL) e 6 quelle relative ad Università e altri Centri di Ricerca (4 Dipartimenti, 1 Centro di Ricerca Universitario e 1 Istituto del CNR). Le strutture numericamente maggiori sono risultate quelle facenti capo all'Università e, nel dettaglio, ne sono state individuate in questa prima fase di mappatura un totale di 20, consistenti in Sezioni, Aree Tematiche e Gruppi di Ricerca afferenti ai diversi Dipartimenti. Per quanto riguarda le strutture di rilevanza sul territorio, sono oltre 30 i Laboratori che è stato possibile individuare in riferimento all'Università e agli altri Centri di Ricerca.

Tabella 1. Soggetti competenti per tipologia e loro sottostrutture

Tipologia soggetto	n. Enti	n. macrostrutture	n. strutture
PA Regionale	1	2	8
Altri Enti Regionali	3	5	6
Università	1	5	20
Altri Centri di Ricerca	3	1	4
Altra tipologia	2	-	-

NOTA: nel caso in cui per un Ente non è stato possibile individuare una articolazione in più macrostrutture e strutture, lo stesso Ente è stato considerato coincidente con una macrostruttura

La classificazione per key area dell'EC, eseguita sulla base della pertinenza con uno o più degli stessi temi chiave (Figura 3), mostra un insieme delle competenze fortemente orientato su tre di queste categorie. Si osserva, in particolare, come "Produzione" sia la key area per cui è stato individuato il maggior numero di competenze, seguita da "Innovazione" e "Materie Prime Seconde". Nel dettaglio, sono stati individuati 27 soggetti aventi competenze per la key area "Produzione" (di cui 13 appartenenti alla PA e ad altri Enti Regionali e 14 ad Università e altri Centri di Ricerca), 23 soggetti aventi competenze per la key area "Innovazione" (di cui 5 appartenenti alla PA e ad altri Enti Regionali e 18 ad Università e altri Centri di Ricerca) e 16 soggetti aventi competenze per la key area "Materie Prime Seconde" (di cui 5 appartenenti alla PA e ad altri Enti Regionali, 9 ad Università e altri Centri di Ricerca e 2 appartenenti ad altri soggetti). Per la key area "Gestione Rifiuti" sono invece stati individuati 8 soggetti competenti, appartenenti alla PA Regionale (3), ad altri Enti Regionali (3), all'Università (1) e ad altri Centri di Ricerca (1). La key area "Progettazione" vede invece al suo interno 3 soggetti competenti appartenenti all'Università e la key area "Consumo" 1 soggetto appartenente alla PA Regionale.

Figura 3. Classificazione delle competenze dei soggetti per key area dell'EC

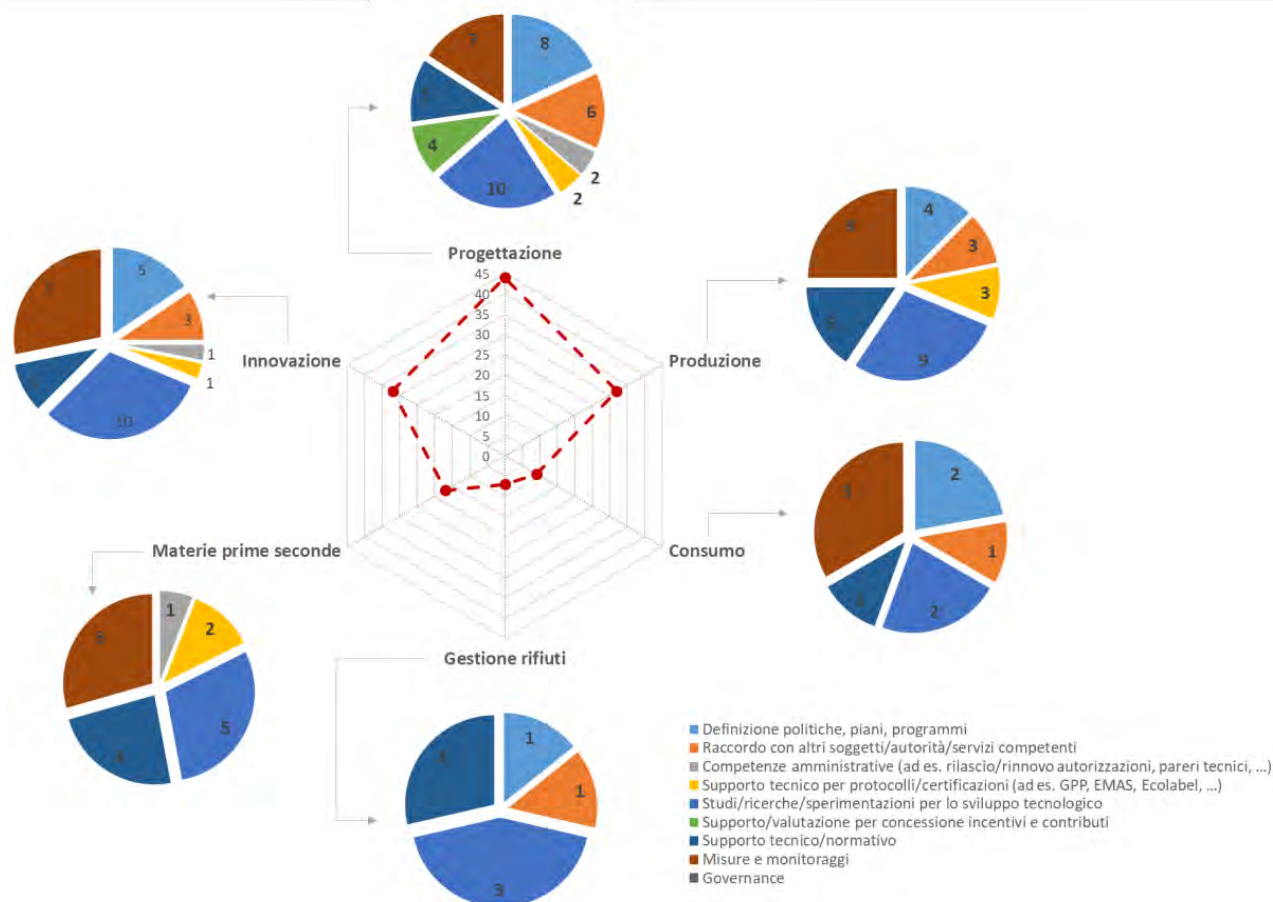
4.1. Consultazione dei soggetti competenti

Le attività di consultazione, in questa prima fase, sono state avviate con alcuni dei soggetti individuati. I risultati qui presentati sono relativi esclusivamente ai questionari compilati dalle strutture afferenti a 3 Dipartimenti dell'Università degli Studi di Perugia (Chimica, Biologia e Biotecnologie; Ingegneria; Ingegneria Civile e Ambientale) e, in particolare, i soggetti che hanno fornito le informazioni richieste sono 9 Sezioni/Gruppi di Ricerca e 2 Spin-off accademici.

Si ritiene pertanto importante precisare che i risultati sono da intendersi come preliminari e, quindi, per il momento non esaustivi per una caratterizzazione dettagliata dell'intero sistema delle competenze presente sul territorio regionale. Nonostante ciò, però, le evidenze risultanti dalla consultazione possono essere ritenute rappresentative ai fini dell'individuazione delle caratteristiche principali del medesimo sistema al suo stato attuale in termini di sinergie, collaborazioni, rapporti con il territorio, sovrapposizioni e gap di competenze.

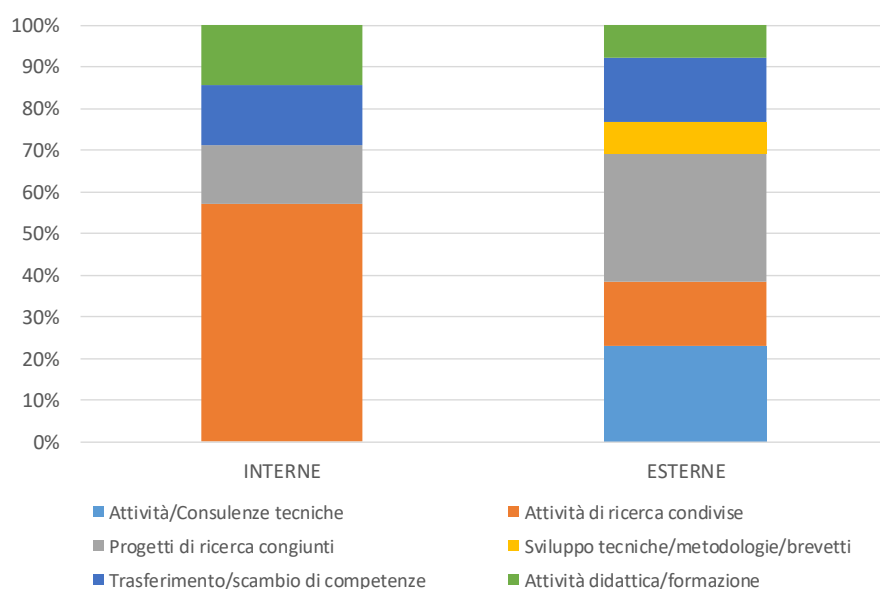
Come evidente conseguenza della natura dei soggetti che hanno compilato il questionario, in termini di classificazione, emerge un quadro delle competenze fortemente spostato su tre delle key area dell'EC, ovvero "Progettazione", "Produzione" e "Innovazione". Altrettanto naturalmente, lo stesso sistema risulta caratterizzato da competenze principalmente legate allo sviluppo tecnologico, con attività di studio, ricerca e sperimentazione e allo svolgimento di attività tecniche come misure e monitoraggi (Figura 4).

Figura 4. Classificazione e caratterizzazione delle competenze in capo ad alcuni Dipartimenti UNIPG.



In termini di collaborazioni e sinergie, è interessante notare come queste risultino poste in essere sia tra soggetti interni all'Università che con soggetti esterni presenti sul territorio, con una numerosità paragonabile nei due casi. Testimonianza, questa, che l'Università di Perugia e le sue strutture rivestono un ruolo importante e riconosciuto all'interno del territorio regionale nel merito dei temi dell'EC. Le principali forme in cui sinergie e collaborazioni si concretizzano sono rappresentate dallo svolgimento di attività di ricerca condivise e dalla partecipazione congiunta a progetti di ricerca, con un ruolo comunque importante dello svolgimento di attività/consulenze tecniche e del trasferimento/scambio di competenze (Figura 5).

Figura 5. Caratterizzazione di sinergie e collaborazioni Dipartimenti UNIPG consultati



Per quanto riguarda invece fattori di successo e possibilità di miglioramento delle sinergie e delle collaborazioni, sono di seguito riportati i principali aspetti chiave che sono emersi analizzando le risposte fornite dai soggetti:

- stimolare e facilitare progetti di ricerca condivisi con altri enti e aziende, anche attraverso un coordinamento a livello regionale per l'individuazione dei bandi;
- creare una struttura di aggregazione/coordinamento come, ad esempio, un polo;
- creazione/potenziamento di un ufficio dedicato, che raccolga le esigenze delle imprese e che crei o attivi la collaborazione tra le diverse strutture;
- creare riferimenti territoriali, oltre a quelli universitari, che possano fare da collettore delle esigenze del territorio e che possano coinvolgere poi tutti i diversi attori;
- facilitare le collaborazioni grazie a strumenti o enti di raccordo che realizzino un matching tra competenze universitarie e esigenze del mondo produttivo.

Seppur formulata con sfumature diverse nella compilazione dei questionari, sembra essere indicata in maniera chiara l'importanza strategica di una struttura di riferimento in grado di individuare e raccogliere le reali esigenze dei diversi portatori di interesse (con particolare riferimento alle imprese),

nonché di aggregare e coordinare le competenze in tema di EC, sia a livello di strutture esistenti che a livello territoriale.

5. Discussione

Nonostante i risultati presentati, come già accennato, sono da intendersi come preliminari ed allo stato attuale non esaustivi ai fini di una caratterizzazione di dettaglio della totalità delle competenze presenti sul territorio regionale, quanto emerso dalle attività svolte ha consentito di validare l'efficacia dell'approccio metodologico utilizzato. Tale approccio è quindi da ritenersi replicabile per una mappatura armonizzata delle competenze sull'EC a livello regionale, finalizzata alla definizione di un modello e alla creazione di un sistema delle competenze che possa dare supporto concreto al territorio e al suo sistema economico nella transizione verso l'EC.

La prima fase di "ricerca sperimentale" per l'identificazione delle competenze a partire dalla "osservazione" (la fase "desk" di mappatura ha previsto ricerca web opportunamente strutturata con consultazione metodologica di siti e documenti pubblici), è stata seguita da una fase di approfondimento e "validazione" (consistente nella consultazione dei soggetti competenti tramite specifico questionario), che ha consentito di ottenere informazioni di maggiore dettaglio e rilevare aspetti significativi legati all'insieme delle competenze sul territorio regionale. Oltre ad ottenere informazioni complete sulle competenze specifiche delle varie strutture, sono emersi gli aspetti caratterizzanti la loro presenza territoriale e le sinergie e collaborazioni esistenti e, inoltre, gli aspetti chiave di miglioramento.

A tale riguardo, è emersa in maniera evidente l'indicazione dell'importanza strategica legata alla presenza di un soggetto di riferimento che possa svolgere funzioni di raccordo e coordinamento al fine di valorizzare le competenze esistenti in tema di EC, facilitando e stimolando le collaborazioni, nell'ambito di un "insieme" in grado di riconoscere e rispondere concretamente alle esigenze del territorio e dei diversi portatori di interesse.

Quello che sembrerebbe essere identificato come il modello più adatto per un sistema delle competenze, è dunque, una "struttura" regionale per l'EC, che dovrebbe costituire un unico punto di riferimento permanente e competente sui temi prioritari di interesse per gli attori del territorio. Tale evidenza, tra l'altro, risulta essere in linea con quanto già sottolineato nel Rapporto sull'Economia Circolare in Italia [9] e nelle conclusioni della seconda conferenza annuale della piattaforma degli stakeholder ICESP [22]. In entrambi i documenti, infatti, l'istituzione di una specifica Agenzia nazionale, che utilizzi servizi e competenze già esistenti, è identificata come una delle proposte chiave per la transizione verso l'EC. A livello regionale, pertanto, la realizzazione di una "struttura" di riferimento per l'EC risulterebbe particolarmente strategica per lo svolgimento di attività sul territorio in raccordo con la suddetta Agenzia nazionale.

Ovviamente, una "sperimentazione" dell'approccio metodologico utilizzato, ovvero una replica armonizzata della mappatura in altri contesti regionali allo scopo di individuare i soggetti competenti, nonché eventuali ulteriori modelli di sistemi delle competenze adeguati a ciascun diverso contesto, è ritenuto un opportuno sviluppo futuro del presente lavoro. Allo stesso modo, un ulteriore importante sviluppo futuro delle attività svolte è costituito dalla sperimentazione vera e propria in Umbria del

modello di sistema delle competenze identificato, ovvero dalla realizzazione vera e propria della “struttura” regionale di coordinamento (ad esempio, attraverso, uno specifico progetto pilota).

6. Conclusioni

Il territorio umbro, a seguito di una prima analisi del contesto regionale, risulta ben rappresentativo della situazione caratteristica del nostro Paese in merito ai temi dell’EC, contraddistinta da alcune principali criticità che riguardano aspetti normativi e burocratici, difficoltà regolamentari o tecniche, carenza di esperienze di riferimento e di un sistema multidisciplinare delle competenze.

Nell’ambito di un quadro strategico di attività congiunte, attraverso uno specifico accordo di collaborazione, ENEA e SVILUPPUMBRIA hanno avviato un percorso finalizzato all’individuazione delle competenze sull’EC presenti in Umbria ed alla definizione di un modello per poterle mettere a sistema.

Le attività descritte nel presente articolo sono relative ad una prima fase di mappatura, condotta focalizzando l’attenzione su Enti pubblici, Università e altri Centri di Ricerca, al fine di individuare soggetti istituzionali e competenze tecniche e tecnologiche presenti sul territorio regionale.

Le attività si sono articolate in due fasi consecutive. La fase “desk” è stata svolta attraverso una ricerca web opportunamente strutturata, che ha incluso la consultazione metodologica di siti e documenti pubblici e ha consentito di costruire una prima versione del database delle competenze, individuando un totale di 40 soggetti facenti capo a 10 diversi Enti. Le strutture numericamente maggiori sono risultate quelle appartenenti all’Università e ad altri Centri di Ricerca (Sezioni, Aree Tematiche e Gruppi di Ricerca afferenti ai diversi Dipartimenti) e, in accordo con tale risultato, le key area dell’economia circolare per cui è stato individuato il maggior numero di competenze in questa fase sono state “Produzione” e “Innovazione”.

La successiva fase di consultazione dei soggetti competenti, condotta attraverso uno specifico questionario e i cui risultati si riferiscono esclusivamente alle strutture afferenti a 3 Dipartimenti dell’Università degli Studi di Perugia, ha sostanzialmente confermato tale classificazione delle competenze, evidenziando al contempo una caratterizzazione delle stesse principalmente legata allo sviluppo tecnologico (con attività di studio, ricerca e sperimentazione) e allo svolgimento di attività tecniche (come misure e monitoraggi). Tale fase ha inoltre evidenziato l’esistenza di collaborazioni e sinergie sia tra soggetti interni all’Università che con soggetti esterni presenti sul territorio. Le principali forme in cui sinergie e collaborazioni risultano concretizzarsi sono rappresentate dallo svolgimento di attività di ricerca condivise e dalla partecipazione congiunta a progetti di ricerca, con un ruolo comunque importante dello svolgimento di attività/consulenze tecniche e del trasferimento/scambio di competenze. Un aspetto significativo emerso dalla consultazione è l’importanza strategica di una struttura di riferimento capace di individuare e raccogliere le reali esigenze dei vari attori (con particolare riferimento alle imprese) e, allo stesso tempo, di svolgere un ruolo di aggregazione e coordinamento delle competenze in tema di EC.

Il modello identificato come più idoneo per un sistema regionale delle competenze, sembrerebbe quindi essere una “struttura” di raccordo e coordinamento per l’EC, che costituisca un unico punto di riferimento permanente e competente sui temi prioritari di interesse per gli attori del territorio,

relazionandosi strategicamente con le sovrastrutture nazionali. In altri contesti, infatti, l'istituzione di una Agenzia nazionale per l'EC è stata identificata come una azione chiave per la transizione.

L'utilizzo armonizzato della metodologia qui presentata in altri contesti regionali, ai fini della mappatura dei soggetti competenti e dell'individuazione di modelli di sistemi delle competenze adeguati a ciascun diverso contesto, così come la sperimentazione vera e propria (attraverso, ad esempio, un progetto pilota) della "struttura" regionale di coordinamento in Umbria, rappresentano sviluppi futuri particolarmente strategici del lavoro presentato.

Riferimenti bibliografici

- [1]. COM/2015/0614 final, "Closing the loop - An EU action plan for the Circular Economy".
- [2]. COM/2019/640 final, "The European Green Deal".
- [3]. <https://ec.europa.eu/info/law/better-regulation/have-your-say/initiatives/12095-A-new-Circular-Economy-Action-Plan>.
- [4]. COM/2020/98 final, "A new Circular Economy Action Plan For a cleaner and more competitive Europe"
- [5]. <http://consultazione-economiacircolare.minambiente.it/il-documento>
- [6]. Barberio, G.; Cutaia, L.; Carfi, F. ICESP, la piattaforma italiana degli attori dell'economia circolare. In *Energia, Ambiente e Innovazione - Rivoluzione Economia Circolare*, n. 3, 2019. DOI 10.12910/EAI2019-028
- [7]. <http://cicerone-h2020.eu/>
- [8]. De Carolis, R.; Scrucca, F.; Reale, P.; Brunori, C. Le strategie regionali per l'economia circolare. In *Energia, Ambiente e Innovazione - Rivoluzione Economia Circolare*, n. 3, 2019. DOI 10.12910/EAI2019-028
- [9]. CIRCULAR ECONOMY NETWORK, 2020. Rapporto sull'Economia Circolare in Italia – 2020.
- [10]. Eurobarometer surveys on public attitudes to the environment.
- [11]. CIRCULAR ECONOMY NETWORK, 2018. Potenzialità e ostacoli per l'economia circolare in Italia.
- [12]. Flash Eurobarometer 456 - SMEs, resource efficiency and green markets; 2018.
- [13]. <https://www.symbola.net/approfondimento/tutti-i-dati-del-decimo-rapporto-greenitaly/>
- [14]. ISTAT, 2018. Rapporto sulla competitività dei settori produttivi – Edizione 2018.
- [15]. Regione Umbria, 2018. La valutazione del posizionamento del sistema produttivo regionale, POR FESR 2014-2020, Obiettivo tematico 1 - Ricerca e sviluppo tecnologico, Obiettivo tematico 3 - Competitività delle PMI.
- [16]. ISPRA, 2018. Rapporto rifiuti speciali – Edizione 2018.
- [17]. <https://www.ecocamere.it/dettaglio/notizia/339>
- [18]. ENEA – SVILUPPUMBRIA - Manuale Operativo per la produzione di sostanze nutraceutiche da scarti agroindustriali.
- [19]. ENEA – SVILUPPUMBRIA - Manuale Operativo: Possibili scenari di riutilizzo dei fanghi di depurazione della MTU.
- [20]. ENEA – SVILUPPUMBRIA - Manuale Operativo: Possibili scenari di riutilizzo delle polveri derivanti dalla produzione di anelli in carbone.

[21]. <https://circulareconomy.europa.eu/platform/en/good-practices>

[22]. <https://www.icesp.it/>

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Biofabrication strategies for transforming food-industry waste into added-value tissue engineering products

C. De Maria*, A. Lapomarda, A. De Acutis, I. Chiesa, G. M. Fortunato, F. Biagini, A.F. Bonatti, F. Montemurro, G. Vozzi.

¹ University of Pisa, Lungarno Pacinotti 43, Pisa, Italy

* Author to whom correspondence should be addressed. E-Mail: carmelo.demaria@unipi.it

Abstract: Green and non-toxic biopolymers obtained from food-industry byproducts and processable through Biofabrication technologies are emerging as novel candidate materials to produce scaffolds for tissue engineering. The use of these natural materials, which often have interesting biological properties, presents two additional advantages: i) economic sustainability, giving the creation of added-value products from waste material; ii) environmental sustainability, because their usual disposal, often through burning or landfilling, may cause pollution or gas releases. However, often these biopolymers present poor technological properties, such as brittleness, or an inadequate rheological behavior, that limits their processing with standard fabrication processes. The present work illustrates how abundant but underused biopolymers, such as keratins extracted from chicken feather and pectins extracted from fruit pomace wastes, can be turned into promising scaffolds, thanks to the use of innovative Biofabrication strategies and γ -glycidyloxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) as appropriate crosslinker.

Keywords: keratins, pectins, biofabrication, scaffolds, sustainable biomaterials.

1. Introduction

Reproducing the architectural complexity and the dynamic functionalities of living tissues and organs through functional bioengineered constructs is one of the main challenges of Tissue Engineering (TE) and Regenerative Medicine. In the classic approach, living cells are seeded onto scaffolds, which should provide a structural support as well as biochemical signals to cells in all the stages of tissue regeneration *in vitro* and *in vivo*. In particular, a scaffold should be biocompatible, bioactive,

biodegradable with adequate kinetics to be replaced by native tissues extracellular matrix, and has to be three-dimensional (3D). Furthermore, it should show interconnected micro- and macroporosity to promote cell colonization and diffusion of nutrients, and vascularization in the initial and last stages of the tissue regeneration, respectively [1–3]. The selection of the proper biomaterials [3, 4] and automated biofabrication technologies (with high reproducibility and resolution) [5–7] is crucial to obtain scaffolds with the aforementioned features.

In line with the strong drive towards materials from a sustainable source to implement the principles of the “circular and zero waste economy” for an economic and environmental sustainability, several investigations have been applied also in TE for the valorization of waste materials from food industry. From this raw source it is possible to extract added-value biomaterials that meet the requirements for fabricating TE scaffolds [8]. For example, hydroxyapatite derived from eggshells [8], [9], sericin extracted from silk byproducts of textile industry [10], and chitin obtained from shrimp shells [11] show properties suitable to be used as bioactive components or structural biopolymers for engineering tissues as an alternative to the conventional synthetic or natural materials [8]. Among these, pectins extracted from fruit pomace wastes [12] and keratins derived from poultry feathers wastes are gaining a great deal of attention [13] especially due their natural biocompatibility and profusion. However, their difficult processability due to their poor solubility, rheological features and mechanical properties has been found to be the greatest obstacles for their practical uses for TE purposes.

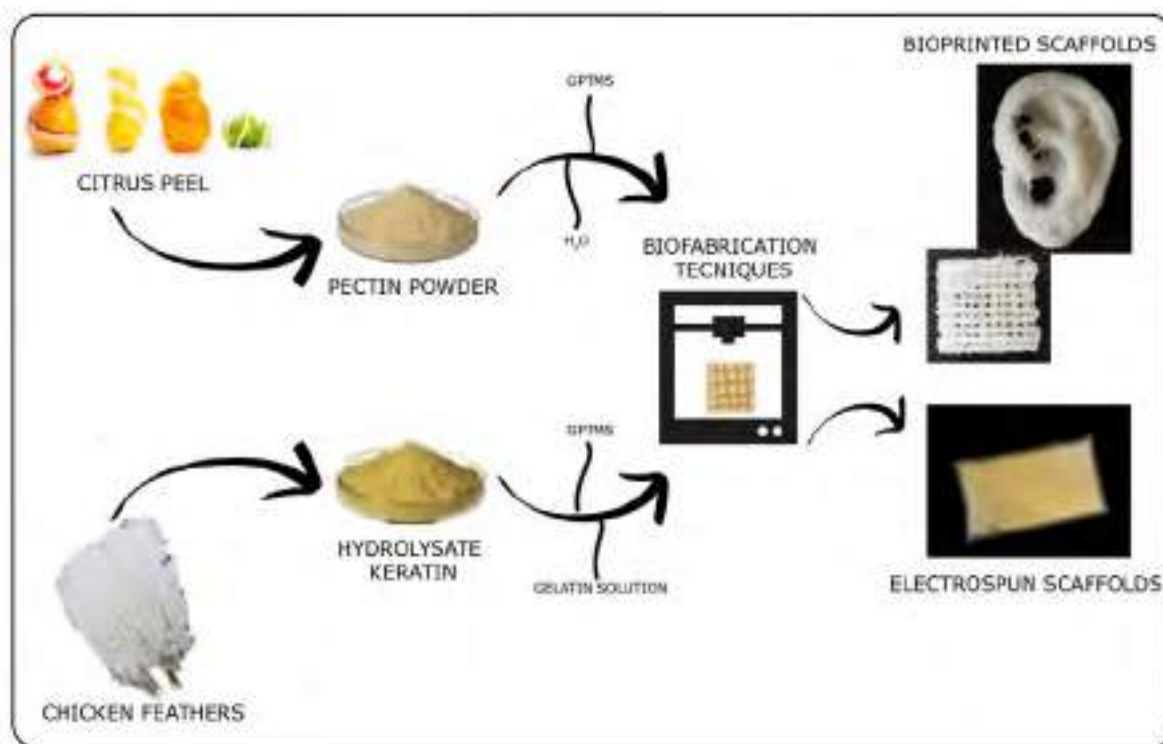
The present work aims at providing a new perspective for processing these two sustainable biopolymers as novel sustainable bioink with innovative Biofabrication technologies and using γ -glycidyloxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) as appropriate crosslinker (Figure 1).

Specifically, pectins, derived from citrus peels, were added with GPTMS, improving their printability due to an increase of viscosity and yield stress. 3D woodpile and complex anatomical shaped scaffolds with interconnected micro- and macro-pores were therefore printed without the use of any additional support material, paving the way for patient-specific implants [14].

Waste-derived keratin hydrolysate was blended with gelatin and crosslinked with GPTMS to formulate a novel bioink processable via electrospinning for the fabrication of nanofibrous scaffolds with tunable mechanical or topological properties for soft tissue regeneration [15].

These already consolidated results [14, 15], read with the lenses of economic and environmental sustainability, are the proof of the great potential of novel waste-derived biopolymers, when combined with advanced Biofabrication strategies.

Figure 1 Pectins from citrus peel and keratins from chicken feathers were transformed, through 3D extrusion-based bioprinting and electrospinning respectively, into functional scaffolds for TE applications.



2. Trasforming sustainable pectins into bioprinted scaffolds

The term *Pectins* is referred to a class of a complex mixture of polysaccharides which are a multifunctional component of plant cell walls [12, 16]. Due to their noticeable gelling properties, pectins have been widely used in the food and beverage industry as thickening and gelling agent. Despite their ubiquity, the amount of sources used to extract pectins for commercial manufacture is limited. Currently, in fact, commercial pectins are principally obtained from citrus peel (20-30 % pectin content) and apple pomace (containing 10-15% of pectin), both byproduct of food processing industry [12, 16].

Pectins are mainly composed by D-galacturonic acid (GalA) residues, joined in chains through α (1,4) glycosidic linkage. Other neutral sugars, such as arabinose, galactose and rhamnose, are also present in a lower amount [12, 16]. Depending on their Degree of Esterification (DE) (namely the ratio of esterified GalA groups to total GalA groups), pectins are classified in Low Methoxyl (LM) and High Methoxyl (HM) if their DE is lower or higher than 42.9%, respectively [16]. LM and HM pectins are characterized by different physical properties. These two groups of pectins, in fact, become a gel if exposed to different conditions (e.g. pH) and by different mechanism [12]. As for other natural polymers (e.g. gelatin [17], chitosan[18]), pectin chemical composition is strongly affected by the source and the conditions of the extraction process (e.g. pH, temperature). Pectins, derived from different sources and under diverse conditions, show different molecular weight and DE, which result in pectins with different gelling and mechanical properties [19].

Pectins present promising properties that make them a valid alternative to the biomaterials commonly used in TE purposes. Pectins, in fact, are biocompatible, biodegradable and non-toxic. They are soluble in green solvents (e.g. water) and, like chitosan, they gel if exposed to a certain amount of divalent cations (e.g. Ca^{2+}) [12], [16], [19]. They are easy to functionalize with other biomaterials and bioactive particles. This allows to tune and improve pectin performances depending on the desired biomedical application. Finally, pectins are inexpensive and widely available biomaterials. It has been estimated, in fact, that the annual production of citrus is globally about 124 million tonnes and only the 22% of this amount is processed. Therefore, annually almost 900 thousand tonnes of pectin could be extracted and ready to be used for several biomedical applications [14]. Thus, pectins represent a novel class of green, readily available and low-cost biopolymers. Their application in the biomedical field may have a strong impact on reducing the costs related to the research, which may in turn result in a faster and extensive application of pectin-based approaches in the clinical trials.

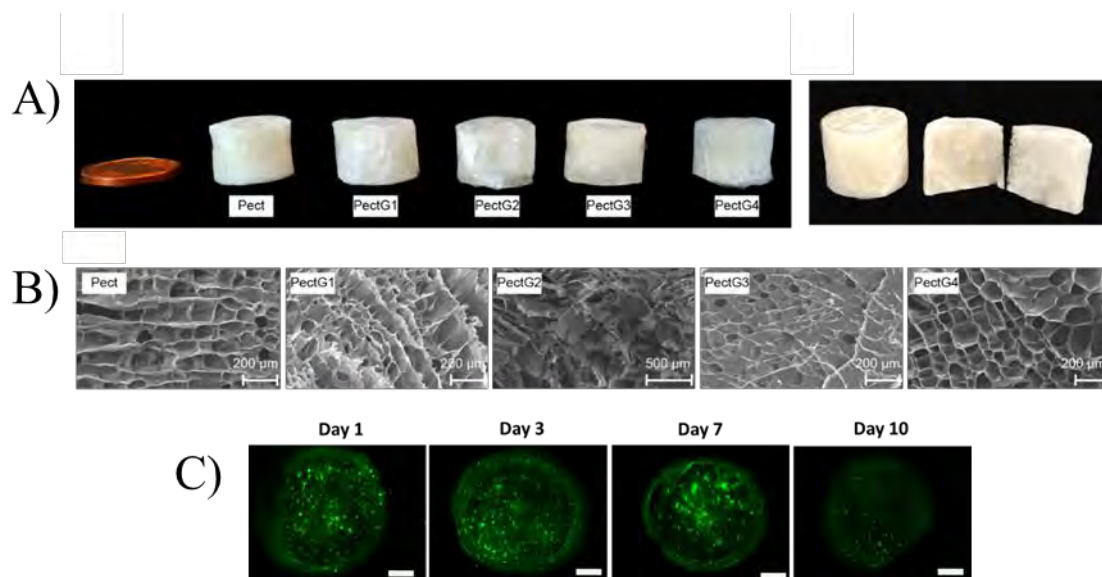
Pectins have been employed in the pharmaceutical industry, health promotion and treatment [12]; pectin-based biomaterials have been used for different biomedical purposes, such as targeted drug delivery [20] and TE (e.g., skin [21], bone [22] and cartilage [23]).

Despite the many advantages of using pectins, they do not promote cell adhesion. Different approaches have been applied to improve pectin bioactivity (e.g. grafting peptides sequences, such as arginine-glycine-aspartic acid (RGD) [24]). Moreover, pectin-based slurries are characterized by poor rheological properties (e.g. viscosity, yield stress) that limit their use as bioink in the most innovative Biofabrication technologies suitable to produce 3D and complex shaped scaffolds. An ideal bioink should be characterized by a shear thinning behavior with adequate values of viscosity and yield stress [7, 25, 26]. This allows to fabricate scaffolds with high shape fidelity due to the ability of material to retain the shape once extruded without flowing on the printing plate and without the use of any additional support material. Only in the last three years, a few strategies have been proposed to overcome these limitations [27–31]. The solutions provided in literature to improve the rheological performances of pectin are mainly based on i) mixing pectin with other polymers; ii) inducing a pre-crosslinking in the pectin-based bioink to promote an increase of viscosity and yield stress. For example, Stealey et al. [28] mixed LM-pectin with Pluronic F-127 which basically worked as shape stabilizer of the scaffold once extruded. All these approaches, however, require post-printing treatments that can negatively affect the resolution and therefore the reproducibility and the dimensional accuracy of the 3D printed scaffolds.

To improve the printing performances of pectins, we built up a new and one pot-method based on the biocompatible and biodegradable GPTMS as a pectin cross-linking agent for the first time [14]. Homogenous water-based slurries of low methoxyl pectin (4% w/v; Herbstreit & Fox Neuenbürg) were initially prepared at 70°C for 1h. Subsequently, different volumes of GPTMS (Alfa Aesar, 0, 100, 230, 460 and 920 $\mu\text{L/g}$ pectin and thereafter called Pect, PectG1, PectG2, PectG3 and PectG4, respectively) were added. Freeze-dried cylindrical sponges (13 mm diameter $\times$ 10 mm height) were initially produced to investigate how GPTMS affects physical properties (in terms of porosity, pore size, water uptake, and compressive modulus) of the pectin sponges. Pectin-GPTMS sponges with an interconnected network of micropores were obtained (Figure 1.A-B) with this method. The porosity of

the sponges (determined gravimetrically) decreased with increasing in GPTMS content (Pearson coefficient $R = -0.98$), showing high values of porosity (ranging from 75% to 90%) suitable for TE applications [32]. The pore size was not affected by the GPTMS content. An average pore size of 85 μm with a range of 50–140 and 20–200 μm were obtained for Pect and the PectG sponges, respectively. The capability of pectin-GPTMS sponges to absorb water and swell was investigated gravimetrically in ultrapure water at 37 °C. All the sponges showed a similar water-uptake (WU) trend reaching a plateau value after 24 h. At this time point, WU was lower for higher values of GPTMS ($\text{WU}_{\text{PectG1}} = 1550 \pm 24\%$, $\text{WU}_{\text{PectG4}} = 699 \pm 50\%$, $R = -0.98$). The compressive modulus of wet sponges (C), determined through uniaxial compressive test, linearly increased with GPTMS content ($\text{C}_{\text{PectG1}} = 67 \pm 33 \text{ kPa}$, $\text{C}_{\text{PectG4}} = 288 \pm 78 \text{ kPa}$, $R = 0.99$). The higher GPTMS crosslinking density, due to a higher amount of GPTMS, in fact, makes the material stiffer [33] with a lower capability of absorbing water [34]. All these results are in line with previous GPTMS-based works [33, 35]. Preliminary cell experiments showed that GPTMS did not negatively affect the cytocompatibility of pectin. At all time points (24 h, 72 h, 7 days, and 10 days), human mesenchymal stem cells were alive and homogeneously distributed on all PectG sponges (Figure 1.C).

Figure 2 (A) Images of Pect and PectG sponges after freeze-drying. (B) SEM images of the cross-section of Pect and PectG sponges. (C) Representative maximum projection images of a live assay at different time points of PectG4 sponges (scale bar, 1 mm). Reprinted (adapted) with permission from [14]. Copyright (2020) American Chemical Society.



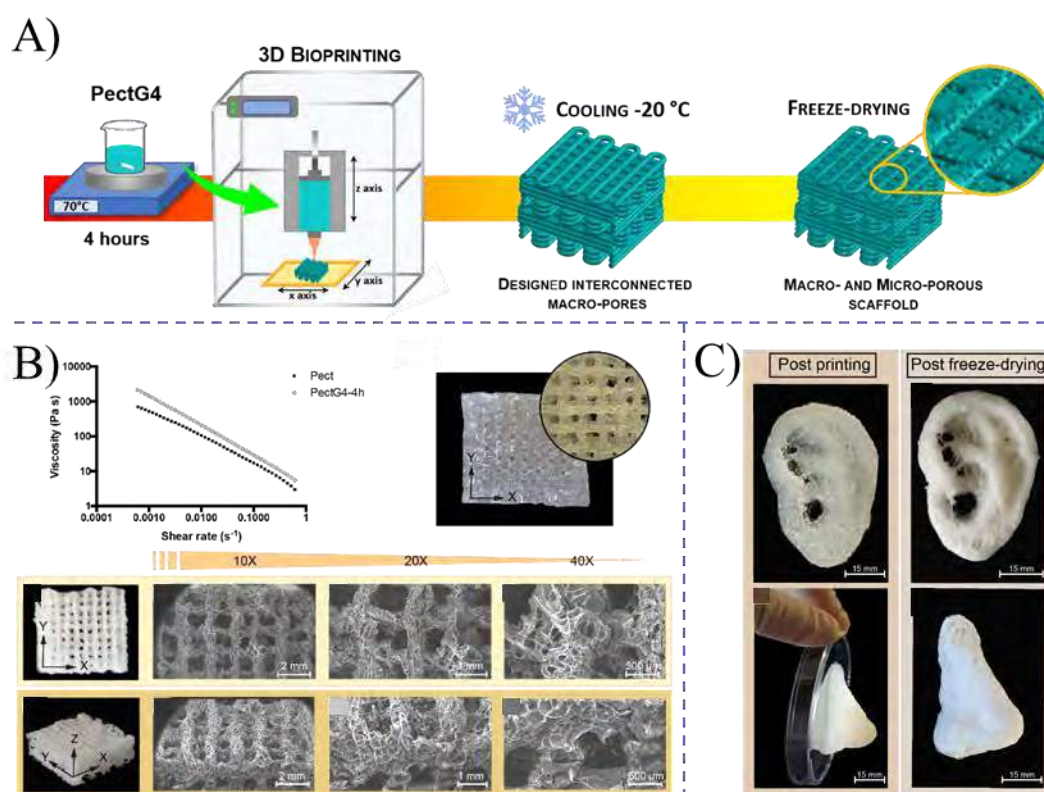
Due to the highest GPTMS content, PectG4 was selected to investigate the effects of GPTMS on pectin printability. PectG4 mixture was further stirred at 70 °C until a visible increase of viscosity was observed (typically after 4h), which is useful for the printing process [25]. The increase of viscosity was also confirmed by rheological experiments. Pre-crosslinking pectin with GPTMS induced a 40-fold increase in viscosity (Figure 1.B) and the rise of the yield stress from 0.5 to 3 kPa. Thus, the introduction of GPTMS makes pectin a promising bioink for 3D extrusion-based bioprinting as the lower viscosity at

higher shear rates allows an easily extrusion through the printer nozzle, and the higher yield stress in the absence of shear enables PectG4 to retain its shape without collapsing after extrusion. Mesoporous wood-pile 3D scaffolds ($17\text{ mm} \times 17\text{ mm} \times 5.2\text{ mm}$, with a total of 13 layers) were successfully bioprinted with a piston-driven extruder 3D bioprinter developed in our lab [36] using PectG4 as bioink (Figure 3.A-B). A conical tapered plastic tip (22 G), a printing speed of 13 mm/s , and an extrusion rate of 18 mL/h were used. Once printed, the scaffolds were freeze dried. This approach allowed to obtain mesoporous woodpile structures with interconnected micropores of $130 \pm 40\text{ }\mu\text{m}$ and $150 \pm 70\text{ }\mu\text{m}$ on the xy and yz planes, and macropores of 1100 ± 200 and $1000 \pm 200\text{ }\mu\text{m}$ in the xy and yz planes (Figure 3.B). Moreover, 3D bioprinted models of human ear and nose were also successfully produced with this new approach (Figure 3.C).

Globally, all these results showed the great potentiality of pectin-based biomaterial to be used as bioink for the biofabrication of low-cost and sustainable patient-specific scaffolds mimicking different tissues.

Figure 3 (A) Workflow of the biofabrication of PectG4 woodpile scaffolds, (B) Viscosity vs shear rate of Pect and PectG4; PectG4 woodpile scaffold with a focus of the core part after bioprinting; images of PectG4 woodpile scaffolds after freeze-drying and SEM images of woodpile scaffolds in top and lateral views. (C) 3D printed anatomical macro- and microporous structures: images of the ear and nose immediately after bioprinting (left), images of the ear and nose after freeze-drying (right).

Reprinted (adapted) with permission from [14]. Copyright (2020) American Chemical Society.



3. Transforming sustainable keratins into electrospun nanofibrous TE scaffolds

The term *keratins* is referred to a class of fibrous, durable and structural and proteins which constitute the bulk of cytoplasmic epithelia and epidermal appendageal structures such as wool, feather and hair in higher vertebrates. They mainly occur in two different structural forms, the α and β -keratins. The α -keratins, containing α -helix, are mainly found in the soft tissues such as sheep wool and hair. They have a high cysteine content but a low hydroxyproline and proline amino acids content. The β -keratins, containing β -sheet, are common in hard tissue protein of bird feathers, fish scales, and nails and others. These keratins instead are high in alanine and glycine content, but poor in cysteine, hydroxyproline and proline. From a chemical point of view both of them are high in sulfur content (3-4% wt), highly stable and insoluble in most of organic solvents [37, 38].

At present, keratin-based wastes are constantly increasing that their disposal is becoming a non-trivial issue both from an environmental and economic point of view. With developing industrialization, millions of tons of biomass containing keratins are intensively produced mostly by food industries (especially the meat market) and textiles company [39]. For instance, about one million tons of wool and five million tons of feathers are produced every year worldwide as waste stream [39, 40]. However, the disposal of this huge amount of keratins-based wastes is actually quite challenging for three main reasons: they cannot be used for fuel due to their pollutant power (because of their high sulfur content) and their low-flammability property, they have a very low degradation time (because the extensive keratins cross-linking by sulfur bonds), and besides, they're so abundant that it would take a huge and expensive numbers of landfill sites to bury them. Therefore, this large accumulation of biomass containing keratins in the ecosystem represents a potential threat at a global level for the landscape degradation and for the water and air pollution [38, 39].

Based on these considerations, a large interest raised in facing this problem by valorizing these wastes into valuable and renewable resources for the extraction of sustainable keratins to be used in various areas as green and inexpensive biomaterial characterized by a good intrinsic biodegradability and biocompatibility [41].

Until now, several extraction procedures have been developed for recovering and purifying keratins from industrial waste materials in a cost-effective manner and transforming them into a value-added and green biomaterial. These extraction procedures are mainly based on denaturation procedures which exploit enzymes or chemical agents (e.g. buffer denaturing solutions and surfactants) to break the disulfide covalent bonds thus producing hydrolysate keratins with a low solubility in water. According to the reactions they use to break the bonds of interest chemical-based procedure are further classified in reductive, oxidative, or sulphites mediated extraction procedures [38]. Only the enzymatic denaturation allows to control and obtain subunits of desired molecular weight [42].

Hydrolysate keratins have been found extensive applications for the purpose of textile, of packaging, agricultural, cosmetics and for many other purposes especially in the biotechnological and biomedical field [39, 41, 43]. Particularly, in the biomedical field, hydrolysate keratins from wastes have emerged as promising candidate in TE for the Biofabrication of scaffolds with a natural capacity to promote cellular infiltration, attachment and proliferation. In fact, besides proving a good biocompatibility and biodegradability properties in vitro and in vivo, keratins and its hydrolysates have been shown to

possess a natural ability to self-assemble and polymerize into porous, and fibrous scaffolds or to form hydrogels if properly crosslinked. Moreover, keratins and its hydrolysates have been shown to have tripeptide sequences, such as leucine-aspartic acid-valine (LDV), arginine-glycine-aspartic acid (RGD) and glutamic acid-aspartic acid-serine (EDS), that can bind cell surface ligands thus promoting cell-cell and cell-scaffold interactions as the extracellular matrix does in native tissues. Furthermore, waste-derived hydrolysate keratin have been shown to contain cysteine residuals that offer the possibility to bond bioactive substances [15, 41].

However, the major drawback for practical uses of hydrolysate keratins in TE are their weak mechanical properties, particularly their brittleness; thus they have been commonly processed by blending with other synthetic or natural polymers such as PEO (polyethylene oxide), chitosan, collagen, gelatin or silk fibroin [15, 41].

Until now, a growing body of literature revealed that several attempts have been made to process blended hydrolysate keratin using conventional fabrication techniques to produce scaffolds in form of films, sponges or hydrogels [41, 44]. Nevertheless, the Biofabrication field is making remarkable progress thus demanding new natural-based bioinks with the proper requirements to be easily processed with the Biofabrication strategies for manufacturing engineered scaffolds with advanced structural and topological properties.

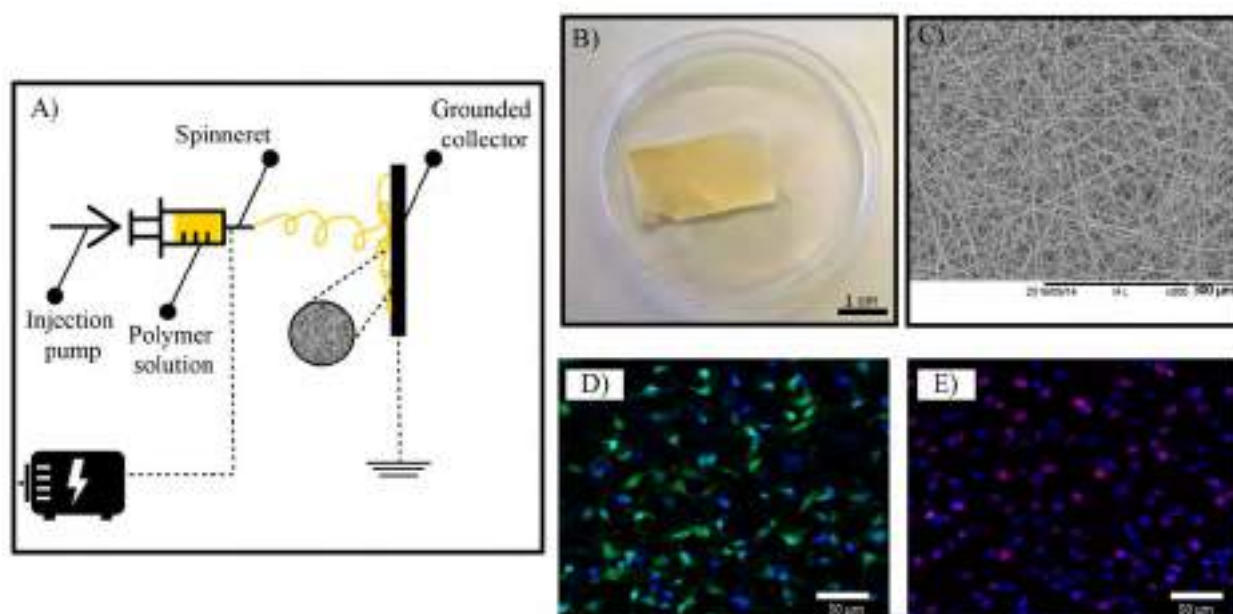
As recently described in [15], to address this growing need we formulated novel bioink solutions by simply blending a sustainable hydrolysate keratin and a commercial gelatin (Type A, Sigma Aldrich) to manufacture TE nanofibrous scaffolds via electrospinning, a technique based on a high voltage (usually in the range of 10-50 kV) to draw an electrically jet of polymer from a metallic needle of a spinneret toward a grounded collection plate (Figure 4.A). In this specific case, an hydrolysate keratin solution with a concentration of 35° Brix and an amino acid content of 1% obtained from chicken feathers by alkaline hydrolysis was used for the bioinks formulation. The bioinks were prepared by combining the hydrolysate keratin with a 10% w/v gelatin solution in 50% w/v (in deionized water) 2,2,2-Trifluoroethanol (TFE) (Sigma Aldrich) in order to obtain mixtures with different keratin/gelatin weight ratios (i.e. 1:1, 1:2, 2:1). GPTMS was added to bioinks as chemical crosslinking agent in a ratio of 6% v/v with respect to their final volume. All these bioinks were electrospun at a constant 20 cm distance between spinneret and collector, and by varying the applied potential (30 kV, 40 kV), the flow rate (1 ml/h, 3 ml/h), and the electrospinning process duration (0.5 h, 1 h, 2 h), in order to investigate how these working parameters affect the topological (i.e. fibers diameter) and the mechanical properties (i.e. elastic modulus, failure stress, failure strain and toughness) of the nanofibrous structures, being prerequisites for successful scaffolds in TE applications.

The study revealed that, starting from a single bioink, TE scaffolds can be fabricated with controlled mechanical and topological properties for an intended TE application simply by tuning some of the working parameters. As a demonstrating example, an image of an electrospun structure and of its topology is shown in Figure 4.B-C

Particularly, in all the scaffolds the elastic modulus ranged from 30 to 70 MPa. The applied voltage and gelatin content showed respectively a direct and an inverse proportionality with the failure stress and the failure strain, thus allowing for the fabrication of scaffolds with a controllable brittleness and

toughness. Furthermore, both an increase of electrospinning process duration and of the flow resulted into a proportional increase of the elastic modulus and a proportional decreasing of the failure strain, thus allowing for the fabrication of scaffolds with a tunable compliance and toughness. Instead, from a topological point of view, scaffolds fibers dimension showed a proportional decrease in diameter with an increase of the applied voltage (from $1.73 \pm 0.35 \mu\text{m}$ at 30 kV to $1.01 \pm 0.32 \mu\text{m}$ at 50 kV) allowing for the control of the porosity of the electrospun structures. Globally all these results suggested that the fabricated scaffolds showed mechanical and topological properties comparable to extracellular matrix of soft tissues, thus making them particularly suitable as substrate for bio-skin (to be used also as an in vitro model for pharmaceutical testing), or for helping skin regeneration after injuries. Biological tests of the efficacy of the biofabricated scaffolds in sustaining cell vitality and proliferation of human epithelial, rat neuronal and human primary skin fibroblast cells, confirmed their potential to be used for TE purposes (Figure 4.D-E).

Figure 4. (A) Schematics of the electrospinning technique, (B) Representative image of an electrospun keratin-based nanofibrous scaffold; (C) representative SEM picture of an electrospun scaffold evidencing its topological features; (D), (E) representative images of the vitality and biocompatibility of rat neuronal RT4-P6D2T cells after 4 day of culture on an electrospun keratin based scaffold. Reproduced with permission [15].



4. Conclusions

Nowadays the concept of “circular economy” is emerging in tandem with the necessity to discover new strategies for reconvertng wastes biomass into value-added biomaterials with the attempt of reducing the economic and environmental burden related to their disposal.

Thus, herein we presented proof-of-concept studies to demonstrate how both the citrus peel-based

and poultry feather-based wastes can be valuable substrates for the extraction respectively of pectins and keratins for TE purposes.

Particularly, the presented results are the prove of the great potential of these waste derived biopolymers, when combined with the most advanced Biofabrication strategies for engineering scaffolds for hard and soft tissue regeneration.

The use of these unconventional and sustainable biomaterials in TE, beside saving the ecosystem from the effect of the growing amount of wastes, it will allow the boosting of TE technologies and of its products on a global scale due their competitive costs and natural abundance.

Acknowledgments

This work was supported by the KERAPACK project (MANUNET MNET 17/NMAT-0060), by the VISION project (PRIN2017 Number 2017FWC3WC_002), and by the Additive Manufacturing CrossLab of the Department of Information Engineering of the University of Pisa.

References

- [1] A. M. Ross, Z. Jiang, M. Bastmeyer, and J. Lahann, "Physical aspects of cell culture substrates: Topography, roughness, and elasticity," *Small*, vol. 8, no. 3, pp. 336–355, 2012, doi: 10.1002/sml.201100934.
- [2] G. C. Reilly and A. J. Engler, "Intrinsic extracellular matrix properties regulate stem cell differentiation," *J. Biomech.*, vol. 43, no. 1, pp. 55–62, 2010, doi: 10.1016/j.jbiomech.2009.09.009.
- [3] M. P. Lutolf and J. A. Hubbell, "Synthetic biomaterials as instructive extracellular microenvironments for morphogenesis in tissue engineering," *Nat. Biotechnol.*, vol. 23, no. 1, pp. 47–55, 2005, doi: 10.1038/nbt1055.
- [4] E. S. Place, N. D. Evans, and M. M. Stevens, "Complexity in biomaterials for tissue engineering," *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 6, pp. 457–470, 2009, doi: 10.1038/nmat2441.
- [5] J. Groll *et al.*, "Biofabrication: Reappraising the definition of an evolving field," *Biofabrication*, vol. 8, no. 1, 2016, doi: 10.1088/1758-5090/8/1/013001.
- [6] L. Moroni *et al.*, "Biofabrication: A Guide to Technology and Terminology," *Trends Biotechnol.*, vol. 36, no. 4, pp. 384–402, 2018, doi: 10.1016/j.tibtech.2017.10.015.
- [7] K. Hözl, S. Lin, L. Tytgat, S. Van Vlierberghe, L. Gu, and A. Ovsianikov, "Bioink properties before, during and after 3D bioprinting," *Biofabrication*, vol. 8, no. 3, 2016, doi: 10.1088/1758-5090/8/3/032002.
- [8] H. Jahangirian, E. G. Lemraski, R. Rafiee-Moghaddam, and T. J. Webster, "A review of using green chemistry methods for biomaterials in tissue engineering," *Int. J. Nanomedicine*, vol. 13, pp. 5953–5969, 2018, doi: 10.2147/IJN.S163399.
- [9] E. M. Rivera *et al.*, "Synthesis of hydroxyapatite from eggshells," *Mater. Lett.*, vol. 41, no. 3, pp. 128–134, 1999, doi: 10.1016/S0167-577X(99)00118-4.
- [10] Y. Q. Zhang, "Applications of natural silk protein sericin in biomaterials," *Biotechnol. Adv.*, vol. 20, no. 2, pp. 91–100, 2002, doi: 10.1016/S0734-9750(02)00003-4.

- [11] P. Kandra, M. M. Challa, and H. Kalangi Padma Jyothi, "Efficient use of shrimp waste: Present and future trends," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 93, no. 1, pp. 17–29, 2012, doi: 10.1007/s00253-011-3651-2.
- [12] D. Gałkowska *et al.*, "Chemistry of Pectin and Its Pharmaceutical Uses : A Review," *Silpakorn Univ. Open J. Syst.*, vol. 3, no. 4, pp. 206–228, 2003, doi: 10.5458/jag.54.211.
- [13] X. C. Yin, F. Y. Li, Y. F. He, Y. Wang, and R. M. Wang, "Study on effective extraction of chicken feather keratins and their films for controlling drug release," *Biomater. Sci.*, vol. 1, no. 5, pp. 528–536, 2013, doi: 10.1039/c3bm00158j.
- [14] A. Lapomarda *et al.*, "Pectin-GPTMS-Based Biomaterial: Toward a Sustainable Bioprinting of 3D scaffolds for Tissue Engineering Application," *Biomacromolecules*, vol. 21, no. 2, pp. 319–327, 2020, doi: 10.1021/acs.biomac.9b01332.
- [15] G. M. Fortunato *et al.*, "Electrospun structures made of a hydrolyzed keratin-based biomaterial for development of in vitro tissue models," *Front. Bioeng. Biotechnol.*, vol. 7, no. JUL, 2019, doi: 10.3389/fbioe.2019.00174.
- [16] A. Noreen *et al.*, "Pectins functionalized biomaterials; a new viable approach for biomedical applications: A review," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 101, pp. 254–272, 2017, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.03.029.
- [17] M. C. Gomez-Guillen, B. Gimenez, M. E. Lopez-Caballero, and M. P. Montero, "Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: A review," *Food Hydrocolloids*, vol. 25, no. 8. Elsevier, pp. 1813–1827, 01-Dec-2011, doi: 10.1016/j.foodhyd.2011.02.007.
- [18] I. Hamed, F. Özogul, and J. M. Regenstein, "Industrial applications of crustacean by-products (chitin, chitosan, and chitooligosaccharides): A review," *Trends in Food Science and Technology*, vol. 48. Elsevier Ltd, pp. 40–50, 01-Feb-2016, doi: 10.1016/j.tifs.2015.11.007.
- [19] F. Munarin, M. C. Tanzi, and P. Petrini, "Advances in biomedical applications of pectin gels," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 51, no. 4, pp. 681–689, 2012, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2012.07.002.
- [20] L. S. Liu, M. L. Fishman, J. Kost, and K. B. Hicks, "Pectin-based systems for colon-specific drug delivery via oral route," *Biomaterials*, vol. 24, no. 19, pp. 3333–3343, 2003, doi: 10.1016/S0142-9612(03)00213-8.
- [21] R. F. Pereira, C. C. Barrias, P. J. Bártolo, and P. L. Granja, "Cell-instructive pectin hydrogels crosslinked via thiol-norbornene photo-click chemistry for skin tissue engineering," *Acta Biomater.*, vol. 66, pp. 282–293, 2018, doi: 10.1016/j.actbio.2017.11.016.
- [22] F. Munarin *et al.*, "Pectin-based injectable biomaterials for bone tissue engineering," *Biomacromolecules*, vol. 12, no. 3, pp. 568–577, 2011, doi: 10.1021/bm101110x.
- [23] S. P. Mallick, B. N. Singh, A. Rastogi, and P. Srivastava, "Design and evaluation of chitosan/poly(L-lactide)/pectin based composite scaffolds for cartilage tissue regeneration," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 112, pp. 909–920, 2018, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.02.049.
- [24] S. C. Neves *et al.*, "Biofunctionalized pectin hydrogels as 3D cellular microenvironments," *J. Mater. Chem. B*, vol. 3, no. 10, pp. 2096–2108, 2015, doi: 10.1039/c4tb00885e.
- [25] N. Paxton, W. Smolan, T. Böck, F. Melchels, J. Groll, and T. Jungst, "Proposal to assess printability

- of bioinks for extrusion-based bioprinting and evaluation of rheological properties governing bioprintability,” *Biofabrication*, vol. 9, no. 4, 2017, doi: 10.1088/1758-5090/aa8dd8.
- [26] R. Levato, T. Jungst, R. G. Scheuring, T. Blunk, J. Groll, and J. Malda, “From Shape to Function: The Next Step in Bioprinting,” *Adv. Mater.*, vol. 1906423, 2020, doi: 10.1002/adma.201906423.
- [27] A. I. Cernencu *et al.*, “Bioinspired 3D printable pectin-nanocellulose ink formulations,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 220, no. January, pp. 12–21, 2019, doi: 10.1016/j.carbpol.2019.05.026.
- [28] S. Stealey *et al.*, “Stability improvement and characterization of bioprinted pectin-based scaffold,” *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 1, pp. 1–5, 2019, doi: 10.1177/2280800018807108.
- [29] J. Long, A. E. Etxeberria, A. V. Nand, C. R. Bunt, S. Ray, and A. Seyfoddin, “A 3D printed chitosan-pectin hydrogel wound dressing for lidocaine hydrochloride delivery,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 104, no. May, p. 109873, 2019, doi: 10.1016/j.msec.2019.109873.
- [30] E. G. Andriotis, G. K. Eleftheriadis, C. Karavasili, and D. G. Fatouros, “Development of bio-active patches based on Pectin for the treatment of Ulcers and wounds using 3D-bioprinting technology,” *Pharmaceutics*, vol. 12, no. 1, 2020, doi: 10.3390/pharmaceutics12010056.
- [31] D. L. Johnson *et al.*, “Design of pectin-based bioink containing bioactive agent-loaded microspheres for bioprinting,” *Biomed. Phys. Eng. Express*, vol. 5, no. 6, p. 067004, Nov. 2019, doi: 10.1088/2057-1976/AB4DBC.
- [32] Q. L. Loh and C. Choong, “Three-dimensional scaffolds for tissue engineering applications: Role of porosity and pore size,” *Tissue Eng. - Part B Rev.*, vol. 19, no. 6, pp. 485–502, 2013, doi: 10.1089/ten.teb.2012.0437.
- [33] A. C. Chao, “Preparation of porous chitosan/GPTMS hybrid membrane and its application in affinity sorption for tyrosinase purification with *Agaricus bisporus*,” *J. Memb. Sci.*, vol. 311, no. 1–2, pp. 306–318, 2008, doi: 10.1016/j.memsci.2007.12.032.
- [34] T. Canal and N. A. Peppast, “Correlation between mesh size and equilibrium,” *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 23, pp. 1183–1193, 1989.
- [35] Y. Shirosaki, T. Okayama, K. Tsuru, S. Hayakawa, and A. Osaka, “Synthesis and cytocompatibility of porous chitosan-silicate hybrids for tissue engineering scaffold application,” *Chem. Eng. J.*, vol. 137, no. 1, pp. 122–128, 2008, doi: 10.1016/j.cej.2007.10.012.
- [36] I. Chiesa *et al.*, “Endothelial cells support osteogenesis in an *in vitro* vascularized bone model developed by 3D bioprinting,” *Biofabrication*, 2020, doi: 10.1088/1758-5090/ab6a1d.
- [37] B. Wang, W. Yang, J. McKittrick, and M. A. Meyers, “Keratin: Structure, mechanical properties, occurrence in biological organisms, and efforts at bioinspiration,” *Progress in Materials Science*, vol. 76. Elsevier Ltd, pp. 229–318, 01-Mar-2016, doi: 10.1016/j.pmatsci.2015.06.001.
- [38] V. P. M. and M. Poletto, *Polypropylene-based biocomposites and bionanocomposites*. .
- [39] S. Sharma, A. G.-B. A. of B. and Technology, and undefined 2016, “Sustainable management of keratin waste biomass: applications and future perspectives,” *SciELO Bras.*, Accessed: 06-Apr-2020. [Online]. Available: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1516-89132016000100701&script=sci_arttext.
- [40] A. Abou El-Kheir, S. Mowafi, M. Abou Taleb, and H. El-Sayed, “A Preparation and Characterization of Keratin-Polyvinyl Alcohol Composite Film,” 2012.

- [41] J. G. Rouse and M. E. Van Dyke, "A review of keratin-based biomaterials for biomedical applications," *Materials*, vol. 3, no. 2. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), pp. 999–1014, 2010, doi: 10.3390/ma3020999.
- [42] I. Sinkiewicz, A. Śliwińska, H. Staroszczyk, and I. Kołodziejska, "Alternative Methods of Preparation of Soluble Keratin from Chicken Feathers," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 8, no. 4, pp. 1043–1048, Jun. 2017, doi: 10.1007/s12649-016-9678-y.
- [43] S. Sharma, A. Gupta, A. Kumar, C. G. Kee, H. Kamyab, and S. M. Saufi, "An efficient conversion of waste feather keratin into ecofriendly bioplastic film," *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 20, no. 10, pp. 2157–2167, Dec. 2018, doi: 10.1007/s10098-018-1498-2.
- [44] X. G. Lv *et al.*, "Structural and functional evaluation of oxygenating keratin/silk fibroin scaffold and initial assessment of their potential for urethral tissue engineering," *Biomaterials*, vol. 84, pp. 99–110, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.biomaterials.2016.01.032.

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Il Minimetrò di Perugia, esperienze di integrazione sul territorio

Andrea Vignaroli ^{1,*},

¹ Minimetrò S.p.A., Piazza Umbria Jazz, 1, 06125 Perugia

* Author to whom correspondence should be addressed. E-Mail: andreavignaroli@minimetrosipa.it

Abstract: Il Minimetrò di Perugia è la più importante e innovativa sfida alla mobilità urbana attuata da una Amministrazione pubblica di una città storica media per affrontare in modo strutturale e alternativo il miglioramento delle criticità della viabilità cittadina che, tra il centro storico della città e l'immediata periferia, individuava una sola direttrice principale vocata al traffico su gomma pubblico e privato. L'articolo affronta un arco temporale di un quarto di secolo di storia urbanistica di Perugia per discutere le ragioni che hanno portato alla realizzazione di una infrastruttura di trasporto alternativo di massa che è parimenti un'opera architettonica a scala urbana, l'impatto del Minimetrò sulla trama urbana e il suo rapporto con il centro storico della città di Perugia. La lezione offerta da questa infrastruttura è che l'urbanistica per le città storiche di taglia media consideri la mobilità urbana alternativa non come una mera opzione rispetto al traffico pubblico e privato, ma come una strategia per la complessiva riqualificazione del tessuto urbano.

Keywords: Minimetrò, Perugia, sistemi di trasporto di massa alternativi, integrazione territoriale,

Introduzione

Concepito per integrarsi con gli altri sistemi tradizionali di mobilità (autobus, ferrovia regionale e ferrovia nazionale), l'introduzione del Minimetrò ha collocato, a pieno diritto Perugia, all'avanguardia tra le città di piccola-media dimensione a maggiore offerta di trasporto pubblico urbano. Tale scelta, intrapresa per favorire lo sviluppo sostenibile del territorio, sia dal punto di vista della qualità della vita e dell'ambiente, che dal punto di vista economico, ha introdotto, attraverso le sue sette stazioni, più punti di interscambio con le reti di trasporto, sia urbana che extraurbana per offrire, anche negli spostamenti intermodali, rapidità, puntualità, sicurezza, facilità e flessibilità di utilizzo.

Il Minimetrò offre un indice di disponibilità di oltre il 99% e, dall'entrata in esercizio nel 2008, ha fatto registrare (dato 2018) oltre 30 milioni di validazioni, con un trend di crescita del + 4% e una propensione al miglioramento, atteso anche in conseguenza del nuovo Piano Urbano della Mobilità Sostenibile appena adottato dall'Amministrazione comunale.

Preso atto di come la mobilità ormai sia uno degli indirizzi consolidati (definiti nel 2013 dal Comitato Interministeriale per le Politiche Urbane), considerati strategici per la politica delle città italiane, si possono definire cinque macro aree di intervento tra cui, oltre a mobilità, welfare locale e istruzione vi sono: 1) la riqualificazione urbana; 2) l'innovazione; 3) il turismo; 4) la finanza locale; 5) la *governance*. Ciò è essenziale per l'acquisizione di una visione strategica che, nell'interesse del comune di Perugia, possa rafforzare le filiere di sviluppo, cultura, innovazione e - non ultima - della riqualificazione urbana che, nelle aree metropolitane, coinvolge anche estesi processi di rigenerazione industriale.

1. Dalla rigenerazione urbana di Perugia alla integrazione fra le infrastrutture di trasporto pubblico e le scelte urbanistiche

Il complessivo processo di rigenerazione nel comune di Perugia si è avviato immediatamente dopo il sisma umbro-marchigiano del 1997, in seguito al quale ha avuto inizio un percorso di rinnovamento che, nel 2001, ha portato ad un nuovo piano regolatore, nel 2004 all'approvazione del Piano Strategico Territoriale e nel 2008 al Piano Urbano della Mobilità, con la messa in esercizio della linea uno del sistema di trasporto d'avanguardia, il Minimetrò appunto. Nel decennio ormai trascorso, il cambiamento nelle forme di organizzazione determinate dalla combinazione delle suddette filiere, ha avuto ricadute dirette sulla qualità della vita degli abitanti, che hanno incrementato il proprio numero e modificato la distribuzione sul territorio; fenomeno che tuttavia non è avvenuto affatto nel centro storico, dove da oltre un decennio era ormai palesemente in atto la fuoriuscita di residenti, attività e servizi, piuttosto in zone più periferiche.

Nel corso di questo processo, si è posta pertanto cogente la questione dell'integrazione fra le infrastrutture di trasporto pubblico e le scelte urbanistiche; per meglio dire, era indispensabile approfondire il loro grado di interdipendenza al fine di contenere il consumo del suolo, arrestare l'inerzia di decentramento di funzioni, cui il centro storico era soggetto e ridurre complessivamente l'impronta ambientale dell'urbanizzazione. In questo quadro ambizioso il Minimetrò, che è una infrastruttura di trasporto e parimenti una architettura a scala urbana, è stato indiscusso protagonista, conferendo subito alla città il crisma della contemporaneità tanto che, in senso allegorico, si può dire che la velocità del servizio che offre è pari alla rapidità con cui è stata smascherata l'obsolescenza della città, aprendo così la strada al superamento della evidente differenza culturale tra il carattere europeo di tale architettura dedicata al trasporto e la città che la circonda. Ovviamente fatto salvo il rapporto con il centro storico, che merita un separato approfondimento. Il Minimetrò pertanto è e rimane prima di tutto, un'operazione di sutura urbana. Come tale il suo destino è pertanto quello di continuare a sviluppare il proprio ruolo di struttura dialettica, ancor più di quanto abbia già fatto finora, governando le ulteriori modificazioni che

inevitabilmente indurrà ancora sull'intorno, soprattutto se si dovessero concretizzare i presupposti per il completamento del progetto generale con la prevista seconda linea.

2. L'impatto del Minimetron sul rinnovamento della trama urbana

Vale la pena considerare che il Minimetron ha già generato i primi fenomeni di rinnovamento della trama urbana e ha inoltre stimolato, sin dalle prime fasi di realizzazione, la diffusione di qualche architettura ispirata al proprio principio innovatore. L'indubbia valenza di architettura a scala territoriale, continua ad incidere positivamente sulle scelte di adeguamento del tessuto urbano, del verde pubblico, della viabilità e del sistema di parcheggi pubblici e privati lungo tutto il percorso tra le due stazioni terminali. Intorno alle stazioni intermedie infatti, stanno cercando la propria identità tratti di viabilità secondaria pedonale e ciclabile, tentano adeguamenti anche le storiche vie generatrici dell'espansione urbana del dopo-guerra, così come le strade nell'area della stazione ferroviaria, seguite dalla viabilità di alcune zone residenziali. Cercano nuove connessioni anche con i percorsi meccanizzati con scale mobili e parcheggi "a corona" sorti a partire dagli anni ottanta, accorciando le distanze tra abitato, luoghi di interesse della cultura cittadina, sedi istituzionali e servizi.

La posta è alta e il rischio che la contraddizione latente tra l'obiettivo di migliorare l'accessibilità di certe aree ed il risultato di dare origine intorno ad esse, a luoghi emarginati dai circuiti vitali cittadini, rappresenta oggi un problema cruciale per Perugia come per altre realtà consimili; operazioni progettuali di tale spessore e di così ampio respiro innovatore, è indispensabile che passino attraverso una consapevole, accurata, ma soprattutto lungimirante pianificazione, sin dal principio. E' del tutto evidente, inoltre, che il coraggio di innescare un processo di rinnovamento, con l'obiettivo che svolga la funzione di volano nei confronti di una complessiva riqualificazione delle città, rende ineludibile che il tema dei trasporti venga affrontato con un nuovo approccio culturale, rispetto a schemi preordinati (e perciò obsoleti), a luoghi comuni e concetti limitanti, che il Minimetron ha dimostrato di saper infrangere.

3. Il rapporto tra il Minimetron e l'acropoli

Si è accennato al rapporto del Minimetron col centro storico, un dialogo ancor oggi difficile e per certi versi contraddittorio, in quanto l'acropoli perugina, che ha fatto da teatro a tutta la vita politica ed economica di questa città, oggi conta poche migliaia di residenti, contro le decine di migliaia che conteneva solo pochi decenni or sono. È fuor di dubbio che il predetto processo rinnovatore debba guardare, primo fra tutti e con grandi coraggio ed ambizione, al centro storico, luogo al quale è stato inesorabilmente sottratto il tessuto sociale e con esso le sue attività ed i suoi servizi, che a suo tempo chiedevano a gran voce di mettersi in relazione, diremmo oggi connettersi, con le allora nascenti realtà di sviluppo produttivo e residenziale che si stavano aggregando nelle aree circostanti, quasi prefigurando la propria decadenza. La diaspora a cui si è assistito, ha lasciato un enorme patrimonio storico, culturale, ed immobiliare, che per mezzo di alcuni interventi di recupero e riuso, ha mosso solo i primi, timidi passi, nella speranza – anche qui – che venga concepito un grande progetto

contemporaneo di riuso organico ed integrato, il cui fulcro sia lo svolgimento del tema sulla conclamata esigenza di spostamento per mezzo di soluzioni innovative e rapide, laddove altre si sono rivelate inadeguate.

L'attuazione di una nuova strategia urbanistica che sviluppi un concetto contemporaneo di città, che includa soprattutto il proprio tessuto storico, potrebbe far tornare a prendere in considerazione anche l'ampliamento della attuale linea di Minimetrò con la linea 2, progetto accantonato in virtù il depauperamento del tessuto socio economico, a cui concorre la difficile metabolizzazione dell'area ex ospedale, grandioso insediamento, nato da un progetto immobiliare, forse poco lungimirante. Il Minimetrò ha ormai rivelato più ampie prospettive rispetto a fornire una mera alternativa al trasporto pubblico e privato e pertanto, per l'irrinunciabile valore urbanistico che riveste rappresenta, in particolare per Perugia, l'elemento innovatore per antonomasia. Una lezione che non ci possiamo permettere venga sottovalutata.

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Baseline study for methane recovery and carbon dioxide sequestration in natural gas hydrate reservoirs

Umberta Tinivella ^{1,*}, Michela Giustiniani ¹ and Giorgia Rosset ^{1,2}

¹ Istituto Nazionale di Oceanografia e di Geofisica Sperimentale - OGS, Borgo Grotta Gigante 42C, 34010 Sgonico, Italy

² Università degli Studi di Trieste, via A. Weiss, 34010 Trieste, Italy

* Author to whom correspondence should be addressed. E-Mail: utinivella@inogs.it

Abstract: Natural gas hydrate occurs worldwide in oceanic sediment of continental and insular slopes and rises of active and passive margins, in deep-water sediment of inland lakes and seas, and in polar sediment on both continents and continental shelves. An overview of the marine natural gas hydrate environments and their characteristics available in literature, such as concentration and composition, petro-physical properties, depth, geothermal gradient and pore water salinity is a starting point for a baseline study, essential to assess the environmental conditions and required in the methane recovery and carbon dioxide sequestration in methane hydrate reservoirs studies. The baseline study should include: geological characterization, including detailed bathymetry, and petro-physical characteristics of the sediment and geological structures; biological community characterization; biogeochemistry at the sediment-seawater interface; physicochemical characteristics of the water column. The baseline study should utilize seismic method because it is the most used and efficient approach to detect gas hydrate in marine environments. On the seismic profiles, gas hydrates produce a remarkable bottom-simulating reflector. This high amplitude reflector may indicate that sediments above the bottom-simulating reflector are filled with gas hydrates and sediments below it are filled with free gas in the pore space. Moreover, it is possible to estimate gas hydrate and free gas concentrations from seismic velocity by using theoretical models. The results of baseline study will be used as input of models (geotechnical, geochemical reactions and fluid-flow, etc.) and allow predicting the evolution of reservoirs during and after the CO₂ sequestration and methane recovering.

Keywords: gas hydrate; baseline; modeling; hazard; ecosystem; production; synthetic sediments.

1. Natural gas hydrate

Natural gas hydrate (GH) occurs worldwide in oceanic sediment of continental and insular slopes and rises of active and passive margins, in deep-water sediment of inland lakes and seas, and in polar sediment on both continents and continental shelves (i.e., [1-2]). In marine sediments, where water depths exceed about 300 m and bottom water temperatures approach 0° C, GH is found at the seafloor to sediment depths of about 1100 m. In polar continental regions, GH can be present in sediment at depths between about 150 and 2,000 m below seafloor. Thus, GH is restricted to the shallow geosphere where its presence affects the physical and chemical properties of near-surface sediment.

In order to know where the GH is stable in marine sediments, the combination of temperatures and pressures (the phase boundary), which marks the transition from a system of co-existing free methane gas and water/ice solid methane hydrate, should be considered. GH can form when local thermal conditions (geotherms) are colder than the phase boundary. Assuming a seafloor depth of 1,200 m, temperature steadily decreases with water depth, and a minimum value near 0° C is reached at the ocean bottom. Below the sea floor, temperatures steadily increase, so the top of the gas hydrate stability zone (GHSZ) occurs at roughly 400 m, while the base of the GHSZ is at 1,500 m.

From the phase diagram, it appears that GH should accumulate anywhere in the ocean-bottom sediments where water depth exceeds about 400 m. Very deep (abyssal) sediments are generally not thought to house GH in large quantities. In fact, deep oceans lack both the high biologic productivity (necessary to produce the organic matter that is converted to methane) and rapid sedimentation rates (necessary to bury the organic matter) that support GH formation on the continental shelves. Note that the conditions for GH formations are present also in seawater, but gas concentration is always not sufficient for their formations. The GH phase is affected by gas mixture and pore-fluids composition (salinity). It is known that the presence of only a small percentage of higher hydrocarbons (such as ethane and propane) shifts the phase boundary to higher temperature (at constant pressure). The effect is that the base of GHSZ is shifted to greater depths. Analogous to the effect of salt on the freezing point of water, if pore-fluids composition is brine, the phase boundary is shifted to lower temperatures at a given pressure and thus base of GHSZ will be shallower (i.e., [3]).

GH in marine environments have been mostly detected from analysis of seismic reflection profiles, where they produce remarkable bottom-simulating reflectors (BSRs). Generally, the BSR is a very high-amplitude reflector that is associated with a phase reversal that approximately parallels the seafloor. This phase reversal, which results from a strong acoustic impedance contrast between the layers, may indicate that sediments above the BSR are extensively filled with GHs and sediments below it are filled with free gas in the pore space. Because the BSR follows a thermobaric surface rather than a structural or stratigraphic interface, it is normally observed to crosscut other reflectors.

Several studies revealed a seismic reflector below the BSR that can be associated with the base of the free gas zone, called base of the free gas reflector (BGR; [4]). The scientific community have been devoted much effort in studying marine sediments containing GHs to characterize the hydrate reservoir and to quantify the gas trapped within sediments from seismic data analysis. To reach this goal advanced techniques have been developed. In fact, the BSR, detected from seismic data, is an easily recognizable indicator of the presence of GH, but it does not provide information directly on the concentration of GH and free gas or their distribution. One approach to estimate GH and free gas

concentration is from seismic velocity (primarily P-wave velocity, V_p), obtained through advanced seismic analysis and/or modeling of data from a multichannel seismic streamer, using techniques such as common-image gathers analysis, one dimensional waveform inversion, and amplitude versus offset analysis (i.e., [4-5]). The obtained velocity can be translated in terms of concentration by using theoretical models.

2. Environmental risks

Environmental risks associated with methane production from GHs are moderate compared to other deep-water operations since GHs and the associated formation fluids do not contain toxic substances. Moreover, blow-out events are not a concern since GH deposits have low in-situ pressures and are maintained at or below hydrostatic pressure during the entire production process. However, GHs can constitute environmental risks by affecting seafloor stability and triggering methane release (and associated gases) into the water column. In fact, methane is an important greenhouse gas and any large and long-term release of methane to the atmosphere would have an impact on climate change. The lifetime of methane in the atmosphere is much shorter than of CO_2 , but CH_4 is more efficient at trapping radiation than CO_2 . On a 100-year time scale, the comparative impact of CH_4 on climate change is approximatively 28 times greater than CO_2 [6]. Sediments deposited at continental slopes are in some cases stabilized by GHs cementing the grain fabric. Gas production from these deposits may induce slope failure causing severe damage to seabed installations and benthic ecosystems, and undesired methane gas emissions into the marine environment. Leakage of methane may also occur during the production process since the overburden sealing layer of the GH deposits from the marine environment has a limited thickness.

It is important to recall that, on continental margins, methane-hydrate accumulations are often associated with gas seeps [7-16]. These seeps may influence the development of oceanic ecosystems on the seafloor. When considering gas production from methane-hydrate accumulations, the question regarding the fate of potential methane release consistently arises as leaks may occur. Such release may have impacts on the ecosystem associated with methane-hydrate settings. In fact, the areas surrounding hydrate deposits, particularly those where gas hydrate are out-cropping on or located close to the sea-bed, often support a large microbial/benthic community – based on direct interaction with the hydrate itself or from gas release. These communities are delicate and could be seriously affected by changes in gas release rates, or exploitation of near seabed hydrates. Likewise, the exploitation of deeper hydrates that results in release of methane gas to the sea bed may result in dramatic changes to any indigenous microbial/benthic community – and whilst small gas releases may possibly stimulate the microbial community it is highly likely that large gas discharges will have a negative impact. Finally, methane may be present in the water column as free gas or dissolved gas. Gas may be released directly at the seafloor due to dissociation of hydrate or as a result of dissolution or dissociation of dislodged hydrate as it rises through the water column (methane hydrate is less dense than seawater). Methane will dissolve in the water column during its ascent, resulting in elevated methane concentrations [17]. Whilst it may be unlikely that methane will reach the atmosphere (except for catastrophic releases; [18]) the spatial extent and concentration of methane in the water column will depend upon the depth and the local current. Elevated methane concentrations in the

water column may have an impact on the microbial/benthic community (i.e., [19-20]), or have implication in ocean acidification.

Therefore, in a production scheme, there is a need to better characterize the potential environmental challenges, and efficiently quantify the amount of methane discharged into the water column as well as its influence on the living communities in the surrounding area.

3. Hazards

The hazards related to gas hydrate production could be classified in three categories as followed: 1) seabed deformation hazard; 2) gas release hazard; 3) production related hazard.

3.1. Seabed deformation hazard

The current understanding of phenomena involved in GH formation and the physical properties of hydrate-bearing sediments are still unclear [21]. Formation phenomena include pore-scale habit, solubility, spatial variability and host sediment aggregate properties. Physical properties include thermal properties, permeability, electrical conductivity and permittivity, small-strain elastic P- and S-wave velocities, shear strength and volume changes resulting from GH dissociation. The magnitudes and inter-dependencies of these properties are critically important for predicting and quantifying macroscale responses of hydrate-bearing sediments to changes in mechanical, thermal, or chemical boundary conditions. These predictions are vital for mitigating borehole, local, and regional slope stability hazards, because the gas hydrate production can have small (e.g. hydrate dissociation) and large (e.g. sliding, induced seismicity) impacts on the seabed deformation.

Sediment strength and the extent to which sediment deforms under a load are critical inputs for the analysis of potential failures around wells [22-23] and for evaluating seafloor stability over larger length scales [24-25]. The presence of methane hydrate increases stiffness, enhances pre-failure dilation, and leads to higher strength. [21] described shear resistance and dilation mechanisms occurring at different levels of GH saturation in the pore space. Moreover, effective stress strength parameters can depend strongly on the hydrate formation history [21]. This suggests that a deep knowledge about the geological setting, and its temporal evolution are required.

In addition to sedimentological, physical and geotechnical studies, sea floor morphology should be considered because of its influences on the seafloor stability. Accurate multi-beam swath bathymetry, high-resolution side-scan sonar data and high-resolution seismic records can be indispensable to model the seafloor stability. [26] suggested that it is important to monitor the seafloor subsidence and instability by using a seafloor deformation monitoring devices, particularly important if the GH is present in the shallower sediments.

In conclusion, about the seabed deformation hazard, emphasis must be placed on further developing comprehensive in situ sediment characterization through borehole logging tools that incorporate the simultaneous measurements of multiple properties from the minimally disturbed material surrounding the probe [21]. In addition, continuous monitoring of important indicators on the seafloor such as subsidence should be considered within baseline studies as well as during production processes.

3.2. Gas release hazard

The production of methane from GH accumulations involves a perturbation in their stability field to release free methane, the valuable product. Yet, there is no literature dealing with the quantification of methane leaks during production tests and its fate, nor on its impact on the associated ecosystems. However, several studies have been devoted to the consequence of methane release from GH destabilization during past climate change [27-29]. They argued that GH destabilization contributed to an increased amount of methane in the atmosphere that accelerated climate change. This involves that methane bypassed the water column to reach the atmosphere. However, the assessment of the injection of ocean methane into the atmosphere remains controversial, as such transfer depends on water depth, water biochemical and physical states and other site-specific parameters [30-35]. Thus, if one really wants to evaluate hydrate-production methane contribution to the global atmospheric budget, it is necessary to have a sound knowledge of the methane fluxes from seeps and to carry out investigation on the processes, which degrade this molecule in the sediments and the water column.

Methane from GHs can be released either as free gas or as dissolved gas [36], depending on the destabilization process. During their ascent through the water column, part of the methane bubbles is dissolved in the ambient seawater and subsequently can be oxidized by aerobic microorganisms using dissolved oxygen as terminal electron acceptor.

Experiments showed that strong vertical density gradients in the water column developing during the warm season may limit the ascent of methane gas to the surface and its release into the atmosphere. During winter, the vertical mixing in the water column is enhanced and consequently methane is released into the atmosphere [36].

Dissociation of dislodged GH into the water column will result in local changes of the fluid chemistry due to the release of fresh water. However, the extent will depend on the volume of GH dissociation and may have only limited spatial effect on pH and water chemistry including salinity due to subsequent mixing with the seawater. Note that the decreased chlorinity is used as indicator for GH dissolution in marine sediments.

3.3. Production related hazard

Exploitation of GH and production of methane gas from GH via depressurization, thermal stimulation [37], inhibitor injection [38] and gas swapping/exchange have been proposed. With all methods, fluid (gas and water) permeability in the methane hydrate sediments are important factors for estimating the efficiency of methane gas production.

For depressurization, the gas production rate increases with increasing pressure drawdown. However, high-pressure drawdown causes a cooling of the sediment because of the endothermic property of GH dissociation. Such temperature decrease promotes GH formation or hinders its dissociation. The gas production rate then decreases as the sediment temperature decreases [39].

For hot water thermal stimulation, the pressure near the methane hydrate-decomposed region increases [40].

For gas swapping/exchange, the principle relies on the difference between the hydrate stability fields of the two hydrate formers methane and carbon dioxide in the low-pressure range. One of the

main advantages of this method consists on avoiding the geomechanical destabilization of the sedimentary layer as it may happen for the other methods (e.g. depressurisation or thermal stimulation). On May 2012, COP oil company (ConocoPhillips) in partnership with US DOE and the Japanese JOCMC completed the first methane-hydrate production test coupled with sequestration of CO₂ on a pilot site in Alaska. It is important to observe that environmental risks associated with this type of methane hydrate production can strike rich ecosystems flourishing around outcropping methane hydrate deposits at the deep-sea floor and the associated risk could be the destruction of these ecosystems (by CH₄ or/and CO₂).

4. Baseline study

Baseline studies are essential to assess the environmental conditions and, for this reason, they should include the following investigations: geological characterization, including detailed bathymetry, geochemical, mineralogical and petro-physical characteristics of the sediment and geological structures; biological community of the seafloor and near seafloor sediments (biocenosis); biogeochemistry at the sediment-seawater interface; physicochemical characteristics of the water column especially in relation to oxygenation and acidification, i.e. dissolved gasses such as O₂, CO₂, and CH₄ as well as pH, DIC, alkalinity; nutrients, dissolved species and total Hardness; cultural heritage, in order to evaluate the possible acceptance of the society, and mapping of human infrastructures.

Note that required information to plan the GH production could be provided by literature, while other information could only be obtained through dedicated site surveys or monitoring installations.

The baseline studies could be carried out by autonomous underwater vehicles (AUVs) and/or monitoring vessels, equipped with suitable instruments (echo sounders, hydrophones, chemical sensors, still camera, piston corers, landers, benthic chambers etc.) and/or water column monitoring stations [41]. This approach would permit to have full areal coverage.

The geological characterization is necessary to evaluate the possible seafloor deformation hazard. The analysis should be:

- 2D and 3D seismic, Ocean Bottom Seismometers or Ocean Bottom Cable;
- high-resolution bathymetry/backscatter mapping of the seabed;
- hydro-acoustic imaging of shallow gas accumulations in the seabed;
- geological/petro-physical/geotechnical characterization of the shallow sediments, including paleo-geological history.

To evaluate the impact of gas release on the environment, the following studies are recommended:

- gas bubbles imaging ascending into the water column;
- sampling and analysis, including isotopes, of any ascending gases.
- video/photo imaging of biota at the seabed;
- geochemical characterization of the shallow sediments;
- chemical/physical/biological characterization of the seawater;
- biological integrity;
- oceanography measurements to model the transport of sediments;
- chemical detection of dissolved gas and related parameters in ambient bottom waters;

- chemical and isotopic composition of pore water and dissolved gases (fractionating in order to determine the gas origin and processes in which they have been involved);
- dissolved benthic flux measurements (molecular and isotopic composition of dissolved gases, release or absorption of chemical species on clay) by benthic chamber deployments;
- habitat mapping.

To evaluate the impact of the exploitation on population and human infrastructures, it is necessary to realize the following studies: human infrastructures mapping; stakeholder engagement plan.

To optimize the monitoring step, a site with similar characteristics and same geological context of the selected one should be identified and studied in order to have a reference undisturbed site with respect to the site where the activities should be realized.

The results of baseline study will be used as input of models (geotechnical, geochemical reactions and fluid-flow, etc.) and allow us to predict the evolution of reservoirs during and after the exploitation. In addition, the modeling could be used as tool to plan the monitoring regime and to define the area that may be influenced both temporarily and spatially by the exploitation. The modeling can help to understand if an additional dataset is necessary to complete the baseline study.

5. Environmental monitoring of gas production from gas hydrates

Once the comprehensive characterization of the site (baseline study) is completed and the production activity starts, monitoring is necessary in order to identify any anomalies with respect the pre-production state. The first step is to generate a detailed project description based on the baseline study and modeling, in order to identify the main risks for the environment, and assess the potential impacts. From the environmental impact assessment, a recommendation of mitigation measures and a plan for environmental management and monitoring should be established. The next step is to plan the management and monitoring strategy based on the risk and impact.

Surveys carried out during the baseline study should be repeated. It could include AUVs, monitoring vessels, water column moorings and benthic chamber deployments, as used for the baseline study. The deployed tools can be equipped with suitable instruments (echo sounders, hydrophones, chemical sensors, still camera, etc.) to conduct multiple surveys with full area coverage. However, each surveys should be conducted at a specific height above the seabed, along with permanent monitoring of the seabed by fixed installations such as observation wells and seafloor observatory, to achieve optimal results [41]. Additional targeted studies will have to be conducted if active formation water seeps, gas seeps, and pockmarks with deep roots reaching into the storage formation are observed at the seabed.

The production sites must be revisited on a regular basis to assess the emission rates of fluids and determine if any seepage is strengthened and/or pockmark formations are re-activated. If new seeps develop during the operational phase, they must be investigated and sampled in detail to determine the origin and chemical composition of the seeping fluids and their emission rates. These studies could be conducted with remotely operated vehicles (ROVs) deployed from suitable monitoring vessels, and by monitoring data from permanent installations on the seabed (observation wells and seafloor observatory on and above the seafloor). Samples should be taken for chemical analyses and instruments deployed at the seabed to measure fluxes and emission rates.

6. Antarctic Peninsula

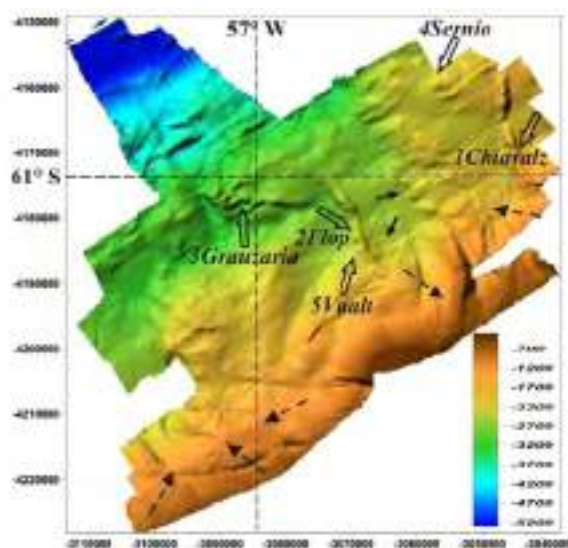
In the frame of the PRIN project “Methane recovery and carbon dioxide sequestration in methane hydrate reservoirs”, a natural marine sediments samples acquired offshore Antarctic Peninsula at a GH reservoir were selected in order to give indication for synthetic reproduction of GH sediments in laboratory. Here, we describe the baseline study performed in this site in the last three decades, the available data and the analysis performed in the past to the Antarctic gravity cores GC01 and GC02.

6.1. Natural gas hydrate reservoir

The presence of GH reservoirs in the Antarctic, in particular in the South Shetland margin (SSM), has been well documented in the last decades. Different Antarctic expeditions have taken place off the Antarctic Peninsula, in order to verify the existence of a potential GH reservoir and to reconstruct the tectonic setting of the margin. Off the Antarctic Peninsula, the presence of the diffused and discontinuous BRS was discovered during the Italian Antarctic cruises of 1989-1990 [42] and studied during the Antarctic cruises of 1996/1997 and 2004-2005 [4,43-44], onboard the R/V OGS-Explora. During the first leg only seismic data were acquired, while the data acquired during the last two legs included Ocean Bottom Seismometer (OBS) data and other geophysical data.

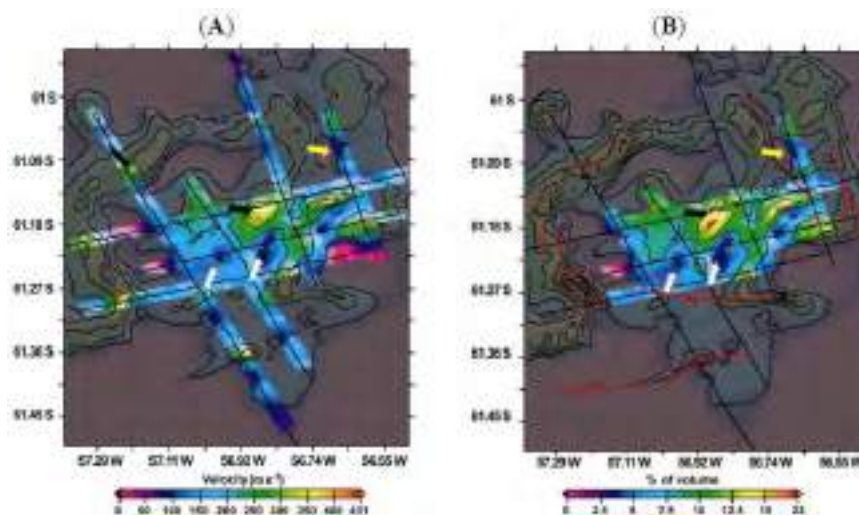
The bathymetric map of the study area provides evidence of four mud volcanoes (Fig. 1; [43]), which are generally associated to the presence of GH. The mud volcanism is active and might be favoured by the reactivation of pre-existing faults and weakness zones because of the regional extensional tectonics of the South Shetland trench and margin [45], the adjacent Bransfield Strait back-arc basin [46], and the complex tectonic interaction at the Elephant Is. triple junction [47].

Figure 1. Multibeam bathymetry map of the study area, showing evidence of mud volcanoes (open arrows), collapse troughs (closed arrows) and slides (dashed arrows). The numbers indicate the four mud volcano ridges discovered by [43].



The seismic lines detected a strong and continuous BSR, which indicates the presence of a large GH reservoir on the SSM. The elastic properties of the different layers across the BSR were modelled by using Biot equations in order to quantify the concentrations of GH and free gas in the pore space [48-49]. The OBS data permitted to evaluate Poisson's ratio near the OBS location, by the joint inversion of compressional and shear wave arrivals in the vertical and horizontal components [44]. AVO and OBS data was also used to determine useful information about physical properties of marine sediments in areas where no well data are available [4]. In detail, the sediments do not seem cemented by the presence of hydrate (due to AVO behaviour) and the free gas below the BSR seems uniformly distributed in the pore space (due to the low Poisson ratio) and not in overpressure condition (due to low P-converted wave amplitude).

Figure 2. (A) Map of velocity anomalies extracted just above the BSR. Contour lines are plotted every 50 m. White arrows indicate low velocity anomalies; black arrows indicate the high velocity anomalies; Yellow arrow indicates the Mud Volcano Vualt; (B) Map of the GH amount extracted just above the BSR. Contour lines are plotted every 2%. White thick arrows indicate low GH amount corresponding to the low velocity anomalies, and black arrow indicates the high GH amount. A mask is over-imposed on the images to visualize the reliable area. The structural interpretation was over-imposed as red solid and dashed lines. Modified after [50].

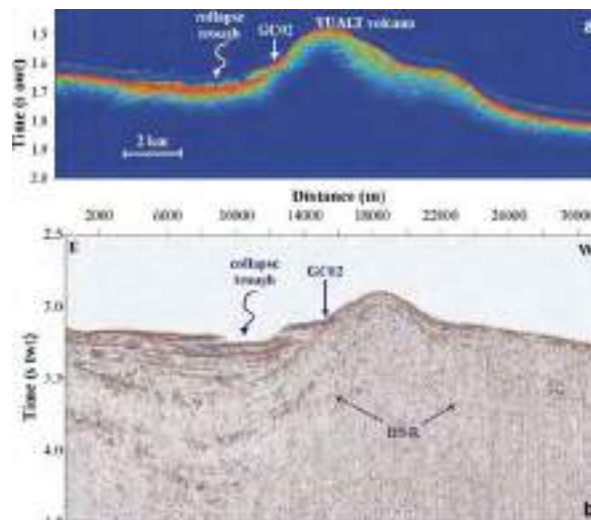


All available seismic lines were analysed in order to obtain 2D seismic velocity models that are translated in terms of concentrations of GH and free gas in the pore space, obtaining 2D models (Fig. 2). The jointly interpolation of the 2D models allowed obtaining a 3D model of GH concentration from the seafloor to the BSR. The total volume of hydrate, estimated in the area (600 km^2) where the interpolation is reliable, is $16 \times 10^9 \text{ m}^3$. The GH concentration is affected by errors that could be equal to about $\pm 25\%$, as deduced from sensitivity tests and from error analysis related to the interpolation procedure. The estimated amount of GH can vary in a range of $12 \times 10^9 - 20 \times 10^9 \text{ m}^3$. Moreover, considering that 1 m^3 of gas hydrate corresponds to 140 m^3 of free gas in standard conditions, the total free gas trapped in this reservoir ranges between 1.68×10^{12} and $2.8 \times 10^{12} \text{ m}^3$. This estimation does not take into account the free gas contained within pore space below the hydrate layer, so this values could be underestimated.

6.2. Available data

Data (multibeam bathymetry, seismic profiles -airgun and chirp-, and sediment gravity cores) were acquired along the South Shetland margin off the Antarctic Peninsula in the summer of 2003–2004, within the framework of a research program supported by the Italian National Antarctic Program (PNRA; [43]). The main purpose of this acquisition leg was to increase existing information on the GH reservoir, notably in terms of regional bathymetry as well as gas levels/composition, and its relationship with regional tectonic features. In particular, two gravity cores recovered 1.07 m (GC01 located near the Sernio mud volcano; Fig. 1) and 2.98 m (GC02 located near the Vualt mud Volcano; Fig. 1) of sediment in water depth of 2,332 m and 2,360 m respectively. Figure 3 reported seismic data acquired across the Vualt mud volcano, in which the BSR is evident as well as fluid expulsions detected by CHIRP data, where the GC02 was recovered.

Figure 3. Comparison between chirp (a) and airgun (b) data across the Vualt mud volcano, in which the BSR is evident. The arrow indicates the location of core GC02. Modified after [43].



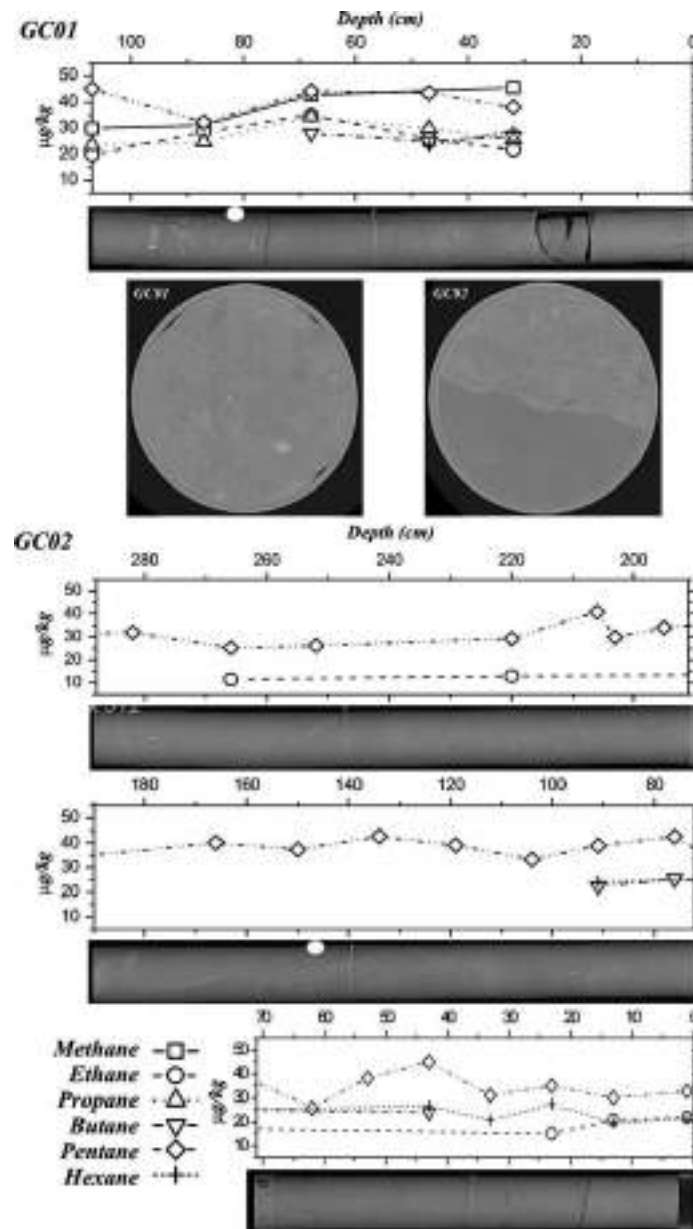
Several laboratory measurements were performed on the collected sediments before and after cutting the cores. Data on computer-aided tomography (CAT) and interstitial fluid analyses are reported in the following. The saturating fluids occupying the pore space (vugs and voids) were imaged by CAT every 5 mm downcore, facilitating gas extraction before cutting the cores for further analyses.

The two cores are characterised by stiff silty mud. The CAT three-dimensional images reveal a strong heterogeneity of the sediments in both cores (Fig. 4). Particularly interesting structures include inclined and irregular boundaries between lithologies, rocks fragments, possible flow structures, and voids with an average width exceeding 1 cm, partly gas-saturated. This was confirmed by fluid analyses.

In addition to these analyses, before cutting the cores, they are analysed by using a Multi Sensor Core Logger. After cutting the cores, the cores have been sampled in order to perform several analyses to obtain different parameters, such as organic content. Young modulus and Poisson index are obtained after triaxial laboratory measurements and the obtained values are 25,000/30,000 kPa and 0.29/0.35 respectively for both cores GC01/GC02.

Figure 4. Computer-aided tomography images and gas measurements for the two cores GC01 and GC02. The white dots indicate the locations of the two cross sections shown towards the middle.

Modified after [43].



The samples have been used to perform fluid analyses. Gases were extracted after heating the cores at 60 °C for 30 min. Fluid analyses revealed the presence of several hydrocarbon gases, i.e. methane, ethane, propane, butane, pentane and hexane, and traces of aromatic hydrocarbons of >C12 carbon chain length, suggesting a thermogenic origin of the gas present in this area.

In core GC01, collected in the proximity of the third mud volcano ridge, the following gases were identified (maximum contents measured in µg/kg over 1-cm relative depth interval in brackets): methane (46, 105–106), pentane (45, 30–31), ethane (35, 69–70), propane (34, 69–70), hexane (29, 105–106) and butane (28, 69–79).

In core GC02, collected on the flank of the Vualt mud volcano, the corresponding data are methane

(0 µg/kg), pentane (45, 42–43), ethane (22, 0–1), propane (0), hexane (27, 22–23) and butane (25, 75–76). The major difference in gas contents between the two cores is that methane and propane are totally absent in core GC02. On the contrary, pentane is present at all analysed depths in both cores, with quite similar contents. Below the upper 1 m of sediment in core GC02, the interstitial gases are essentially only of pentane. The average total gas content amounts to 150.54 and 49.30 µg/kg for the two cores, respectively.

The gas content measured in core GC01 is therefore about three times higher than that measured in core GC02. Downcore profiles for specific gases showed that core GC01 has a quite uniform gas type and content along the whole core; on the contrary, core GC02 has variable gas content. Even if both cores are located in the proximity of mud volcanoes, we hypothesise that the sediment permeability of core GC01 is lower than that of core GC02, in which the fluids can easily escape and produce a collapse trough (Fig. 3). Moreover, the sediment stiffness in core GC01 is higher than that of core GC02, as suggested also by the different core length (1.07 and 2.98 m respectively); this is in agreement with the hypothesis of different permeability values between the two cores.

The bathymetry of the investigated area is complex and shows the presence of several mud volcanoes and mud volcano ridges (mainly in the central sector), suggesting that this margin is characterised by rapid fluid-gas expulsion events. The mud volcanism is active and might be favoured by the reactivation of pre-existing faults and weakness zones because of the regional extensional tectonics of the South Shetland trench and margin, the adjacent Bransfield Strait back-arc basin, and the complex tectonic interaction at the Elephant Is. triple junction. Moreover, the low gas content detected in core GC02 (located in the first mud volcano ridge), contrasting with that of core GC01 (located on the north-eastern mud volcano ridge), and the evidence of fluid expulsions and slides in the western and central sectors suggest that the central sector is more active than the eastern sector. This hypothesis is supported by the different sediment stiffness at the two coring sites. This character can be related to the temporal frequency of expulsion events, where the hardness of the mud volcano flanks is directly proportional to the interval between expulsion events. Furthermore, the presence of a strong, continuous BSR in the central sector (corresponding to the bathymetric high) suggests that the permeability of the sediments, and the presence of faults and fractures controlled by local effective stress are responsible for an important fluid circulation enabling gas accumulation and GH formation. The multibeam bathymetry exactly locates the fault bordering the BSR in the western part, with a NW–SE orientation. This main tectonic lineament, already detected in earlier seismic data, likely drains the fluids from below the BSR, affecting its lateral extension. The gas content of our cores is about one order of magnitude lower than that reported for other regions of similar geological setting. This is likely because the measurements were not done immediately onboard. On the other hand, pentane is the main gas in both cores, rather than methane as detected in other regions. This strongly suggests a thermogenic origin for the gases present in this margin, indicating that the GHs are formed with a mixture of gases, which can be considered to estimate the geothermal gradient of this area. Interpretation of data acquired on the South Shetland margin confirms the crucial role of tectonics controlling the extent of the hydrate reservoir, and active venting of fluids and mud through faults bordering and crossing the GH field. Mud volcanoes and fluid expulsion events are likely located in

close association with faults, through which they are connected to the reservoir located beneath the BSR. Their activity is probably episodic. The hydrocarbons trapped in our sediment cores possibly indicate the existence of deeper reserves.

7. Synthetic reproduction of natural hydrate sediments

In the frame of the PRIN project, synthetic reproduction of natural GH sediments is planned. According to our observations and to the previous analysis, the cores GC01 and GC02 are mainly constituted of silt with few intercalations of very fine grain sand. According to the literature, (i.e., Yamamoto, 2015) large amount of GH could be present in sand-silt alternations in shallow sediments, even if the behaviour of the clayey sediments containing GHs is not yet completely understood.

We propose to reproduce two real conditions in laboratory: silty sediments reproducing mainly the GH in shallow sediments and sand sediments reproducing the most studied case, i.e., the typical of buried sediments containing GHs.

Considering the recent Chinese patent (i.e., [51]) that proposes to extract GH from shallow sediments and that the reproduction in laboratory of clayey sediments with GH is very a challenge and very timely, we suggest to spend efforts to reproduce the Antarctic sediments analysed to reach the scope of this project. On the basis of the analysis performed in the frame of this project, the pore size of the sediments should be around 10 nm considering an average PH equal to 6.9. Regarding the porosity, comparing our data with the literature ones, a reasonable value of the porosity is about 65% (i.e., [44]). The composition of the samples can be considered as 20% of quartz with a density of 2650 kg/m³ and 80% of silt having a density of 2580 kg/m³. Considering that the grain size of the silt is less than 0.0625 mm, if there are technical problems because of too small size, it could be possible to adopt the sand size.

Regarding the deeper sediments containing GHs, we can suppose that the sediments are composed only by quartz with the density and grain size reported above as well as the pore size. The difference between the two above-described cases is the porosity (ϕ) that could be evaluated assuming the following relationship obtained for the Antarctic Peninsula [52]:

$$\phi = \phi_0 - 0.8165 z + 0.031 z^2 \quad (1)$$

where ϕ_0 is the shallow porosity, in our case assumed equal to 0.65, and z is the depth below seafloor expressed in km. So, supposing to reproduce the GH located at 400 m below seafloor, the porosity should be assumed equal to 33%.

8. Final remark

A multidisciplinary group (geophysicists, geochemists, biologists, modelers) and an interdisciplinary approach are indispensable to characterize a GH site, predict and describe the possible scenarios related to GH production in order to evaluate the level of risks and to differentiate between natural GH destabilization (e.g. climate change, continued re-equilibration after ice age) and induced through production activities.

References

1. Collett, T.S., Lee, M.W., Agena, W.F., Miller, J.J., Lewis, K.A., Zyrianova, M.V., Boswell, R., Inks, T.L. Permafrost-associated natural gas hydrate occurrences on the Alaska North Slope. *Mar. Pet. Geol.* **2011**, *28*, 279–294.
2. Tinivella, U.; Giustiniani, M. An overview of mud volcanoes associated to gas hydrate system. In *Updates in Volcanology - New Advances in Understanding Volcanic Systems*, 1th ed.; Nemeth Karoly, Eds.; Publisher: InTech, Rijeka, 2012; pp. 225-267.
3. Sloan, E.D. *Clathrate hydrates of natural gases*, 2nd ed.; E. Dendy Sloan, Jr. Marcel Dekker Inc.: New York, USA, 1998; 705 pp.
4. Tinivella, U.; Accaino, F. Compressional velocity structure and Poisson's ratio in marine sediments with gas hydrate and free gas by inversion of reflected and refracted seismic data (South Shetland Islands, Antarctica). *Mar. Geol.* **2000**, *164*, 13–27.
5. Vargas-Cordero, I.; Tinivella, U.; Villar-Muñoz, L.; Bento, J.P. Gas Hydrate and Free Gas Concentrations: An Explanation for Seeps Offshore South Mocha Island. *Energies* **2018**, *11*, 3062.
6. IPCC. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. In *Climate Change 2014: Synthesis Report*; Pachauri R.K., Meyer L.A., Eds.; IPCC: Geneva, Switzerland, 2014; 151 p.
7. Berndt, C.; Feseker, T.; Treude, T.; Krastel, S.; Liebetrau, V.; Niemann, H.; Bertics, V.J.; Dumke, I.; Duennbier, K.; Ferre, B.; Graves, C.; Gross, F.; Hissmann, K.; Huehnerbach, V.; Krause, S.; Lieser, K.; Schauer, J.; Steinle, L. Temporal Constraints on Hydrate-Controlled Methane Seepage off Svalbard. *Science* **2014**, *343*, 284-287.
8. Marin-Moreno, H.; Minshull, T.A.; Westbrook, G.K.; Sinha, B.; Sarkar, S. The response of methane hydrate beneath the seabed offshore Svalbard to ocean warming during the next three centuries. *Geophysical Research Letters* **2013**, *40*, 5159-5163.
9. Phrampus, B.J.; Hornbach, M.J.; Ruppel, C.D.; Hart, P.E. Widespread gas hydrate instability on the upper U.S. Beaufort margin. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth* **2014**, *119*, 8594-8609.
10. Roemer, M.; Sahling, H.; Pape, T.; Bahr, A.; Feseker, T.; Wintersteller, P.; Bohrmann, G. Geological control and magnitude of methane ebullition from a high-flux seep area in the Black Sea-the Kerch seep area. *Marine Geology* **2012**, *319*, 57-74.
11. Roemer, M.; Sahling, H.; Pape, T.; Bohrmann, G.; Spiess, V. Quantification of gas bubble emissions from submarine hydrocarbon seeps at the Makran continental margin (offshore Pakistan). *Journal of Geophysical Research-Oceans* **2012**, *117*, C10015.
12. Roemer, M.; Torres, M.; Kasten, S.; Kuhn, G.; Graham, A.G.C.; Mau, S.; Little, C.T.S.; Linse, K.; Pape, T.; Gepraegs, P.; Fischer, D.; Wintersteller, P.; Marcon, Y.; Rethemeyer, J.; Bohrmann, G.; Shipboard Sci Party ANT-XXIX/4. First evidence of widespread active methane seepage in the Southern Ocean, off the sub-Antarctic island of South Georgia. *Earth and Planetary Science Letters* **2014**, *403*, 166-177.
13. Sahling, H.; Roemer, M.; Pape, T.; Berges, B.; Fereirra, C.d.S.; Boelmann, J.; Gepraegs, P.; Tomczyk, M.; Nowald, N.; Dimmler, W.; Schroedter, L.; Glockzin, M.; Bohrmann, G. Gas emissions at the continental margin west of Svalbard: mapping, sampling, and quantification. *Biogeosciences* **2014**, *11*, 6029-6046.
14. Smith, A.J.; Flemings, P.B.; Liu, X.; Darnell, K. 2014. The evolution of methane vents that pierce the

- hydrate stability zone in the world's oceans. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth* **2014**, *119*, 6337-6356.
15. Torres, M.E.; McManus, J.; Hammond, D.E.; de Angelis, M.A.; Heeschen, K.U.; Colbert, S.L.; Tryon, M.D.; Brown, K.M.; Suess, E. Fluid and chemical fluxes in and out of sediments hosting methane hydrate deposits on Hydrate Ridge, OR, I: Hydrological provinces. *Earth and Planetary Science Letters* **2002**, *201*, 525-540.
16. Westbrook, G.K.; Thatcher, K.E.; Rohling, E.J.; Piotrowski, A.M.; Paelike, H.; Osborne, A.H.; Nisbet, E.G.; Minshull, T.A.; Lanoiselle, M.; James, R.H.; Huehnerbach, V.; Green, D.; Fisher, R.E.; Crocker, A.J.; Chabert, A.; Bolton, C.; Beszczynska-Moeller, A.; Berndt, C.; Aquilina, A. Escape of methane gas from the seabed along the West Spitsbergen continental margin. *Geophysical Research Letters* **2009**, *36*, L15608.
17. Zhang, Y. Methane escape from gas hydrate systems in marine environment, and methane-driven oceanic eruptions. *Geophysical Research Letters* **2003**, *30*(7), 1398.
18. de Garidel-Thoron, T.; Beaufort, L.; Bassinot, F.; Henry, P. Evidence for large methane releases to the atmosphere from deep-sea gas-hydrate dissociation during the last glacial episode. *PNAS* **2004**, *101*(25), 9187-9192.
19. Boetius, A.; Wenzhöfer, F. 2013. Seafloor oxygen consumption fuelled by methane from cold seeps. *Nature Geoscience* **2013**, *6*, 725-734.
20. Steeb S.; Krause, S.; Linke, P.; Hensen, C.; Dale, A. W.; Nuzzo, M.; Treude, T. Efficiency and adaptability of the benthic methane filter at Quepos Slide cold seeps, offshore of Costa Rica. *Biogeosciences* **2015**, *12*, 6687-6706.
21. Waite, W. F.; Santamarina, J. C.; Cortes, D. D.; Dugan, B.; Espinoza, D. N.; Germaine, J. ; Jang, J.; Jung, J. W. ; Kneafsey, T. J. ; Shin, H.; Soga, K. ; Winters, W. J.; Yun, T.-S. Physical properties of hydrate-bearing sediments. *Rev. Geophys.* **2009**, *47*, RG4003.
22. Masui, A.; Miyazaki, K. ; Haneda, H.; Ogata, Y.; Aoki, K. (2008), Mechanical characteristics of natural and artificial gas hydrate bearing sediments. Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates; Chevron, Vancouver, B. C., Canada, 2008; paper 5697.
23. Rutqvist, J.; Moridis, (2009), Numerical studies on the geomechanical stability of hydrate-bearing sediments. *SPE J.* **2009**, *14*, 267-282.
24. Nixon, M. F.; Grozic, J. L. H. Submarine slope failure due to gas hydrate dissociation: A preliminary quantification. *Can. Geotech. J.* **2007**, *44*, 314-325.
25. Sultan, N.; Cochonat, P. ; Foucher, J. P.; Mienert J. Effect of gas hydrates melting on seafloor slope instability. *Mar. Geol.* **2004**, *213*, 379-401.
26. Yamamoto, K.; Terao, Y.; Fujii, T.; Ikawa, T.; Seki, M.; Matsuzawa, M.; Kanno, T. Operational overview of the first offshore production test of methane hydrates in the Eastern Nankai 18 Trough. Proceedings of 2014 Offshore Technology Conference, Houston, Texas, U.S.A., 2014; OTC 25243.
27. Dickens, G.R.; Castillo, M.M.; Walker, J.C. A blast of gas in the latest Paleocene: Simulating first-order effects of massive dissociation of oceanic methane hydrate. *Geology* **1997**, *25*, 259-262.
28. Kennett, J.P.; Cannariato, K.G.; Hendy, I.L.; Behl, R.J. Methane Hydrates in Quaternary Climate Change The Clathrate Gun Hypothesis. American Geophysical Union, Washington DC, 2003.

29. Norris, R.D.; Röhl, U. Carbon cycling and chronology of climate warming during the Palaeocene/Eocene transition. *Nature* **1999**, *401*, 775-778.
30. Hu, L.; Yvon-Lewis, S.A.; Kessler, J.D.; MacDonald, I.R. Methane fluxes to the atmosphere from deepwater hydrocarbon seeps in the northern Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research-Oceans* **2012**, *117*, C01009.
31. Kessler, J.D.; Valentine, D.L.; Redmond, M.C.; Du, M. Response to Comment on "A Persistent Oxygen Anomaly Reveals the Fate of Spilled Methane in the Deep Gulf of Mexico. *Science* **2011**, *332*.
32. Ryerson, T.B.; Aikin, K.C.; Angevine, W.M.; Atlas, E.L.; Blake, D.R.; Brock, C.A.; Fehsenfeld, F.C.; Gao, R.S.; de Gouw, J.A.; Fahey, D.W.; Holloway, J.S.; Lack, D.A.; Lueb, R.A.; Meinardi, S.; Middlebrook, A.M.; Murphy, D.M.; Neuman, J.A.; Nowak, J.B.; Parrish, D.D.; Peischl, J.; Perring, A.E.; Pollack, I.B.; Ravishankara, A.R.; Roberts, J.M.; Schwarz, J.P.; Spackman, J.R.; Stark, H.; Warneke, C.; Watts, L.A. Atmospheric emissions from the Deepwater Horizon spill constrain air-water partitioning, hydrocarbon fate, and leak rate. *Geophysical Research Letters* **2011**, *38*, L07803.
33. Ryerson, T.B.; Camilli, R.; Kessler, J.D.; Kujawinski, E.B.; Reddy, C.M.; Valentine, D.L.; Atlas, E.; Blake, D.R.; de Gouw, J.; Meinardi, S.; Parrish, D.D.; Peischl, J.; Seewald, J.S.; Warneke, C. Chemical data quantify Deepwater Horizon hydrocarbon flow rate and environmental distribution. *PNAS* **2012**, *109*(50), 20246-20253
34. Yvon-Lewis, S.A.; Hu, L.; Kessler, J. Methane flux to the atmosphere from the Deepwater Horizon oil disaster. *Geophysical Research Letters* **2011**, *38*, L01602.
35. Zhang, Y.; Zhao, H.-d.; Zhai, W.-d.; Zang, K.-p.; Wang, J.-y. Enhanced methane emissions from oil and gas exploration areas to the atmosphere - The central Bohai Sea. *Marine Pollution Bulletin* **2014**, *81*, 157-165.
36. Gentz, T.; Damm, E.; Schneider von Deimling, J.; Mau, S.; McGinnis, D. F.; Schlüter M. A water column study of methane around gas flares located at the West Spitsbergen continental margin. *Cont. Shelf Res.* **2014**, *72*, 107– 118.
37. Sakamoto, Y.; Miyazaki, K.; Tenma, N.; Komai, T.; Yamaguchi, T.; Shimokawara, M.; Ohga K. Simulation of a laboratory experiment for dissociation process of methane hydrate by depressurization. Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates; Chevron, Vancouver, B. C., Canada.
38. Kawamura, T.; Yamamoto, Y.; Ohtake, M.; Sakamoto, Y.; Komai, T.; Haneda, H. Experimental Study on Dissociation of Hydrate Core Sample Accelerated by Thermodynamic Inhibitors for Gas Recovery from Natural Gas Hydrate. Proceedings of the 5th International Conference on Gas Hydrate; Trondheim, Norway, 2005; pp. 3023–3028.
39. Kamata, Y.; Ebinuma, T.; Omura, R.; Minagawa, H.; Narita, Hideo; Masuda, Yoshihiro; Konno, Y. Decomposition experiment of methane hydrate sediment by thermal recovery method. Proceedings of the 5th International Conference on Gas Hydrate; Trondheim, Norway, 2005;
40. Minagawa, H.; Ito, T.; Kimura, S.; Kaneko, H.; Noda, S.; Narita, H. Depressurization and Electrical Heating of Hydrate Sediment for Gas Production. Proceedings of the Twenty-fifth International Ocean and Polar Engineering Conference Kona, Big Island, Hawaii, USA, 2015.
41. Fietzek, B.P.; Sobin, J.; Kapricheski, P.; Meyer, M.; Eftedal, T.; Nilsen, T.; Themann, S. A modular approach to subsea monitoring. *International Ocean Systems* **2016**, *20* (2), 6-9.

42. Lodolo E., Camerlenghi A., Brancolini G. 1993. A bottom simulating reflector on the South Shetland margin, Antarctic Peninsula. *Antarctic Science* **1993**, 5, 207-210.
43. Tinivella, U.; Accaino, F.; Della Vedova, B. Gas hydrates and active mud volcanism on the South Shetland continental margin. *Antarctic Peninsula. Geo-Marine Letters* **2008**, 28, 97-106.
44. Song, S.; Tinivella, U.; Giustiniani, M.; Singhroha, S.; Bünz, S.; Cassiani, G. 2018. OBS data analysis to quantify gas hydrate and free gas in the South Shetland margin (Antarctica). *Energies* **2018**, 11, 10.3390/en1123290.
45. Loreto, M.F.; Della Vedova, B.; Accaino F., Tinivella, U.; Accettella, D. Shallow geological structures on the South Shetland Trench. Antarctic Peninsula. *Ofioliti* **2006**, 31, 151–159.
46. Barker, D.H.N.; Christeson, G.L.; Austin, J.A.; Dalziel, W.D. Back arc basin evolution and cordilleran orogenesis: insights from newmocean-bottom seismograph refraction profiling in Bransfield Strait, Antarctica. *Geology* **2003**, 31, 107–110.
47. Klepeis, K.; Lowver, L.A. Tectonics of the Antarctic-Scotia plate boundary near Elephant and Clarence Islands, West Antarctica. *J. Geophys. Res.* **1996**, 101, 20211–20231.
48. Tinivella, U. A method for estimating gas hydrate and free gas concentrations in marine sediments. *Bollettino di Geofisica Teorica ed Applicata* **1999**, 40(1), 19–30.
49. Tinivella, U. The seismic response to over-pressure versus gas hydrate and free gas concentration. *Journal of Seismic Exploration* **2002**, 11, 283-305
50. Loreto, M.F.; Tinivella, U.; Accaino, F.; Giustiniani, M. Gas hydrate reservoir characterization by geophysical data analysis offshore Antarctic Peninsula). *Energies* **2011**, 4, 39–56.
51. Liping, L.; Zhile, S.; Lei, Z.; Nengyou, W.; Qin, Y.; Zuzhou, J.; Wei, G.; Hong, C.; Xilin, Z.; Bin, Z.; Cuiling, X.; Zhicong, S.; Yonggang, J. 2019. Progress in Global Gas Hydrate Development and Production as a New Energy Resource. *Acta Geologica Sinica* **2019**, 93(3), 731–755.
52. Tinivella, U.; Loreto, M.F.; Accaino F. Regional versus detailed velocity analysis to quantify hydrate and free gas in marine sediments: The South Shetland margin case study. *Geological Society Special Publication* **2009**, 319, 103-119.

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Chemical characterization of water present in the natural marine sediment samples containing gas hydrates.

Andrea Rossi¹, Stefano Ferraro^{1*}, Laura Petetta¹, Marco Zannotti¹ and Rita Giovannetti^{1,*}

¹ School of Science and Technology, Chemistry Division, University of Camerino, Via S. Agostino, 1, 62032 Camerino, Italy.

* Author to whom correspondence should be addressed. E-Mail: rita.giovannetti@unicam.it; stefano.ferraro@unicam.it

Abstract: Chemical composition in seawater of marine sediments, influences the phase behavior of natural gas hydrate by disturbing the hydrogen bond network in the water-rich phase before hydrate formation. The result is an inhibition in the hydrate formation with equilibrium conditions that are shifted to higher pressure and lower temperature. In this contest, the salts present in water act as thermodynamic inhibitors due to the interaction with the dipoles of the water molecules. For these reasons, more subcooling to overcome the structural changes is necessary in the hydrates formation. In this regards, in this study related to Task 1.1 called "Survey on marine natural gas hydrate" of PRIN project, some marine sediments samples, collected in National Antarctic Museum in Trieste, were analyzed and properties as pH, conductivity, salinity and concentration of main elements of water present in the sediments are reported. The results, obtained by ICP-MS and IC analysis, show that the more abundant cation is sodium and which, in smaller quantities but however not negligible are present calcium, potassium and magnesium, while the more abundant anions is chloride and appreciable is also sulfate. These results will be successively used to determine the "Thermodynamic parameters and the effect on salinity of water and hydrates formation" in the Task 2.2. of PRIN project.

Keywords: water chemistry; Antarctic sediment samples; salinity, gas hydrate

1. Introduction

Natural gas hydrates (NGH) are ice-like crystalline solids that consist of a hydrogen bonded, three-dimensional network of water molecules stabilized by included cages host gas molecules [1].

In this case, the interactions with the guest molecules occur with van der Waals forces by forming the hydrate lattice [2]. NGH are present in permafrost regions of sedimentary deposits and under the sea in outer continental margins. They are generally present in oceanic sediments, in deep-water sediments of inland lakes and seas and in polar sediment of continents and continental shelves; their presence is restricted to the external geosphere affecting therefore the physical and chemical properties of sediment near the surface [3]. Very important is that the energy concentrated in natural gas hydrates represents a very important energy source [4]. Temperature, forming pressure, the availability of appropriate gases and water features control the formation of gas hydrates while grain size distribution of a sediment can alter the distribution of hydrates.

The formation of gas hydrates is mainly determined by the availability of gas and water molecule at specific temperature and pressure condition, but the presence of impurity can influence the processes. Hydrate formation is a time dependent crystallization process including three stage: dissolution, nucleation, and growing. The dissolution phase consists in the migration of the guest molecule from the gas phase into the liquid phase. Nucleation is a microscopic and stochastic process, in which liquid water molecule cluster around a gas molecule forming small hydrate nuclei called clusters. Hydrate nuclei remain unstable until they reach the critical nucleation size necessary to overcome the free energy barrier and enter in the growth process. Nucleation process is free energy driven, that occur statistically random. A variety of substances, called inhibitors, affect their formation by thermodynamic inhibition, preventing the formation of gas hydrates; this occurs by altering the hydrogen bond network in the water-rich phase before the hydrate formation [5]. In this case the result is a shift to higher pressure and lower temperature in the hydrate formation equilibrium conditions. Thus, the inhibition of hydrate formation by the solvation of salt in the liquid water-rich phase is obtained by an increase competition between “water–salt coulombic forces” and “water–water hydrogen bond forces”. The inhibition mechanism has a colligative property: The more salt dissolved, the larger the shift of the equilibrium curve. In this contest, salts inhibit the hydrate formation because ionize in solution, ions are not found as guests and therefore they interact with the dipoles of the water molecules with stronger Coulombic bond. This behaviour causes cluster formation in which water is more attracted to ions respect to the hydrate structure [6]. In addition, during the hydrate formation process, ions can compete with guest molecules [7], with a decrease of the number of hydrogen bonds between water molecules due to ions solvation [8].

A secondary effect of this clustering is also a decrease in the solubility of potential hydrate guest molecules in water by salting-out. Both effects can combine to require substantially more subcooling to overcome the structural changes and cause the formation of the hydrates [7].

For this purpose, in this study, as section of 2017 Italian PRIN Project entitled “Methane recovery and carbon dioxide sequestration in methane hydrate reservoirs”, natural sediments containing NGH were studied in order to obtain an indication about the synthetic reproduction of gas hydrate in laboratory. Some marine sediment samples that contained NGH, sampled in Antarctic Peninsula during the summer of 2003–2004 by Italian National Antarctic Research Program [9] and collected on National Antarctic Museum in Trieste, were therefore chemically analyzed. Properties as pH, conductivity, salinity and concentration of the main ions on water present in the sediments are reported. The

obtained results will be used in order to determine the “Thermodynamic parameters and the effect of salinity on water and hydrates formation” in the Task 2.2. of PRIN project. The chemical physical water properties are therefore important for predicting and characterize the hydrate bearing sediments by permitting to obtain information to optimize methane extraction from hydrate containing sediments or for sequestering carbon dioxide in gas hydrate.

2. Materials and Methods

2.1. Samples preparation by leaching test

Sediment samples, collected in National Antarctic Museum in Trieste, were treated by ultrapure water (generated by Advantage A10 Millipore instrument) as leaching agent. Ratio between sediment weight and volume of ultrapure water was 1:5; the test was conducted for a total of 18 hours, after that the supernatant solutions were collected. Conductivity and pH values of eluates were measured by HQ40d HACH instrument. Samples were successively filtered with 0,22 μ M filters before the analysis.

2.2. Multi-elements determination

The concentrations of the elements in the leaching solutions were measured by Inductively Coupled Plasma-Mass spectrometry (ICP-MS Agilent Technologies, 7500 cx series) with the following operating conditions: power 1550W, carrier gas 1.03 l/min, make-up gas 0.00 l/min, sample depth 8 mm, nebulizer pump 0.1 r.p.s. and spray chamber temperature 2°C. The ICP operated in He mode in order to overcome most of the polyatomic interference by the collision cell. A typical performance test in He mode was as follows: He flux 3.1 ml/min, solution containing 10 ppb of ^9Be (9000 cps), ^{45}Sc (30000 cps), ^{56}ArO (300 cps), ^{115}In (30000 cps), ^{140}Ce (40000 cps) and ^{209}Bi (12000 cps). The same solution without ^9Be was used as internal standard for ICP-MS measurements. Calibration curves for the investigated elements were obtained by using aqueous (1% nitric acid) standard solutions prepared with appropriate dilution of stock standards (Fluka Analytical, Sigma Aldrich). The element concentrations were quantified using ChemStation System Software for ICP-MS (version B.03.07, Agilent Technologies, Inc. 2008, Tokyo, Japan). Limit of detection (LOD) was calculated both as three times the standard deviation (SD) of the element concentration in the calibration blanks and the ICP-MS raw counts were monitored to assure that signal/noise ratios were > 3 (data not shown).

2.3. Total Anionic Composition

Anionic composition of leaching solutions were evaluated by using Ion Chromatography (IC). IC apparatus (Dionex ICS-1000) is equipped with Dionex Reagent-free Controller 30 (RFC 30) as gradient elution system, AS50 auto sampler, conductimetric detector, Dionex AERS 500 4mm ionic suppressor and Chromeleon software as data acquisition software. IC separations were performed with Dionex IonPac AG11-HC Guard (4 x 50 mm) pre-column and Dionex IonPac AS11-HC Analytical (4 x 250mm) column. KOH was used as mobile phase with a flow rate of 1.0 ml/min and the gradient IC method was

used for the analysis. The initial mobile phase composition was 20 mM and changed linearly to 45 mM from 2 to 14 min, then followed by a return to the initial conditions within 4 min. The mobile phase was filtered through a 0.45 μm PTFE filter. The injection volume was of 25 μl .

Identification of analytes was carried out by comparing the retention times in the sample with those of a standard mixture for IC (1000 mg L⁻¹, Sigma-Aldrich TraceCERT). For the quantification, a calibration curve was obtained for each analyte by plotting peak areas versus their concentrations.

3. Results and Discussion

According to the experimental plan, in order to define the chemical physical characteristics of water inside sediments samples, after the leaching treatment with ultrapure water, measurements were performed on the obtained water solutions. All the results were calculated by considering averages of humidity % values for each carrot (30,89% for the GC01 and 31,64% for the GC02 series) [10] obtained by the previous characterization of the sentiments. All the analytes identification and quantification were carried out by using specific standard mixtures of elements or anions.

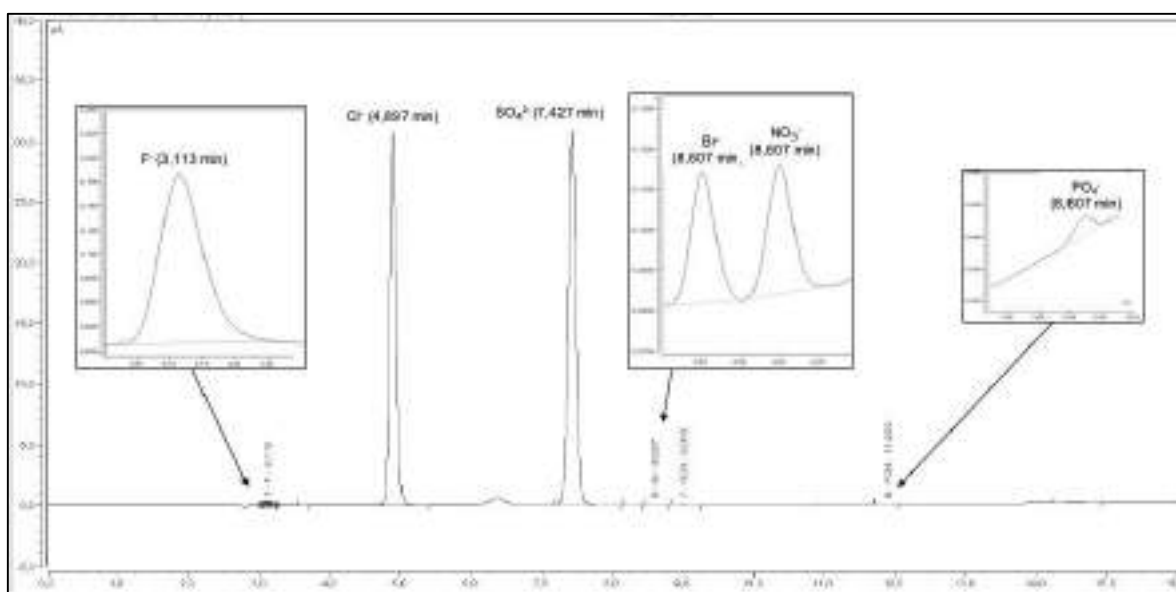
The measured pH and conductivity values (mS/cm) of the obtained eluates samples are reported in the Table 1.

Table 1. Conductivity and pH values of the eluate samples measured at 20°C.

Sample	pH	Conductivity* mS/cm	Conductivity° S/m
GC01S8	7.49	4.29	6.94
GC01S9	7.08	5.13	8.30
GC01S10	5.7	3.66	5.79
GC02S1	7.07	4.49	6.91
GC02S2	7.04	5.05	9.26
GC02S3	7.04	5.05	7.80
GC02S4	7.13	5.24	8.19
GC02S5	7.12	5.37	8.44
GC02S6	5.81	6.09	9.47
GC02S7	7.51	4.4	6.93

*Diluted samples; ° Calculated values related to samples dilution.

The anionic composition of the sample solutions, related to the water eluate samples obtained by the leaching test, were determined by IC analysis, by using of KOH as eluent, with gradient method and conductimetric detection. Typical obtained chromatogram is reported in Figure 1, where it is possible to observe that the major anionic compounds are chlorides and sulfates.

Figure 1. Representative IC chromatogram for anions detection in water eluate samples.

The results of the IC analysis related to the anions concentration of all samples are listed in Table 2, in which it is possible to observe that the major anions are Cl^- , SO_4^{2-} and very low concentration of Br^- is detected. The more abundant anion is Cl^- , but appreciable, and in one sediment comparable, is SO_4^{2-} .

Table 2. Anions (g/l) in the eluate samples obtained by IC analysis.

	GC01S8	GC01S9	GC01S10	GC02S1	GC02S2	GC02S3	GC02S4	GC02S5	GC02S6	GC02S7
Cl^-	20.2116	22.2304	13.2605	18.5411	19.5675	25.2590	22.1696	29.6955	27.1403	21.1107
SO_4^{2-}	4.3134	10.1236	10.1887	9.2180	22.8252	10.0938	7.6685	6.9298	11.8189	4.9152
Br^-	0.0802	0.0855	0.0571	0.0769	0.0765	0.0975	0.0927	0.1172	0.1070	0.0826
NO_3^-	<0.0032	<0.0032	<0.0013	<0.0012	<0.0032	<0.0031	<0.0013	<0.0013	<0.0012	<0.0013
F^-	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003	0.0337	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003

The results of the multi-element ICP-MS analysis are reported in Table 3 showing that the more abundant element is Na and that, in smaller quantities, but however not negligible are Ca, K and Mg.

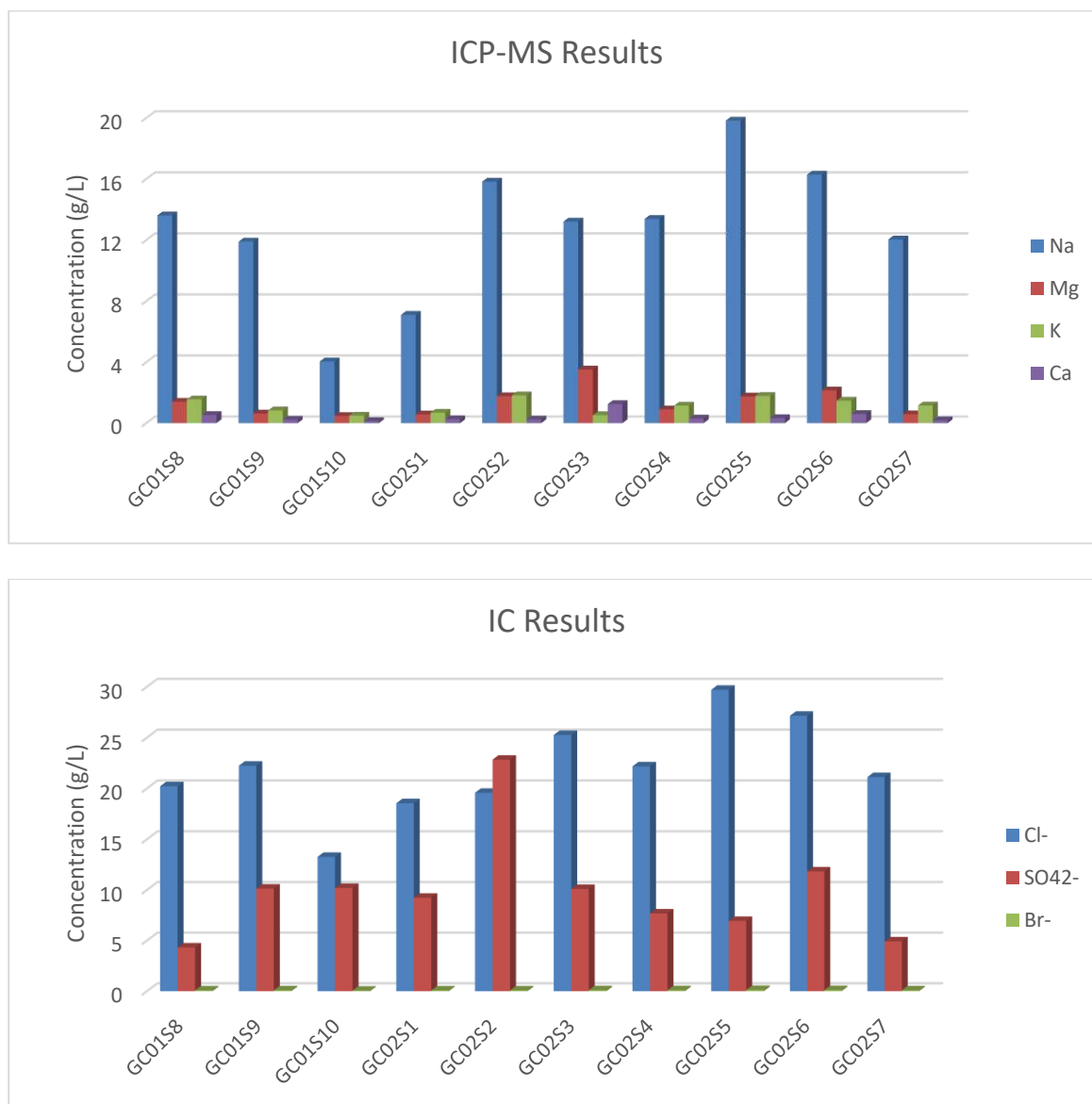
Table 3. Major elements (g/l) in the eluate samples obtained by ICP-MS analysis.

	GC01S8	GC01S9	GC01S10	GC02S1	GC02S2	GC02S3	GC02S4	GC02S5	GC02S6	GC02S7
B	0.0173	0.0109	0.0051	0.0057	0.0197	0.0180	0.0120	0.0161	0.0157	0.0153
Na	13.6150	11.8997	4.0433	7.1000	15.8302	13.2101	13.3838	19.8269	16.2839	12.0388
Mg	1.4000	0.6298	0.4708	0.5737	1.7659	3.5145	0.9009	1.7468	2.1447	0.5826
Al	0.0013	0.0009	0.0017	0.0002	0.0007	0.1762	0.0015	0.0007	0.0016	0.0025
K	1.5587	0.8351	0.4871	0.6860	1.8227	0.5259	1.1516	1.7846	1.4766	1.1568
Ca	0.5357	0.2269	0.1327	0.2607	0.2408	1.2498	0.3060	0.3286	0.5993	0.1891
Mn	0.0002	0.0001	0.0074	0.0011	0.0164	0.1712	0.0004	0.0010	0.0175	0.0002

Fe	0.0002	0.0004	--	--	0.0003	0.0903	0.0002	0.0006	0.0013	0.0006
Ni	0.0001	0.0001	0.0006	0.0001	0.0003	0.0093	0.0002	0.0003	0.0033	0.0002
Zn	0.0007	0.0003	0.0008	0.0002	0.0004	0.0097	0.0002	0.0001	0.0010	0.0001
Sr	0.0064	0.0035	0.0017	0.0027	0.0059	0.0082	0.0042	0.0066	0.0078	0.0028

In addition, in Figure 2, the concentration of majority elements and anionic compounds are graphically expressed.

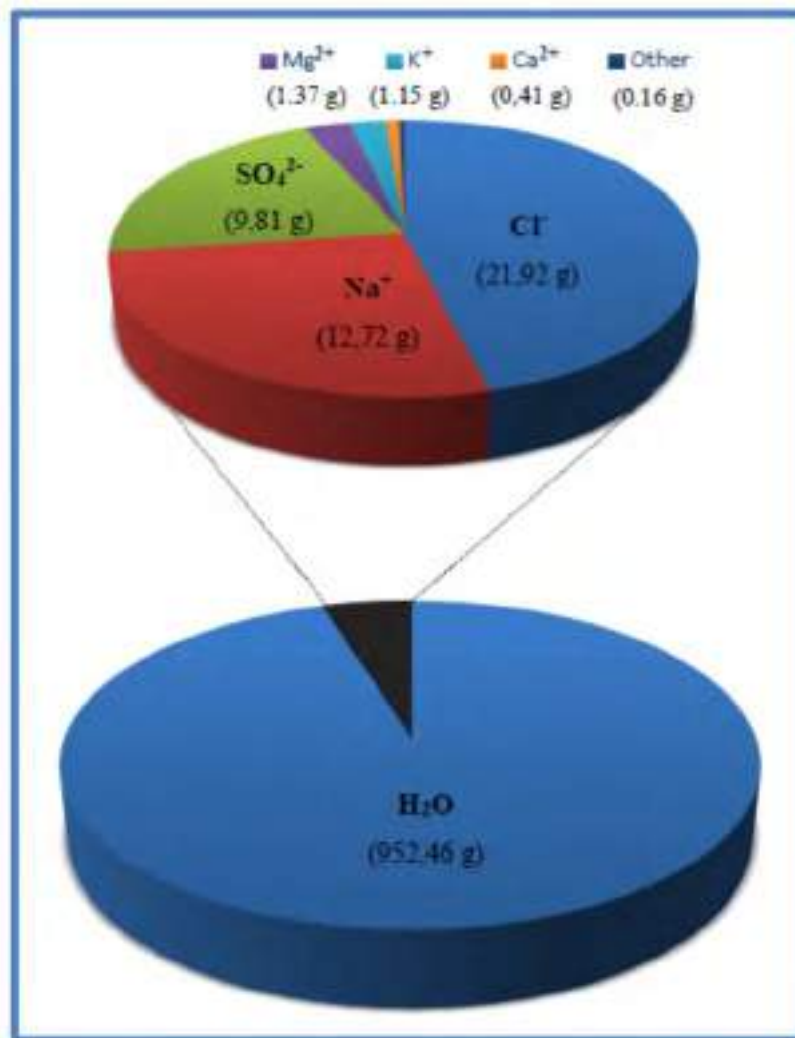
Figure 2. Effective concentration of major elements (a) and anions (b) present in water samples around sediments.



By its chemical composition, the water contained in the analyzed sediment samples represents therefore a solution consisting of about 95.2 % of water where dissolved salts are about 4.7 %. In Figure

3, the results reported in Table 2 and 3, are schematized in relation of chemical composition of 1 kg of water contained in the sediment samples. The obtained results demonstrate that the Salinity obtained by the mean of different sediment samples is 47,54 ‰ and it can be converted as function of the chlorinity Cl (‰) (mass of halides in a given mass of sea water) that, for the results reported here is defined by the relationship as $S (\text{‰}) = 2,18 \text{ Cl}(\text{‰})$

Figure 3. Chemical composition of 1 kg of water contained in the sediment samples.



The obtained results are in agreement with those related to other studies about the composition of the major components of sea water that demonstrated as the contained major cations and anions are constant and that their contribute to physical chemical properties permitting to treat ocean waters as an electrolyte solution. In addition, it was reported that the cations (Na⁺, Mg²⁺, K⁺, Sr²⁺) concentration is independent of the depth with the exception for Ca²⁺ that increase with the depth as result of the dissolution of CaCO₃, like in deep ocean waters, where the high pressure can affect the solubility [11].

4. Conclusions

Since the salts inhibit the formation of natural gas hydrate and it is well known that hydrate nucleation occurs preferentially in a region with low ion concentration, the investigation about the chemical composition of seawater containing NGHs is very important to obtain useful information for the comprehension of their formation mechanisms in the natural environment.

In order to obtain this information, we studied the chemical physical characteristics of sea water present in some marine sediment samples that contained NGH.

The obtained results show that 1 kg of water contained 4,7 % of salts, data in accordance with other studies regarding the chemical concentration of seawater.

The composition of seawater deduced from the obtained results is most important for understanding the environmental conditions under which NGHs are formed and could be used to reproduce the marine environment for the production of laboratory GHs and for the study of their formation under specific experimental conditions.

References

1. Sloan, E.D. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. *Nature* **2003**, 426, 353-359, doi:10.1038/nature02135.
2. Kumar, P.; Sathyamurthy, N. Theoretical studies of host-guest interaction in gas hydrates. *J Phys Chem A* **2011**, 115, 14276-14281, doi:10.1021/jp2089565.
3. Tinivella, U.; Giustiniani, M. An Overview of Mud Volcanoes Associated to Gas Hydrate System. In *Updates in Volcanology - New Advances in Understanding Volcanic Systems*, 2012; 10.5772/51270.
4. Yin, Z.; Linga, P. Methane hydrates: A future clean energy resource. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2019**, 27, 2026-2036, doi:10.1016/j.cjche.2019.01.005.
5. Holzamner, C.; Schicks, J.M.; Will, S.; Braeuer, A.S. Influence of Sodium Chloride on the Formation and Dissociation Behavior of CO₂ Gas Hydrates. *J Phys Chem B* **2017**, 121, 8330-8337, doi:10.1021/acs.jpcb.7b05411.
6. Holzamner, C.; Finckenstein, A.; Will, S.; Braeuer, A.S. How Sodium Chloride Salt Inhibits the Formation of CO₂ Gas Hydrates. *J Phys Chem B* **2016**, 120, 2452-2459, doi:10.1021/acs.jpcb.5b12487.
7. Sloan, E.D.; Koh, C.A.; Koh, C. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*; CRC Press: 2007.
8. Bai, D.; Wu, Z.; Lin, C.; Zhou, D. The effect of aqueous NaCl solution on methane hydrate nucleation and growth. *Fluid Phase Equilibria* **2019**, 487, 76-82, doi:10.1016/j.fluid.2019.01.008.
9. Tinivella, U.; Accaino, F.; Della Vedova, B. Gas hydrates and active mud volcanism on the South Shetland continental margin, Antarctic Peninsula. *Geo-Marine Letters* **2007**, 28, 97-106, doi:10.1007/s00367-007-0093-z.
10. U.Tinivella, S.P., C. de Vlttor, A. Esposito, F. Tomberlich, J. Falomo, A. Acquavita, P. del Negro, C. Fabbro, B. Cataletto. Studio sulle caratteristiche biogeochimiche di sedimenti prelevati da vulcani di fango antartici in aree interessate da gas metano idrato. Progetto BSP. **2005**.
11. Gianguzza, A.; Pelizzetti, E.; Sammartano, S. *Chemistry of Marine Water and Sediments*; Springer: **2002**.

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Experimental analysis on the possibility of coupling chemical inhibitors injection and CO₂ replacement strategies in natural gas hydrates reservoirs.

Federico Rossi ¹, Alberto Maria Gambelli ^{1, *}, Beatrice Castellani ¹, Mirko Filipponi ¹ and Andrea Nicolini ¹.

¹ CIRIAF, University of Perugia, Engineering Department, Via G. Duranti 67, 06125, Perugia, Italy.

* Corresponding author. E-Mail: alberto.mariagambelli@gmail.com

Abstract: Natural gas hydrates reservoirs may be considered one of the most important energy sources worldwide. During the last decades, several estimates of methane amount contained into hydrates deposits were made: even if results presented significant differences between each other, in all cases the value estimated falls in the range $10^{15} - 10^{18} \text{ m}^3$, making them the most abundant natural gas reserve in the world. Moreover, in literature is widely affirmed how the energy which can be produced from natural gas hydrates is more than two times greater than energy producible from all conventional energy sources put together. Research interest is justified for the possibility of improving a completely carbon neutral energy source. Lots of strategies were performed for deposit exploitation; from them, the CO₂/CH₄ exchange process is gaining more and more importance. Carbon dioxide is able to form hydrates with lower pressure and/or higher temperature values than methane. Thus, injecting CO₂ inside the reservoir layers and, at the same time, slightly modifying thermodynamic conditions (as mentioned previously), the replacement of methane with carbon dioxide into already existing water cages may be improved. Considering that the exchange process' ratio is equal to 1:1 (in case of maximum theoretical efficiency) and taking into account that the combustion of one methane molecule leads to the production of only one carbon dioxide molecule, the process impact on the atmosphere is very contained, until be considered, in cases where efficiency is particularly elevated, carbon neutral. Several techniques were thought for intervening in hydrates reservoirs; among them, the most explored and performed solutions are depressurization, thermal stimulation, chemical inhibitors injection and, obviously, CO₂ replacement. All methods present critical issues and disadvantages, which make the ratio between spent energy and produced energy too elevated for making the hydrates

reservoirs exploitation an industrial scale process. However, better results were reached by coupling different techniques. In literature the use of depressurization together with thermal stimulation was widely explored and documented; nowadays it is considered the most effective solution for intervening in hydrates deposits. Within this PRIN project, another combination was proposed and is now object of experimental investigation: the contemporary use of chemical inhibitors injection and CO₂ replacement strategies. In particular, sodium chloride case was taken into account. If its inhibitor effect is well known and documented in literature, very few information are available on its possible selective behaviour in function of the gaseous species involved into hydrates. To prove this, several CO₂ and CH₄ hydrates formation tests were carried out in presence of demineralised water and salt, adopting different concentration: 0, 32 and 37 g/l. For all salinity degree, equilibrium curves of both species hydrates were firstly tracked and then compared among them, with the aim of observing their mutual distance variations. Considering temperature values in the range 2.0 – 3.8 °C, for tests realized in pure demineralised water, the pressure gap existing between methane equilibrium curve (the higher one) and carbon dioxide (the lower) is comprised between 9.55 bar and 12.21 bar. Considering the same temperature interval, equilibrium curves of tests carried out with a salt concentration of 32 g/l showed a gap in the range 16.96 – 20.16 bar. Finally, in 37 g/l test the pressure difference was 15.40 – 19.67 bar. Results clearly proved how sodium chloride negative impact is greater for methane hydrates than carbon dioxide ones, making the pressure gap between their equilibrium curves greater. A wider thermodynamic region between the two species equilibrium means being able to promote the CO₂ replacement strategy with higher efficiency values, because of the possibility of moving deposit pressure – temperature conditions at higher distances from methane hydrate stability zone while remaining inside the CO₂ hydrates stability area.

Keywords: natural gas hydrate; carbon dioxide replacement; water salinity; chemical inhibitors; lab – scale reactor.

1. Introduction

The official languages of the Congress are Italian and English and papers can be written in one of the two languages. In case of papers written in Italian language, the authors are asked to replace the sentence “Author to whom correspondence should be addressed” with “Autore di riferimento”.

Gas hydrate are solid crystalline compounds formed under favourable thermodynamic conditions from mixtures of water molecules (also called hosts) and small molecules of gaseous compound (guests), such as methane (CH₄), hydrogen (H₂), nitrogen (N₂), helium (He) and carbon dioxide (CO₂). In hydrate structures, the gas molecules are entrapped inside cage-like cavities composed by hydrogen-bonded water molecules [1]. Stability and chemical characteristics of natural gas hydrate (NHG) are

investigated since 1930s [2]. Three main structures were identified: structural I (sI) and structural II (sII), which are cubic, and structure H (sH), which is hexagonal [3]. The structure shape is mainly affected by the gas guest molecules and thermodynamic conditions. Natural gas hydrate is mainly formed by two different phenomena: thermogenic and biogenic. The first one originates from the decomposition of organics, which causes the production of methane and other hydrocarbons, such as ethane (C_2H_6) and propane (C_3H_8); the second one is instead generated from methanogens. NGH reservoirs have been discovered in marine sediments and in permafrost regions. The most important marine deposits were founded in Gulf of Mexico, Indian Ocean, South China, Japan, Korea and Bearing Strait [4]. On the other side, the greatest permafrost areas dominated by hydrate presence are Alaska, Siberia, Qinghai-Tibet and Mackenzie Delta [5].

At least 99% of discovered NGH reservoirs has been found in marine continental margins, mostly at depths greater than 1000 m. Boswell and Collett (2011) affirmed that nowadays approximately $3 \cdot 10^{15}$ m³ of methane are entrapped into water cages and form NGH deposits [6]. Sediments containing natural gas hydrates are divided in three different types, in function of their morphology: pore filling, naturally fractured and massive/nodular.

The most common type is the first one, where hydrates accumulate in pore spaces present in sandstones or carbonate rocks. Since their discovery, NGHs have been considered a potential weapon for contrasting critical problems, such as the growing of energy demand and the climate change. Several uses were investigated and performed: their structures may be used for gas storage [7], gas transportation [8], refrigeration [9], gas mixture separation [10], marine water desalination [11] and others. In the past decades, several strategies for exploiting hydrate deposits were performed [12]. Depressurization strategy consists in lowering the deposit pressure below the hydrate equilibrium value at the local temperature, without varying this last parameter.

Thermal stimulation consists on a similar method, but modifying temperature and keeping pressure constant. Chemical inhibitor injection is a strategy based on moving the NGH equilibrium curve to higher pressure and lower temperature, leaving hydrate unstable at the local thermodynamic conditions.

Finally, the $CO_2 - CH_4$ replacement method expects the methane recovery through a little variation of the deposit conditions, in order to generate instability for NGH at the local conditions, and via carbon dioxide injection, which is able to form hydrate even at higher temperature and/or lower pressure than methane [13]. Moreover, this solution leads to a carbon dioxide permanent storage and permits to generate a carbon neutral energy source [14].

In the present experimental work, an investigation about the $CO_2 - CH_4$ replacement process in presence of a natural chemical inhibitor, sodium chloride (NaCl), was carried out. The hydrate formation is indeed hindered in presence of electrolytes dissolved in liquid water [15]. Experimental data, models and simulations about hydrate formation and dissociation in presence of electrolytes are widely shown in literature [16-18]. All these works prove how the presence of salt dissolved in water causes an increase of hydrate equilibrium pressure and/or a decrease of the equilibrium temperature [19].

The inhibitor effect is due to the competition between ions and guest molecules, which leads to a decrease of hydrogen bonds between water molecules [20]. Thus, the formation of water cages is hindered, and also clathrate structure stability is reduced [21]. Moreover, sodium chloride permits to avoid the greatest part of problems related to using chemical inhibitors: diffusion and effective permeability to solution in the reservoir, costs and environment preservation. The feasibility of carbon dioxide replacement process is due to the distance between CO₂ and CH₄ hydrate equilibrium curves [22]. Figure 1 shows a comparison between pressure-temperature data measured vs. time during methane hydrate and carbon dioxide hydrate formation processes.

Results related to this diagram have been shown in Gambelli and Rossi (2019) [22] and have been reached using the same experimental apparatus adopted for the present work, which will be briefly described in Section 2.

The experimental section of this work is involved in investigating if the dimensions of that thermodynamic area may change in function of water salinity. An increase of pressure and temperature range feasible for the replacement could make that process easier and could increase its efficiency. Moreover, water salinity of hydrate marine reservoirs changes in function of their geographic position [22] and the greatest percentage of them is located in sites characterized by a water salinity in the range of 30 – 37 g/l. Thus, in the experimental section of the present work, tests about methane hydrate and carbon dioxide hydrate formation were carried out with three different salt concentration values in water: 0 g/l (absence of salt), 30 and 37 g/l.

For each salinity degree, a comparison between methane and carbon dioxide equilibrium curves was carried out in order to verify this work hypothesis.

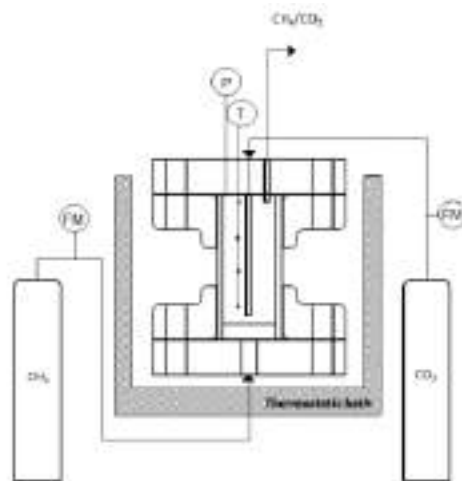
2. Materials and methods

2.1. Experimental apparatus

The lab – scale reactor equipped for the experimental tests has been already used for other previous research works and a detailed description of it is available elsewhere in literature [12, 14, 22]. However, in this section, its main characteristics are briefly summarized. The whole reactor was realized with 316SS stainless steel and has an internal cylindrical volume of 949 cm³; in particular, the diameter is 7.3 cm while the internal height is about 22.1 cm. Both the upper and the lower surface of that volume are sealed with two 316SS stainless steel flanges (both of them composed by two 4.7 cm thick plates).

Methane injection pipe goes through the lower flange, while the one for carbon dioxide injection is inserted in the upper flange. Here, other four channels are built for the insertion of four thermocouples and a manometer inside the internal volume.

Thermocouples are located at different depths, in order to precisely monitor the temperature and well identify the differences due to hydrate formation or dissociation. All devices are connected with a data acquisition system manufactured by National Instruments for monitoring and recording experimental data, which is operated with Labview software. Figure 1 shows a scheme of the completely assembled experimental apparatus. In that figure, each thermocouple position is indicated with a black dot situated on a vertical line defined with letter “T”.

Figure 1. Schematisation of the completely assembled experimental apparatus.

In the figure, thermocouples and the manometer are indicated respectively with “T” and “P” letters; fluximeters are described with “FM” and are situated between the reactor and the gas cylinders, for constantly monitoring the gas quantities injected inside the reactor. Finally, the whole reactor is inserted inside a thermostatic bath, used for regulating its internal temperature. That vessel is filled with water and glycol, and is refrigerated by a chiller, model GC – LT (by Euro – chiller).

2.2. Experimental apparatus

The internal volume is filled with silica quartz sand and pure demineralised water. Sand is composed of quartz spheres having an average diameter of 500 μm and a porosity equal to 34% (measured with a porosimeter, model Thermo Scientific Pascal 140). Gases used for these experimental tests are methane (CH_4) and carbon dioxide (CO_2), both provided by Air Liquide and characterised by ultra – high purity grade (UHP), with a purity degree respectively of 99.97% for methane and 99.99% for carbon dioxide. As far as experiments carried out in presence of an inhibitor, pure sodium chloride (NaCl) was used.

2.3. Experimental procedure

Firstly, methane was introduced at a pressure value fractionally higher than the atmospheric pressure (at least 1.1 – 1.2 bar), for completely removing air inside the reactor. Then, the hydrate formation process begun. Tests consist only in the formation phase, because of the necessity of comparing equilibrium pressure – temperature values due to tests with CH_4 and CO_2 . Gas injection started once the internal temperature reached 2 – 3 $^{\circ}\text{C}$ and was stabilized around this value. As soon as P – T conditions reached values suitable for hydrate formation, the process begun.

Pressure and temperature values were measured at the beginning and at the end of all tests. Moles of gas injected inside the reactor were measured with fluximeters and also calculated. In fact, the initial gas flow, introduced for air removing, may cause relevant errors in the final measure. Thus, considering the internal volume useful for hosting gas, temperature, pressure and calculating the compressibility

factor with the Peng – Robinson equation, the correct quantity of gaseous moles injected inside the reactor was evaluated. Moles of formed hydrate were calculated considering the difference between the initial and the final pressure value.

Finally, the process efficiency was evaluated using the ratio between the theoretical pressure that, considering other parameters, should be registered at the end of the formation process and the real pressure, measured at the end of the test. The theoretical one was evaluated using CSM.HYD software.

3. Results and discussion

The experimental section consists in 18 hydrate formation tests, carried out at three different salt concentrations: 0, 30 and 37 g/l. For each salinity degree, six tests were made (three with methane and three with carbon dioxide).

For brevity reasons, only two tests for each salinity degree were selected and shown in this paper. A table resuming all parameters of interest is shown. Each diagram, which will be shown in the following sections, compares two different tests, realized with the same salinity degree but using different gaseous compounds.

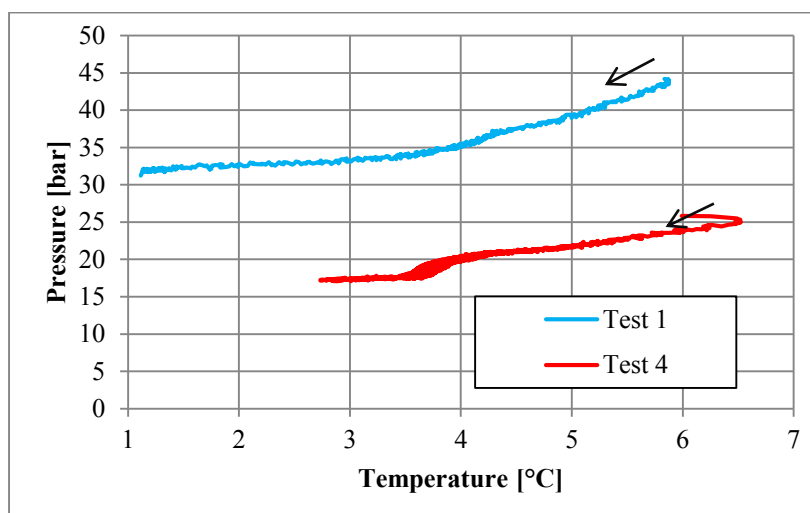
3.1. Tests carried out in pure demineralized water.

Table 1. Parameters related to Test 1 (with CH₄) and Test 4 (with CO₂).

Parameters	Test 1	Test 4	Measure units
P _i	44.21	25.82	bar
T _i	5.84	5.99	°C
P _f	31.22	17.09	bar
T _f	1.12	2.86	°C
Z _i	0.87	0.83	–
Z _f	0.90	0.89	–
mol _{INJ}	0.556	0.435	mol
mol _{HYD}	0.189	0.122	mol
mol _{DISS}	–	0.004	mol
η	0.915	0.909	–

In this table, as in the following, P and T indicates pressure and temperature, Z is the compressibility factor, calculated with the Peng-Robinson equation; subscript “i” and “f” indicate the beginning and the ending of the process.

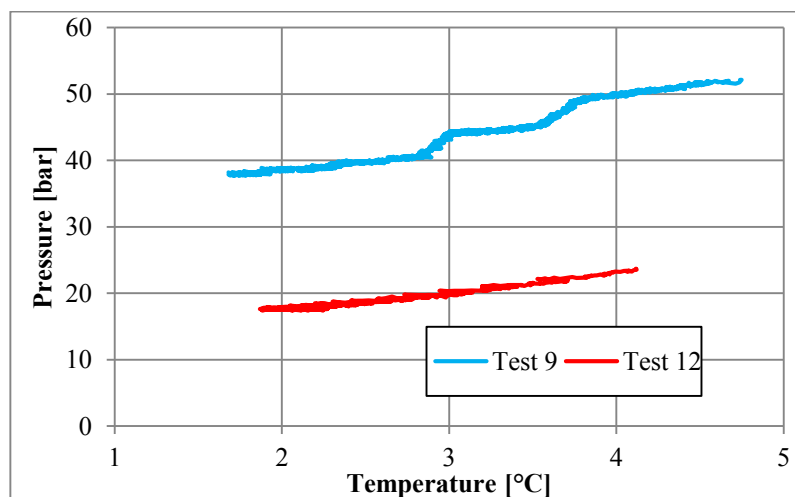
Last four parameters describe (in order of lecture): moles of gas injected inside the reactor, moles of formed hydrate, moles of CO₂ dissolved in water during the injection phase and the process efficiency.

Figure 2. Comparison between Test 1, carried out using CH₄, and Test 4, performed with CO₂.

3.2. Tests carried out in presence of salt, with a concentration of 32 g/l.

Table 2. Parameters related to Test 9 (with CH₄) and Test 12 (with CO₂).

Parameters	Test 9	Test 12	Measure units
Pi	52.14	24.38	bar
Ti	3.48	2.89	°C
Pf	38.21	17.62	bar
Tf	0.86	2.26	°C
Zi	0.84	0.88	—
Zf	0.88	0.92	—
mol _{INJ}	0.682	0.243	mol
mol _{HYD}	0.221	0.089	mol
mol _{DISS}	—	0.005	mol
η	0.747	0.882	—

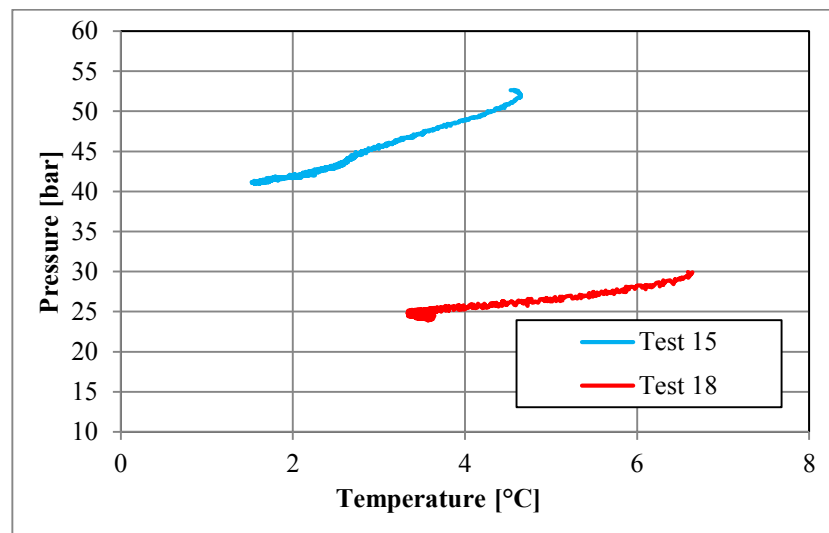
Figure 3. Comparison between Test 9, carried out using CH₄, and Test 12, performed with CO₂.

3.3. Tests carried out in presence of salt, with a concentration of 37 g/l.

Table 3. Parameters related to Test 15 (with CH₄) and Test 18 (with CO₂).

Parameters	Test 15	Test 18	Measure units
Pi	52.63	29.94	bar
Ti	4.53	6.69	°C
Pf	41.14	24.26	bar
Tf	1.52	3.59	°C
Zi	0.84	0.81	–
Zf	0.87	0.85	–
mol _{INJ}	0.684	0.401	mol
mol _{HYD}	0.186	0.088	mol
mol _{DISS}	–	0.005	mol
η	0.694	0.716	–

Figure 4. Comparison between Test 15, carried out using CH₄, and Test 18, performed with CO₂.



3.4. Evaluation about dimension of the area useful for CH₄/CO₂ replacement strategies in function of salinity.

In this last section, the effect of salinity on the thermodynamic region existing between methane and carbon dioxide equilibrium curve was analysed. The aim is to show how sodium chloride may improve the CH₄/CO₂ replacement efficiency. A greater distance between methane and carbon dioxide P–T diagrams guarantees the possibility of injecting CO₂ inside the NGH reservoir with thermodynamic conditions farther from the methane hydrate stability zone than cases where those curves are nearer. Thus, it is possible to reach a higher CH₄ hydrate dissociation and an increase of the replacement rate. An analysis of the differences between CH₄ and CO₂ pressure values versus temperature was made. Considering that hydrate formation is a stochastic process, tests started and finished at different temperature values from each other, so that a comparison has been possible in a limited temperature

range (2.0-3.8 °C). In this range, pressure difference was calculated each 0.2 °C. With the aim of showing the worst configuration possible for proving the work hypothesis, for each considered temperature value, the lowest pressure for CH₄ tests and the highest one for CO₂ tests were taken into account; thus, the shortest distance between methane and carbon dioxide experiments was considered. In the following table, the distance between CH₄ and CO₂ formation pressure values is shown in the range of 2.0 – 3.8 °C for all tests.

Table 4. Pressure difference between CH₄ and CO₂ formation tests at different salinity concentrations.

T [°C]	Tests without salt			Tests with 32 g/l of salt			Tests with 37 g/l of salt		
	P _{CH4} [bar]	P _{CO2} [bar]	ΔP [bar]	P _{CH4} [bar]	P _{CO2} [bar]	ΔP [bar]	P _{CH4} [bar]	P _{CO2} [bar]	ΔP [bar]
3.8	34.90	22.69	12.21	42.52	22.36	20.16	48.34	28.67	19.67
3.6	34.43	22.22	12.21	41.83	22.07	19.76	47.66	28.49	19.17
3.4	33.77	21.36	12.41	39.54	21.26	18.28	47.01	28.37	18.64
3.2	33.31	20.97	12.34	38.66	20.39	18.27	46.36	28.15	18.21
3.0	31.88	20.95	10.93	37.79	20.35	17.44	45.67	28.02	17.65
2.8	30.89	20.63	10.26	36.89	19.26	17.63	44.85	27.88	16.97
2.6	30.57	20.31	10.26	36.42	18.85	17.57	43.54	27.87	15.67
2.4	30.01	19.87	10.14	35.79	18.46	17.33	42.86	27.79	15.07
2.2	29.13	19.73	9.40	35.01	18.14	16.87	42.36	26.96	15.40
2.0	28.86	19.31	9.55	34.88	17.92	16.96	41.95	26.55	15.40

Results clearly show how sodium chloride strongly affect ΔP; in particular, the difference between methane and carbon dioxide diagrams, evaluated in absence of salt, is in the range of 9.4 – 12.41 bar, while in the other two cases that distance is considerably higher: 16.87 – 20.16 for tests carried out with 32 g/l of salt and 15.40 – 19.67 for tests with 37 g/l. Thus, salt represents an ally for improving CO₂ replacement strategies, even if it is an inhibitor for hydrates, independently by the kind of gas inside the ice structures. While this aspect is well shown in Table 4, what happened with the increase of salt concentration does not appear clearly. In particular, ΔP values in tests carried out with respectively 32 g/l and 37 g/l are very similar and, with the only exception of values measured at 3.4 °C and 3.0 °C, the distance in pressure is higher in the first group of tests (32 g/l). This result is in contrast with how previously determined. The reason is in the amplitude of temperature range taken into account: for values higher than 4.0 °C, ΔP parameter is consistently higher in tests carried out with 37 g/l of salt. Moreover, the CH₄ test used for defining pressure for the third group is significantly far from other two tests, which show higher pressure values at the same temperature. The not negligible distance between tests belonging to the same group did not appear in 32 g/l groups, whose trend are more similar to each other than tests belonging to other groups; thus, in Table 4, ΔP parameter for tests carried out with a salt concentration of 37 g/l appears less pronounced than its really value.

In conclusion, results prove how a hydrate inhibitor may play a key role during the application of CO₂/CH₄ replacement strategies in a NGH reservoir; in particular, sodium chloride is able to increase the thermodynamic area where carbon dioxide hydrate formation and stability is guaranteed while the

opposite trend happens for methane hydrate. Future works will be necessary for better analyse and catalogue ΔP values versus salt concentration. Moreover, this inhibitor is characterised by very low costs and does not affect the external environment.

4. Conclusions

This paper describes an experimental work focused on analysing the effect of sodium chloride on the CO_2/CH_4 exchange process in a NGH reservoir. Using three different salt concentrations (corresponding to 0, 32 and 37 g/l), 18 hydrate formation tests were carried out, six for each salinity value (three methane hydrate and three carbon dioxide formation tests). Results of methane formation tests were compared with the ones of previous works, in order to better comprehend the hydrate formation process in a lab – scale reactor. The inhibitor effect of sodium chloride clearly appeared in test results, on both hydrate types. However, this disadvantageous effect mainly involved methane hydrate. Thus, an increase of the region existing between pressure – temperature diagrams of these two compounds during the hydrate formation phase occurs, which means the possibility of moving thermodynamic conditions farther from methane hydrate stability zone and, at the same time, ensuring the possibility to form CO_2 hydrate. In conclusion, based on experimental results shown in this work, sodium chloride may be considered an ally for increasing the CO_2 replacement process efficiency. Future works will be focused on a more detailed analysis of salt effect in function of its concentration in water, in order to provide a greater quantity of useful data. Moreover, the same research will be repeated with different hydrate inhibitors: if the interest of exploring salt properties stays in its availability directly inside the hydrate reservoirs, other inhibitor compounds might guarantee similar results, without significantly increasing costs and avoiding any environment impact.

References

1. E.D. Sloan, C.A. Koh, Clathrate Hydrates of Natural Gases, third ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 2008.
2. Makogon YF. Natural gas hydrates – a promising source of energy. Journal of Natural Gas Science and Engineering 2010;2:49–59.
3. Li XS, Xu CG, Zhang Y, Ruan XK, Li G, Wang Y. Investigation into gas production from natural gas hydrate: A review. Applied Energy 172(2016) 286-322.
4. Paull C, Reeburgh WS, Dallimore SR, Enciso G, Koh CA, Kvenvolden KA, et al. Realizing the energy potential of methane hydrate for the UnitedState. Washington DC: National Research Council of the National Academies; 2010.
5. L Liua, BJ Ryu, Z Sunb, N Wu, H Cao, W Geng, X Zhang, Y Jia, C Xu, L Guo, L Wang Monitoring and research on environmental impacts related to marine natural gas hydrates: Review and future perspective. Journal of natural gas science and engineering 65 (2019) 82-107.
6. Boswell R, Collett TS. Current perspectives on gas hydrate resources. Energy Environ. Sci. 4 (2011) 1206 – 1215.

7. Y. Park, D.Y. Kim, J.W. Lee, D.G. Huh, K.P. Park, J. Lee, H. Lee, Sequestering carbon dioxide into complex structures of naturally occurring gas hydrates, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 103 (2006) 12690e12694.
8. J.S. Gudmundsson, Method for production of gas hydrate for transportation and storage. US Patent No. 5536893, 1996.
9. S. Hashimoto, T. Makino, Y. Inoue, K. Ohgaki, Three-phase equilibrium relations and hydrate dissociation enthalpies for hydrofluorocarbon hydrate systems: HFC-134a, -125, and -143a hydrates, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 4951e4955.
10. A.M. Gambelli, B. Castellani, A. Nicolini, F. Rossi. Gas hydrate formation as a strategy for CH₄/CO₂ separation: experimental study on gaseous mixtures produced via Sabatier reaction. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 71 (2019) 102985.
11. A. Aliev, R. Yusifov, A. Tairov, A. Sarydzhanov, R. Mirzoeva, Y. Yusifov, Mathematical modeling of seawater desalination by the gas hydrate method, *Theor. Found. Chem. Eng.* 45 (2011) 185e189.
12. F. Rossi, A.M. Gambelli, D.K. Sharma, B. Castellani, A. Nicolini, M.J. Castaldi: Simulation of methane hydrates formation in seabed deposit and gas recovery adopting carbon dioxide replacement strategies. *Applied Thermal Engineering* 148 (2019) 371–381.
13. Englezos P. Clathrate hydrates. *Ind Eng Chem Res* 1993;32:1251–74.
14. B. Castellani, A.M. Gambelli, A. Nicolini and F. Rossi. Energy and Environmental Analysis of Membrane-Based CH₄-CO₂ Replacement Processes in Natural Gas Hydrates. *Energies* 2019, 12, 850.
15. K.M. Sabil, A.R.C. Duarte, C. Zevenbergen, M.M. Ahmad, S. Yusup, A.A. Omar, C.J. Peters, Kinetic of formation for single carbon dioxide and mixed carbon dioxide and tetrahydrofuran hydrates in water and sodium chloride aqueous solution, *Int. J. Greenh. Gas Con.* 4 (2010) 798e805.
16. A.H. Mohammadi, W. Afzal, D. Richon, Gas hydrates of methane, ethane, propane, and carbon dioxide in the presence of single NaCl, KCl, and CaCl₂ aqueous solutions: experimental measurements and predictions of dissociation conditions, *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2008) 1693e1697.
17. M. Kharrat, D. Dalmazzone, Experimental determination of stability conditions of methane hydrate in aqueous calcium chloride solutions using high pressure differential scanning calorimetry, *J. Chem. Thermodyn.* 35 (2003) 1489e1505.
18. M.J. Cha, Y. Hu, A.K. Sum, Methane hydrate phase equilibria for systems containing NaCl, KCl, and NH₄Cl, *Fluid Phase Equilib.* 413 (2016) 2e9.
19. R.W. Bradshaw, J.A. Greathouse, R.T. Cygan, B.A. Simmons, D.E. Dedrick, E.H. Majzoub, Desalination utilizing clathrate hydrates, 2008. LDRD Final Report. Sandia report SAND2007-6565.
20. R.H. Tromp, G.W. Neilson, A.K. Soper, Water structure in concentrated lithium chloride solutions, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 8460e8469.
21. H. Lu, R. Matsumoto, Y. Tsuji, H. Oda, Anion plays a more important role than cation in affecting gas hydrate stability in electrolyte solution? -A recognition from experimental results, *Fluid Phase Equilib.* 178 (2001) 225e232.
22. A.M. Gambelli, F. Rossi: Natural gas hydrates: Comparison between two different applications of thermal stimulation for performing CO₂ replacement. *Energy* 172 (2019) 423 – 434.

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Temperature and salinity effects on the Raman OH-stretching vibration bands of water: starting point to know hydrate occupancy and unreacted water in the gas hydrates.

Andrea Rossi¹, Marco Minicucci^{2*}, Marco Zannotti¹, Francesco Nobili¹, Andrea Di Cicco², Rita Giovannetti^{1*}

¹ School of Science and Technology, Chemistry Division, University of Camerino, Via S. Agostino, 1, 62032 Camerino, Italy.

¹ School of Science and Technology, Physics Division, University of Camerino, Via Madonna delle Carceri, 9, 62032 Camerino, Italy.

* Author to whom correspondence should be addressed. E-Mail: rita.giovannetti@unicam.it; marco.minicucci@unicam.it

Abstract: Properties of gas hydrates can be in situ detected by Raman spectroscopy in order to determine structure, evolution, composition, cage occupancies and vibrational spectra of the guest molecules. Temperature, pressure, dissolved ions and cooperative effects related to hydrogen bonds and solute solvation promote structural changes on water molecules. In order to know the effects of different parameters on water OH-stretching vibrations, we present an experimental Raman study on how the addition of sodium chloride to liquid water under different temperature conditions influences the water hydrogen bonds. To this purpose, Raman spectra of ultrapure water and of NaCl water solutions were acquired under different temperature conditions. Experiments were performed with an excitation wavelength of 532 nm, a total acquisition time of 300 seconds at 20 and -20 °C respectively. The obtained preliminary results demonstrated that salinity and temperature affected OH-stretching vibrations and that the results can be correlated with the NaCl concentrations. These obtained results represent the starting point in order to obtain data about hydrate occupancy and unreacted water in the gas hydrate mass in different experimental conditions.

Keywords: Raman spectra, water solutions, NaCl, OH-stretching vibrations, gas hydrate.

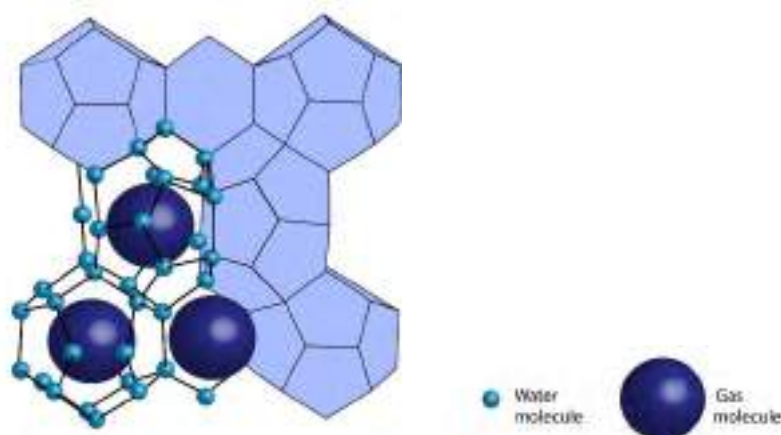
1. Introduction

Water presents many unique properties with important functions in a large number of chemical reactions in natural systems. Water molecule has both double-donor and double-acceptor hydrogen-bond functionality that permit to obtain a wide range of flexibility without substantial loss of hydrogen-bonding energy. Hydrogen bond network is therefore not static due to formation and breaking of hydrogen bonds that makes possible many of the processes that occur in water. A variety of parameters such as temperature, pressure and dissolved ions promote structural changes on water molecules with cooperative effects related to hydrogen bonds. For this, it is difficult to define the hydrogen-bond structure of an assembly of water molecules in the absence of precise information about the location of the hydrogen atoms and the dynamics of their motion [1].

In the 21st century, natural gas hydrates are under development as unconventional energy sources. Clathrate hydrates are ice-like inclusion compounds characterized by hydrogen-bonded network of water molecules with a number of large or small cavities. They can be formed at high pressures and low temperatures and their structures are characterized by nonpolar guest molecules surrounded by hydrogen-bonded water cages[2].

Depending on size and shape of guest molecules, different cages are formed in which water molecules combine to form the hydrate of specific crystallographic structures. Guest molecules such as methane or CO₂ can be encaged to form gas hydrate (GH) as in the schematic representation in Figure 1 where the gas (large sphere) is enclosed in a cage formed by water molecules. Three different natural GH structures can exist: (1) structure I (sI), which includes small-cage pentagonal dodecahedron (5¹²) and large-cage tetrakaidekahedron (5¹²6²); (2) structure II (sII), which includes small-cage pentagonal dodecahedron and large-cage exakaidekahedron (5¹²6⁴); and (3) structure H (sH), which includes small-cage pentagonal dodecahedron, medium-cage irregular dodecahedron (4³5⁶6³) and large-cage icosahedron (5¹²6⁸). Structure sI can accommodate small guest molecules (size range 0.4–0.550 nm) like methane, ethane, carbon dioxide; structure sII can accommodate guest molecules of sizes ranging from 0.6 to 0.7 nm like propane, iso-butane and so on; finally, sH can be formed from both large and small guest molecules (size range 0.8–0.9 nm) like methane + neohexene, methane + cycloheptane and so on [3].

Figure 1. Schematic representation of cages of clathrate hydrates structure.



Salts present in water act as thermodynamic inhibitors of GH, by disturbing the hydrogen bond network before hydrate formation [4] with consequent shift of equilibrium curve to lower temperature and higher pressure [5]. This effect is related to competition between coulombic and hydrogen bond forces related to water – salt and water–water respectively [6]. A decrease in the solubility of guest molecules occurs as secondary effect of this clustering by “salting-out.” The results of both effects is that more subcooling is necessary to overcome the structural changes necessary to obtain the hydrate formation [6].

Raman spectroscopy is a powerful technique for the investigation of molecular structure and appropriate for the analysis of water, aqueous solutions and its solid phases. Raman spectrum of water can be divided into three zones; the first, below 400 cm^{-1} , is due to translational/vibrational bands, the second at about 1600 cm^{-1} is related to OH–bending bands, and the third, the most intense, is in the range $3000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ and regards the OH–stretching (OHs) band. This band permits to study parameters affecting the water hydrogen bonds, by modification of inter-molecular coupling of symmetric and asymmetric OH-stretching vibrations, giving information about local structures and dynamic properties of water, aqueous solutions and its phase. The Raman OHs band profile related to liquid water consists of three main components indicating multiple, single and non-bond hydrogen bonding [7],[8],[9].

In this study, in order to test a specific Raman method useful as starting point to obtain data about hydrate occupancy and unreacted water in the hydrate mass, related to specific section of 2017 Italian PRIN Project entitled “Methane recovery and carbon dioxide sequestration in methane hydrate reservoirs”, we have correlated the Raman results regarding to the modification induced by the salt and temperature on water OH-stretching vibrations in different experimental conditions.

2. Experimental

2.1. Samples preparation

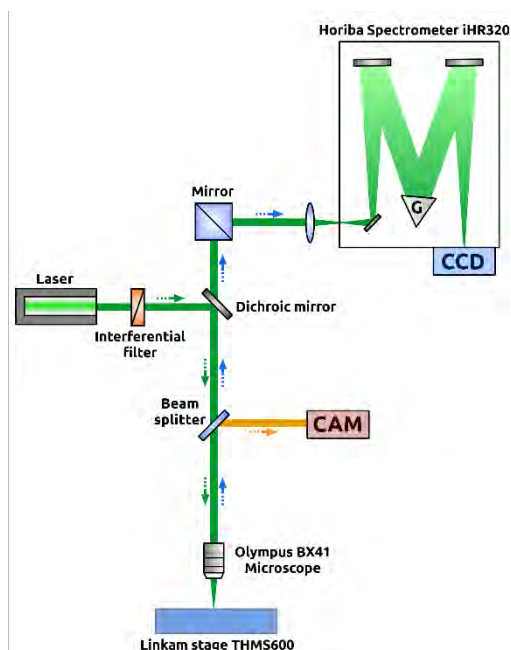
The materials used for the experiments were NaCl (Aldrich), ultrapure water (conductivity $0,18\text{ }\mu\text{S/cm}$) obtained by Advantage A10 Millipore instrument. Aqueous solution of different NaCl concentrations (from 0 to 200 mg/l) were prepared. All the reagents were of analytical grade without further purification.

2.2. Raman setup

Raman spectra were collected with a Micro-Raman setup (Figure 2) that consists of a Czerny-Turner spectrometer (iHR320 Horiba Scientific) equipped with 600 g/mm grating (resolution 7 cm^{-1}) and an open space microscope to accommodate a Linkam THMS600 cell for low/high temperature conditions (ranging from $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $600\text{ }^{\circ}\text{C}$). The experiments were performed with a laser having an excitation wavelength of 532 nm (max power 50 mW), the total acquisition time for each spectrum was 300 s and two were the working-temperatures: $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. This RAMAN setup was based on a back-scattering configuration and allowed to collect the spectrum through an Olympus LMPLFLN50XBD long

distance objective (working distance of 10.6mm). The backscattered radiation is collected by a Sincerity cooled CCD camera with 1024x226 pixels.

Figure 2. Raman setup.

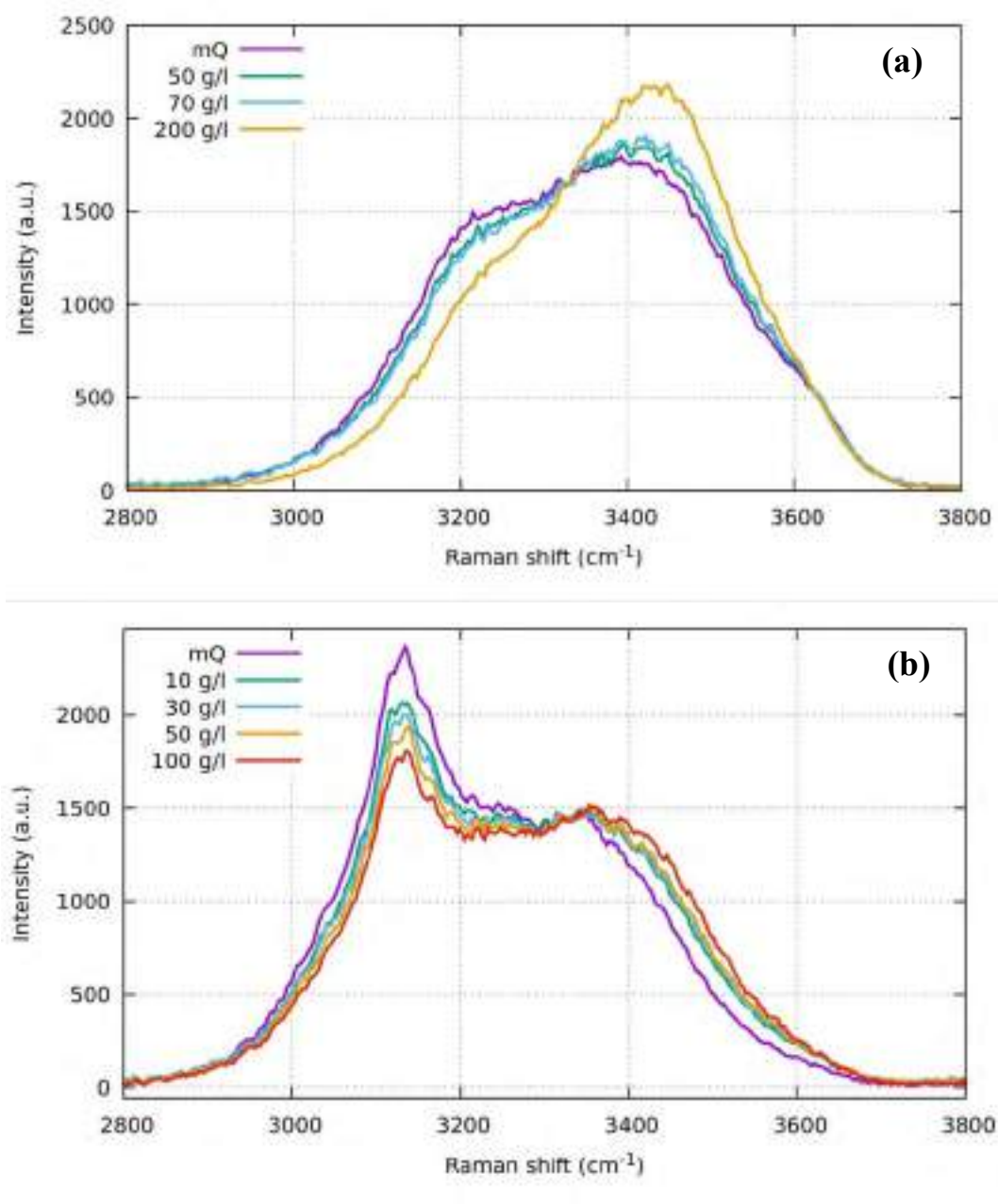


3. Results and Discussion

NaCl solutions that dissociate into sodium and chloride ions are not Raman active but, however, their detection in solution can be obtained indirectly by the observation of their influence on water vibrations and therefore in the modification of water Raman spectrum. In this case, sodium and chloride ions orient towards the oxygen and hydrogen respectively but, only the interaction with chloride anions perturbs water molecules by broken the hydrogen bonds, while sodium ion presents only a negligible effect [10]. The effect on water molecule, that can be attributed to modification of hydration shell of chloride, produces an increase of the amount of free O-H [11] with related change of OHs band.

The effects of different dissolved NaCl concentration in comparison with ultrapure water (mQ) on the relative OHs vibration band of water at 20 °C and at atmospheric pressure is described in Figure 3 (a). As it may be observed, with increasing concentration of NaCl, the band at around 3300 cm⁻¹ (symmetric OHs) decreases in intensity while that at around 3400 cm⁻¹ (asymmetric OHs) increased. When the same previous solutions were studied at -20°C, Raman spectra changed as reported in Figure 3(b). In these temperature conditions the region at about 3400 cm⁻¹ decreases in the intensity while, on the contrary, the region below 3300 cm⁻¹ shows clearly an increase of the intensity and therefore this band can be considered as an indicator of the ice. In this case, the water expansion and stability, which occurs in the ice phase, produces the reduction of vibrational modes [12]. On the contrary, in the liquid phase however, due to flexible structure, the asymmetric stretching is more intense. The Raman spectra of ice in the presence of NaCl shifted at higher frequencies according to the increase of NaCl concentrations showing that the contribution of the region below 3300 cm⁻¹ decreases.

Figure 3. Raman spectra collected: (a) at 20°C at several NaCl concentration (0.0, 50.0, 70.0 and 200.0 g/l respectively); (b) at -20°C at several NaCl concentration (0.0, 10.0, 30.0, 50.0 and 100.0 g/l).



In the liquid state (Fig. 3a), the increase in NaCl concentration produced therefore a decrease of the number of hydrogen bonds, with a frequency shift and an increase of the intensity of the asymmetric part of the OHs band. This effect is also detected in the solid state with the increase in NaCl concentration by producing shift to higher frequency.

All the bands of water are related to different components and derive from different hydrogen bonded environment. In order to clarify the spectral change and to assign each vibrational mode, bands deconvolution is necessary; generally five components are used for a good description of OHs band [13].

In our case the results of deconvolution related to Raman spectrum of mQ water at 20°C is reported in Figure 4 where, of the five obtained bands, the two main are detected at 3400.3 cm⁻¹ and 3215.5 cm⁻¹. When the deconvolution is applied to Raman spectrum of mQ water at -20°C (Figure 5), the obtained more intense peak is related to the band detected at 3131.6 cm⁻¹.

Figure 4. Decomposition of OHs band into five bands of mQ water at 20 °C.

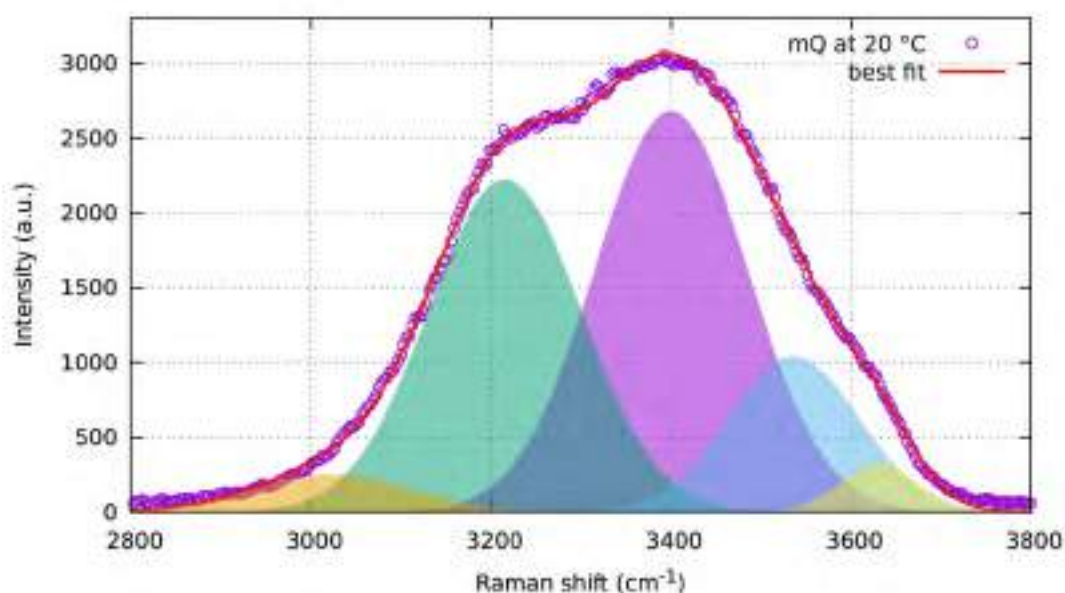
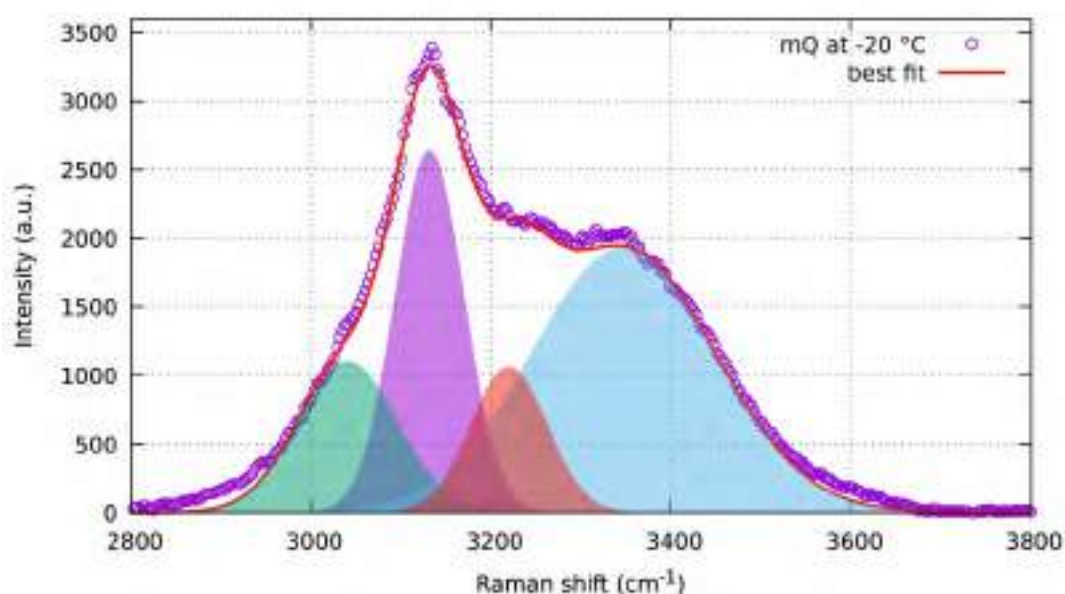


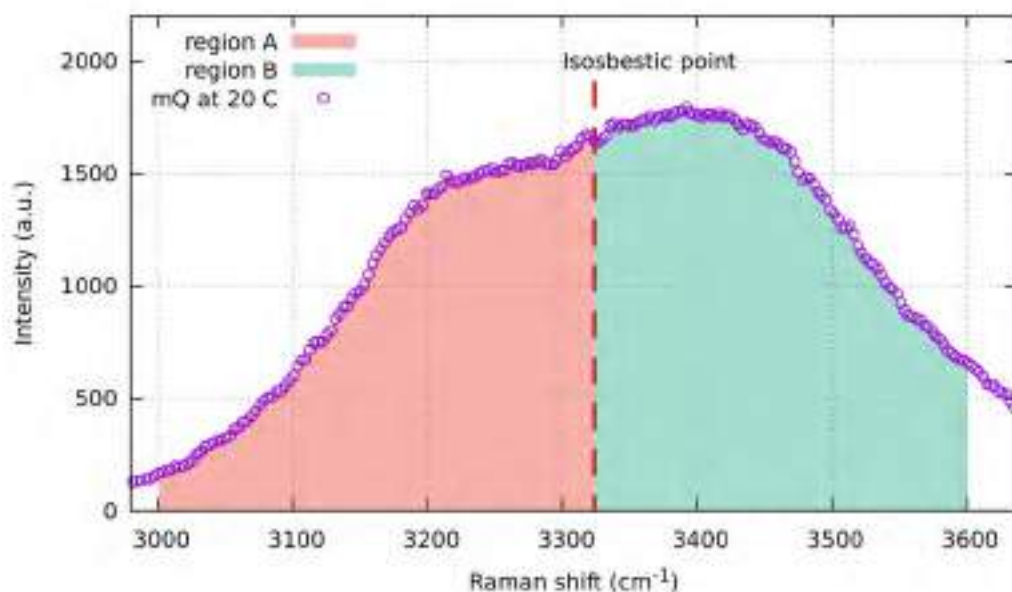
Figure 5. Decomposition of OHs band into five bands of mQ water at -20 °C.



In order to obtain information from these results, that can be successively utilized to know hydrate occupancy and unreacted water in the gas hydrates, we calculated ratios between the symmetric and the asymmetric band in the range 3000-3600 cm⁻¹ [11]. For this calculation, isosbestic point at 3325 cm⁻¹ was determined assuming that this point of frequency divide the spectrum in two A and B regions

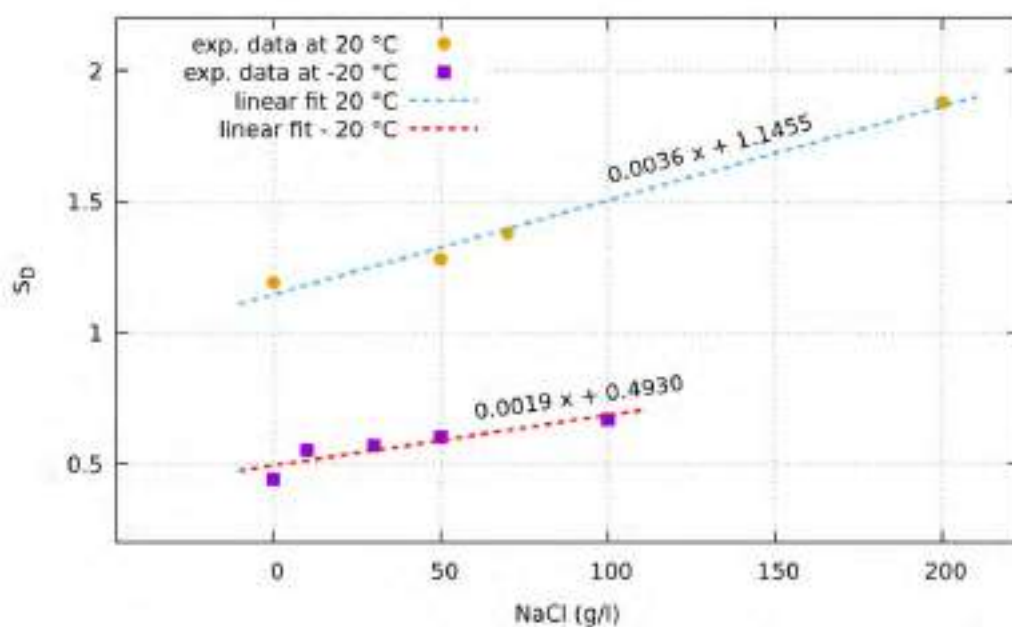
associated with symmetric and asymmetric OHs band of water respectively; this concept is graphically described in Figure 6. The areas of the two regions are therefore calculated in each experimental conditions of temperature and salinity concentration.

Figure 6. Determination of the isosbestic point at 3325 cm^{-1} that divide the spectrum in A and B regions.



The ratios of the corresponding integrated intensities of the two regions (B/A), that represents S_D concentration index [11], were therefore calculated in each experimental condition and correlated with NaCl concentration as reported in Figure 7.

Figure 7. Correlation of S_D concentration index at 20 °C and -20 °C as a function of salinity (NaCl). Linear fit (20 °C: green dashed line; -20 Celsius: red dashed line) for each temperature is also shown.



High correlation of points in the two temperature conditions was obtained to demonstrate that this application permits the evaluation of the effects of NaCl concentration in both the liquid and solid phases water and indirectly the presence of NaCl also in the GH.

4. Conclusions

Since natural gas hydrates are generally formed in condition where salinity plays an important role, in this study we have monitored with Raman measurements the effect on salinity on water hydrogen bond in liquid and ice phase conditions.

In order to clarify the effects of modification induced by the salt and temperature on water OH-stretching vibrations, different samples of ultrapure water and NaCl water solutions at different temperatures, were investigated by studying Raman spectra. Specific information on how the development of hydrogen bonds is influenced by the different conditions of liquid and ice water phase were obtained and analyzed. Important differences in the OHs band were observed with the variation of saline water concentration and temperature, and five components were determined by spectra deconvolution permitting a good description of this band. Successively, two regions were identified in the range 3000-3600 cm^{-1} , each area measured and all S_D indexes calculated. Specific equations were obtained when S_D values were correlated with NaCl concentration in the liquid and ice water phase.

These promising results suggest that, when Raman measurements of laboratory GHs will be performed, the comparison with these results will make it possible to clarify how much salinity influences the hydrogen bond of water in the hydrate structure.

References

1. Jeffrey, G. A.; Saenger, W., Hydrogen-Bonding Patterns in Water, Ices, the Hydrate Inclusion Compounds, and the Hydrate Layer Structures. In *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Jeffrey, G. A.; Saenger, W., Eds. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1991; pp 425-451.
2. Ahmadi, M. A.; Bahadori, A., Chapter Eight - Gas Hydrates. In *Fluid Phase Behavior for Conventional and Unconventional Oil and Gas Reservoirs*, Bahadori, A., Ed. Gulf Professional Publishing: Boston, 2017; pp 405-444.
3. Sloan, E.D.; Koh, C.A.; Koh, C. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*; CRC Press: 2007.
4. Holzammer, C.; Schicks, J. M.; Will, S.; Braeuer, A. S., Influence of Sodium Chloride on the Formation and Dissociation Behavior of CO₂ Gas Hydrates. *J. Phys. Chem. B* **2017**, 121 (35), 8330-8337.
5. Koh, C. A.; Westacott, R. E.; Zhang, W.; Hirachand, K.; Creek, J. L.; Soper, A. K., Mechanisms of gas hydrate formation and inhibition. *Fluid. Ph. Equilibria* **2002**, 194-197, 143-151.
6. Du, J. J.; Jiang, L.; Shao, Q.; Liu, X. G.; Marks, R. S.; Ma, J.; Chen, X. D., Colorimetric Detection of Mercury Ions Based on Plasmonic Nanoparticles. *Small* **2013**, 9 (9-10), 1467-1481.
7. Carey, D. M.; Korenowski, G. M., Measurement of the Raman spectrum of liquid water. *J. Chem. Phys.* 1998, 108 (7), 2669-2675.

8. Monosmith, W. B.; Walrafen, G. E., Temperature dependence of the Raman OH-stretching overtone from liquid water. *J. Chem. Phys.* **1984**, 81 (2), 669-674.
9. Shimoaka, T.; Hasegawa, T.; Ohno, K.; Katsumoto, Y., Correlation between the local OH stretching vibration wavenumber and the hydrogen bonding pattern of water in a condensed phase: Quantum chemical approach to analyze the broad OH band. *J. Mol. Struct.* **2012**, 1029, 209-216.
10. Mancinelli, R.; Botti, A.; Bruni, F.; Ricci, M. A.; Soper, A. K., Perturbation of water structure due to monovalent ions in solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9 (23), 2959-2967.
11. Đuričković, I.; Marchetti, M.; Claverie, R.; Bourson, P.; Chassot, J.-M.; Fontana, M. D., Experimental Study of NaCl Aqueous Solutions by Raman Spectroscopy: Towards a New Optical Sensor. *Appl. Spectrosc.* **2010**, 64 (8), 853-857.
12. Schmidt, D. A.; Miki, K., Structural Correlations in Liquid Water: A New Interpretation of IR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111 (40), 10119-10122.
13. Kitadai, N.; Sawai, T.; Tonoue, R.; Nakashima, S.; Katsura, M.; Fukushi, K., Effects of Ions on the OH Stretching Band of Water as Revealed by ATR-IR Spectroscopy. *J. Solution Chem.* **2014**, 43 (6), 1055-1077.

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Preliminary assessment of forestry residues potential in South Tyrol as viable source for clean energy production through small scale gasification

Daniele Antolini ¹, Boris Brianti ¹, Daniele Basso ¹, Rohit Borooah ¹, Carlo Caligiuri ¹, Francesco Patuzzi ¹ and Marco Baratieri ^{1,*}

¹ Free University of Bolzano, Piazza Università 1, 39100 Bolzano

* Author to whom correspondence should be addressed. E-Mail: marco.baratieri@unibz.it

Abstract: The exploitation of residues from the forestry management has been identified as viable source to be implemented in the current renewable energy production system. In such framework, one of the most promising technology is represented by small scale gasification plants, which are already spread in South Tyrol region in Italy. Currently, high quality wood chips and pellet are used and converted into both heat and power. However, the South-Tyrolean forestry residuals can be quantified in 25% (around 250'000 cubic meters) of the total stock of biomass. In the proposed study, a state-of-the-art analysis has been carried out to assess the current availability and technological logistics management of forestry residuals for biomass-to-energy conversion. Chosen biomass samples (i.e. hard, brittle and flexible branches; needles and cones; barks) have been characterized in terms of ash and moisture content, heating value and elemental analysis. A pilot small scale gasification plant has been used to provide preliminary experimental results. The effect of the barks addition on the gasifier behavior and on the producer gas quality has been investigated. Results show promising chances for the forestry residuals to be integrated in current gasification technologies.

Keywords: Forestry residuals; gasification; biomass characterization; CHP.

List of abbreviations and symbols

%w	weight in percentage
abs	absolute
AIEL	Italian Association of Agroforestry Energies
C	Carbon

<i>CGE</i>	Cold Gas Efficiency
<i>CHP</i>	Heat and Power Cogeneration
<i>d.b.</i>	Drv basis
<i>FWR</i>	Forests Wood Residuals
<i>H</i>	Hydrogen
<i>LHV</i>	Low Heating Value
<i>N</i>	Nitrogen
<i>na</i>	Not available
<i>NLPM</i>	Normal Liter Per Minute
<i>O</i>	Oxygen
<i>PRIN</i>	Progetti di Ricerca di Interesse Nazionale - Research Projects of National Relevance
<i>S</i>	Sulfur
<i>SGE</i>	Specific Energy in producer Gas per kg of biomass used
<i>stcm</i>	Stacked cubic meter
<i>m³rw</i>	Cubic meter round wood (over bark)
<i>w40%</i>	Water percentage: 40%
<i>w.b.</i>	Wet basis
<i>wc</i>	Woodchips

1. Introduction

Thanks to a favorable subsidization regime, the implementation of biomass gasification for combined heat and electricity production on a small scale has seen a boost in the last decade. However, in recent years, the biomass sector has faced a change with a decrease in incentives for electricity production and a greater focus on residual biomass [1]. In such context, the Biofuels&Bionergy Lab of the Free University of Bolzano has been involved in several research projects, on local, national and international scales. The BIOmasses Circular Holistic Economy APproach to EneRgy equipments (BIO-CHEAPER) is a PRIN project that aims at achieving an increase in energy efficiency and reduction of pollutant emissions throughout selected biomass supply chains in different zones of Italy. Within this framework, residues from the forestry management have been identified as possible biomass to be used for renewable energy production, through small scale gasification plants. This technology is nowadays quite common in South Tyrol, region in which more than 40 plants are currently in operation, transforming high quality wood chips or pellet into both heat and power [1]. Moreover, according to a study published in 2012 [2], the South-Tyrolean forestry residuals can be quantified in 25% (around 250'000 cubic meters) of the total stock of biomass.

Thus, an identification and quantification of forestry residues (e.g. branches, bugs, cones and needles) available in South Tyrol has been performed, with the main purpose of preliminarily evaluating the possibility to exploit them for energy purposes. Samples of these materials have been collected from a specific place in the Renon (BZ) highland and they have been further analyzed in terms of their main physical and chemical characteristics, such as moisture and ash content, elemental composition and calorific value. Moreover, woodchips (WC), sawdust (SD) and two types of bark (B1 and B2) have been investigated as reference materials, with the purpose of evaluating the gasification potential of valorizing the forestry residues. Preliminary results show that B1 presents a high value of ashes if compared to WC and SD and also to B2. On the contrary, the other characteristics of the

composition seem to be comparable. The high value detected could be due to the storage technique (possibility of dust collection) or to the volatile fraction consumption due to aging (according to AIEL, the annual loss of dry matter in percentage can range from 2 to 22% due to an exposed storage of the biomass). The B2 sample presents instead an ash content which is higher than WC, but the increase is not as high as in the case of B1. Moreover, the high carbon content and the small oxygen content of the B2 sample are responsible for a heating value that is, on dry base, slightly higher than the WC.

2. Forestry wood residues logistics

2.1. South-Tyrol state of the art

A share of about 50% of the whole South Tyrolean region is covered with forests. A brief summary of the wood reserves in South Tyrol is provided in Table 1, as calculated by the Autonomous Province of Bolzano in 2009 [1]. The total stock of wood amounts to 105.2 million solid cubic meter, with a cutting rate of 560000 m³rw, equals to 1.6 m³rw/ha.

Table 1. Wood reserves in South Tyrol's forests [3].

Total stock*	105188527	[m ³ rw]
Average hectare stock	312	[m ³ rw /ha]
Annual growth	1856437	[m ³ rw]
Average growth / hectare	5.5	[m ³ rw /ha]
Annual cutting rate **	569483	[m ³ rw]
Average cutting rate / hectare	1.07	[m ³ rw /ha]
Annual use	608812	[m ³ rw]
Average use / hectare	1.8	[m ³ rw/ha]

* Data refer to >4.5 cm breast height diameter.

** Data refer to >17.5 cm breast height diameter.

Slightly more than a half of the firewood in South Tyrol comes from the native forests. The remainder comes from the fruit and wine cultivations [1]. Around 10.1% of the wood biomass used in the South Tyrolean district heating plants in 2009 came from forest owners and 52.3% from sawmills and wood processing companies. The remaining 37.6% of the wood required is imported mainly from Bavaria and Austria. Also the wood processed in the local sawmills does not only come from local forests. Hence, only a third of the wood burnt in South Tyrolean district heating plants grows in South Tyrol's forests [4]. District heating is indeed one relevant peculiarity of South Tyrolean energy system: with seventy-two district heating plants in 116 communities, South Tyrol has the densest supply network of this kind in all of Europe. Such network is mostly biomass-based. The TIS innovation park institute provided an integrate study [2] related to the use of biomass sources in 2012. The overall demand for electricity and heat was quantified in 984000 cubic meters of wood. Forestry biomass sources have been chosen in terms of: firewood, sawmill by-products, industrial waste wood, pellets, bark and waste wood. Saw by-products and industrial waste wood account for the largest share (37%), followed by firewood (31%), pellets (25%), bark (7%), while only a 1% of waste wood has been used. Nearly 59% of the sawmill by-products and industrial waste wood, which are usually processed into

wood chips immediately after they are produced, have been gathered from local sources. The remaining 41% of the demand for sawmill by-products and industrial waste wood is met from outside South Tyrol. The amount of firewood consumed in 2012 comes entirely from South Tyrol.

As a result of such analysis, it is clear how currently unused potential from the agriculture and forestry sectors should be stimulated. Wood from agriculture, park, road and water maintenance should be made accessible for energetic use. Residual biomass-to-energy potential has been recently analyzed and quantified in about 120 ktoe [4]. As shown in Table 2 nearly 80% of such amount is related to the forestry sector, followed by a 21% derived from agriculture residuals.

Table 2. Energy potential from biomass residuals.

	[stcm] WC	[m ³] w40%	[ton] w40%	[ktoe]	[%] abs
AGRICULTURE RESIDUALS	na	na	na	25	21%
Apple tree pruning residuals	na	na	na	11	9%
Vineyard pruning residuals	na	na	na	6	5%
Apple tree/Vineyard explants	na	56.521	35.665	9	7%
FORESTRY RESIDUALS	1.057.857	585.363	397.720	96	79%
Branches, bugs and other minor forestry residuals (high forest stand yield*)	1.057.857	435.332	274.694	66	54%
Plants (coppice forest yield*)		150.031	123.025	30	25%

*forest yield equals to 67% of the annual forest increment

2.2. Current strategies and methodologies

An in-deep analysis has been performed on the common management activities performed in the Ritten-Renon (BZ) municipality. This is a 111 km² plateau with a population of around 8,000 inhabitants. The central village is Klobenstein (or Collalbo, in Italian) in which a combined heat and power plant is installed. This CHP system provides heat for the district heating net that serves the villages of Oberbozen (Soprabolzano) and Wolfsgruben (Costalovara), besides Klobenstein (Collalbo). This CHP system is equipped with a boiler powered by a mobile grid with a nominal output of 5.4 MW. The fuel is fed into the grate via a mechanical supply device and is then moved into the combustion chamber by the alternating movements of the various grate elements. In the first section of the grate, the fuel is dried, its combustion takes place in the middle section and, finally, unburned residues are burned in the final section. Ashes are removed at the final end of the grate. The total annual consumption of biomass is about 62,000 stcm. The municipality of Renon has a total area of 11,147 hectares, 6,500 of which are woodland. The biomass used comes mainly from local forests but also from other areas or crops, such as parks, riparian areas, pastures or mountain pastures, avenues, orchards, etc. In this way, the use of sawdust can be increasingly reduced. The quantity of wood supplied by large operators (sawmills) is now 30.60%, while small suppliers (owners of forests that are part of the cooperative or not) supply 69.40% of the wood in the form of wood chips or roundwood.

As far as the wood management is concerned, when trees are cut, three different parts are separated locally: the high-quality wood, that constitutes the trunk and the thicker branches of the tree, the wood to be chipped, that is the finer branches that cannot be used for the manufacturing of

products, and the residues, mainly composed by very fine branches, bugs, cones and needles. The high-quality wood is usually packaged and sent to carpentries for further processing and manufacturing, while the other two groups are commonly locally chipped. Wood chips are thus brought to the CHP plant for their energy valorization. The chipping residues, that are basically composed by thinner sawdust, needles, leaves, and other forestry residues, are left in the forest because of their commonly recognized fertilizing potential. It is worth noting that during the last years, at least two extraordinary weather events caused the destruction of large parts of the forest in the north-east region of Italy, i.e. the Veneto, Trentino Alto-Adige and Friuli Venezia Giulia regions [5,6]. During these events, lots of forests were destroyed. Because several of these trees were no more exploitable within the wood-industry in general, at the moment they are still used for energy production in many CHP plants. In fact, even the CHP system of Ritten-Renon is currently using this wood as a feedstock.

3. Biomass residues collection and characterization

The biomass residues were collected from Renon in the Alto-Adige region of Italy. These residues, of the commonly available Fir tree, are typical of this region and are also native to many alpine regions of Europe. The collected residues were divided into the following groups depending on their physical appearance:

- R1. Hard or brittle branches – twigs of diameter above 5 mm
- R2. Flexible branches – twigs of diameter below 5 mm
- R3. Needles – the green leaves of the branch; has a needle-like appearance
- R4. Cones – pine cones of various sizes (newly formed to fully developed)

The characterization tests were performed to determine its moisture content, ash content, calorific value and its elemental composition (C, H, N, S, O). The moisture and ash tests were conducted on a weighted representative sample of each type of residue in three replicates to ensure repeatability. They were heated in a muffle furnace up to 105 °C and 550 °C for moisture and ash test respectively and held at those temperatures for the required duration. The tests were conducted strictly in accordance with UNI standards, UNI EN ISO 18134-2 and UNI EN ISO 18122 respectively.

Figure 1. Images of the different types of residues used in the study.



R1: Hard branches



R2: Flexible branches



R3: Needles



R4: Cones

The higher heating value (HHV) for each type of residue was determined using the *IKA C200 Bomb calorimeter* and the elemental composition was analyzed in using the *Elementar Vario MACRO* cube elemental analyzer. As in previous cases, three representative samples of each type of residue was tested in all the performed tests to ensure repeatability.

Table 3. Moisture and ash content and higher heating value (dry basis) of the selected residues.

Residue type	Moisture average	Ash	C	H	N	S	O*	HHV
[-]	[%w] w.b.	[%w] d.b.	[%w] d.b.	[%w] d.b.	[%w] d.b.	[%w] d.b.	[%w] d.b.	[MJ/kg] d.b.
R1	11.51±0.85	3.19±1.34	56.9±0.25	5.9 ± 0.08	0.4±0.03	0.1±0.01	33.4±0.32	19.8 ± 0.2
R2	21.02±1.60	2.51±0.07	66.1±0.35	5.6 ± 0.24	0.9±0.09	0.2±0.02	24.8±0.51	20.5 ± 0.0
R3	46.07±0.86	1.74±0.23	52.4±0.56	6.8 ± 0.08	1.4±0.06	0.3±0.04	37.4±0.65	21.1 ± 0.2
R4	10.72±2.53	0.93±0.27	57.7±0.47	6.0 ± 0.16	1.3±0.08	0.5±0.05	33.7±0.50	20.8 ± 0.1

*by difference

From the results tabulated in Table 3, it is clear that the moisture content of the needles and flexible branches are significantly higher than that of the hard, brittle branches. In the order of increasing moisture content: R4, R1, R2, R3 we observe an indication of the extent of drying required for each type of residue when used for gasification. From the results of moisture and ash tests alone, the residue R4 exhibits desirable properties for thermochemical conversion processes i.e. low moisture and low ash content. Of particular interest is the moisture content of the needles (R3). A study conducted by Jervis and Rein [7] on the burning behavior of pine needles, describe the green needles such as those used in this study, as “live needles” which typically have a moisture content of about 48%. They go on to explain that due to the unstable nature of the moisture content in these needles, it varies greatly with weather conditions and seasonal variations. Therefore, they used oven dried (at 60 °C for 48 hours) samples with a moisture content of 2±1% for all testing. Hence, in this study, a similar condition of moisture was assumed for determining the elemental composition of R3 (Table 3).

A study conducted by Kurkela et al. [8] on oxy-steam gasification of forest residues and bark reports the characterization results of crushed forest wood residues (FWR), wood pellets and crushed bark of Spruce and Pine trees from eastern Finland. The FWR is not separated into its constituent components such as in this study. It is, however, to be noted that the moisture content and the elemental composition of the FWR reported agrees closely with that of the hard branch residues (R1) studied in this work. The lower heating value 19.08 MJ/kg (HHV = 20.06 MJ/kg) of the FWR sample is similar to that of the average of both the branch samples (R1 and R2) used in this study.

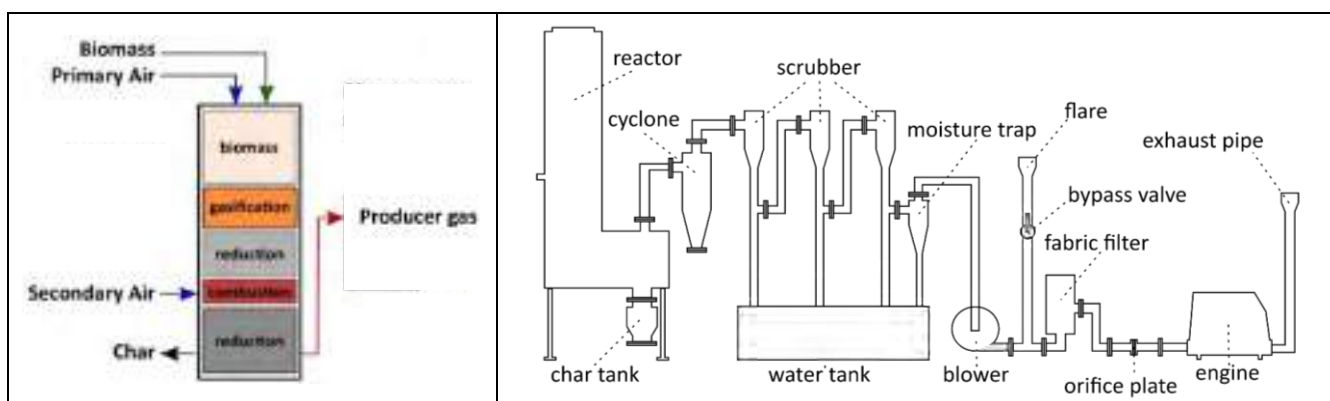
4. Preliminary gasification tests

Preliminary gasification tests have been performed with wood chips and bark mixtures in an open-top gasifier. The first purpose of this preliminary experimental campaign is to understand the effect that the addition of bark to wood chips of good quality has on the gasification process. A second aim is to evaluate the possibility of using residual biomass (e.g. bark) with the objective of reducing the costs of the feedstock used.

The gasifier used for the experiments is an open top pilot-scale gasifier located at the Bioenergy & Biofuel Lab of the Free University of Bolzano. The small gasifier of 2-4 kg/h is a working demonstration model of the open top gasifier [9]. The core of the system is a cylindrical reactor that can be used in double stage stratified gasifier (Figure 2 – left side). The feedstock is introduced in the upper part of reactor with an amount of primary air (co-current) while the secondary air is inserted in the middle of the reactor through a nozzle. Producer gas and char exit from the bottom of the reactor.

The char is collected in a storage tank. On the contrary, producer gas passes through a cleaning line (cyclone, three water scrubbers and a fabric filter) and it can be used in an internal combustion engine (CHP configuration) or it can be burned in a flare (Figure 2 – right side).

Figure 2. Open top gasifier- reactor (on the left) – all plant (right side).



During the operation of the gasifier, air and biomass move uniformly downward through five zones. The top zone is composed of unreacted biomass fuel through which air enters. In the second zone, (gasification) biomass reacts with air in gasification zone. The third zone, which is made up of char from the gasification zone, reduces the pyrolysis gases. Due to the secondary air injection, a part of char burns and the char temperature increases in the fourth zone. The last zone is made up of non-reactive char, normally it is too cool to cause a reasonable conversion rate reaction [10].

The control of the plant is partially automatized. It is possible to monitor all the physical variables of the experimental plant as temperatures, pressures, secondary air flow rate, water pump and the blower inverters and to control the gasification system changing via software the secondary air flow rate, the water pump frequency and the blower inverter frequency. On the contrary, the biomass feedings and the char discharge are performed manually.

The gasification process is composed by numerous cycles of char discharging and biomass feeding. When the cycle starts, the reactor is full of biomass and the reference level is the top of the reactor. During the test, the gasification zone moves from the bottom to the top. The range of the gasifier consists on discharging the char from the reactor when a selected temperature probe reaches a set temperature in gasification zone. In this way, almost the same condition of temperature and residence time can be assumed for each cycle of char discharge. During the char discharge, the gasification zone moves below, the reactor is filled with fresh biomass until full charge and the cycle start again. The char sample is collected in a tank and extracted before the next cycle. Both char and biomass weights are

measured and the time interval between the cycles is recorded. In this way, the biomass and the char flow rate can be computed. At the same time, the char yield (Y_{char}) is calculated as ratio of char produced per unit of biomass consumed.

The producer gas composition is analyzed by means a portable gas chromatograph (Agilent 490 micro-gc) calibrated for the detection of H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO and CO_2 . The air and the producer gas flow rates are evaluated by means a system that consider the global, ash, carbon and nitrogen balance. To do this, at the end of every test of gasification, the biomass and the char have to be characterized in terms of moisture content, ash content and elemental analysis in terms of C,H,N,S and O.

The gasification tests were carried out at the same operating parameters (blower frequency constant and using the same values of secondary air flow rate) using firstly a quality woodchip with a low bark content (estimated at approximately 8%) and then mixtures of wood chips and bark at 30% and 80% respectively. The characteristics of the raw material used are shown in Table 4.

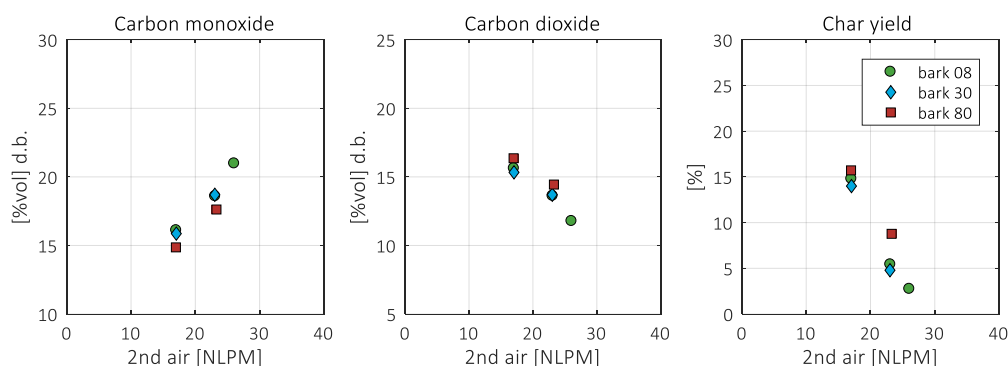
Table 4. Characteristics of wood chips, bark and wood chips blends at 30% and 80% of bark.

Study case	Moisture average	Ash	C	H	N	S	O*	LHV
[-]	[%w] w.b.	[%w] d.b.	[%w] d.b.	[%w] d.b.	[%w] d.b.	[%w] d.b.	[%w] d.b.	[MJ/kg] d.b.
bark 08	10.9±0.5	0.7±0.0	49.2±0.3	6.2±0.07	0.1±0.01	0.2±0.01	43.6±0.28	18.2±0.02
bark 30	10.7±0.3	1.5±0.0	49.5±0.2	6.15±0.09	0.25±0.01	0.25±0.02	42.65±0.18	18.25±0.05
bark 80	7.8±0.2	3.3±0.0	50.1±0.2	5.8±0.19	0.3±0.01	0.2±0.02	40.3±0.16	18.3±0.11

*by difference

The gasification tests are named based on the bark content of the wood chips used with the terminology “bark 08”, “bark 30” and “bark 80” with the content of 8%, 30% and 80% of bark respectively.

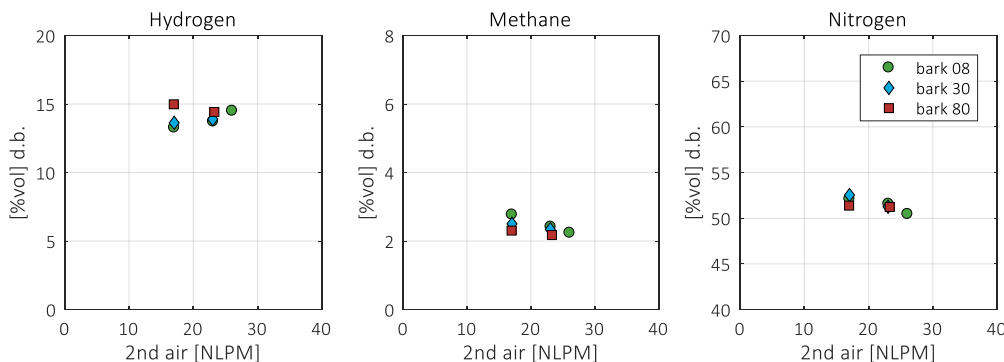
Figure 3. CO, CO₂ and Y_{char} VS secondary air flow rate.



As described before, increasing the air flow rate in the reduction zone of the reactor, the temperature increases and, consequently, the carbon conversion due to the Boudouard reaction increases; the char production decreases and the carbon monoxide in the producer gas increases (Figure 3). The feed "bark 80" samples show a gas with slightly lower concentrations of carbon monoxide and higher concentrations of carbon dioxide and char yield to the other performed tests.

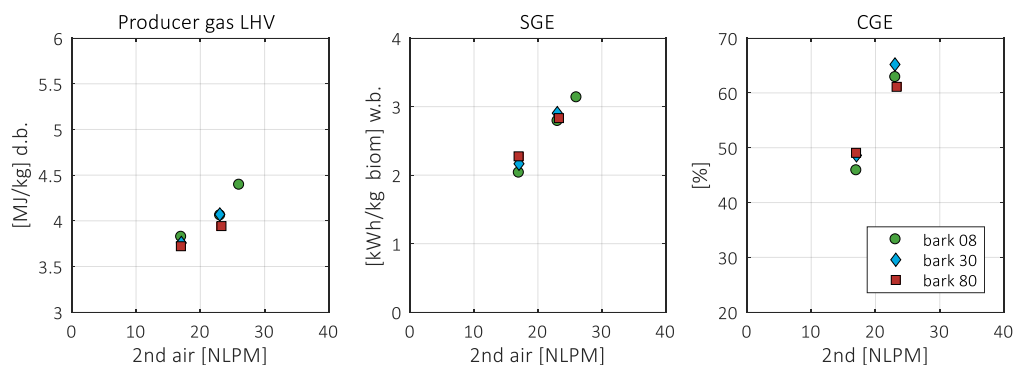
In Figure 4 the producer gas quality is presented in terms of Hydrogen, Methane and Nitrogen. In this case, the "bark 80" samples show a gas with slightly higher concentrations of hydrogen and lower concentrations of methane compared to the other performed tests.

Figure 4. H₂, CH₂ and N₂ VS secondary air flow rate.



The performance of the plant can be evaluated in terms of calorific value of the producer gas (LHV), the specific energy in producer gas per kg of biomass used (SGE) and cold gas efficiency (CGE). In particular, SGE can be computed as the ratio between the energy in output as producer gas and the mass of fuel in input. The CGE is a gasification parameter defined as the ratio between the power associated with the cold producer gas flow rate and the power supplied with the input biomass.

Figure 5. Producer gas calorific value, specific energy and cold gas efficiency VS secondary air flow rate



Analyzing Figure 5, is evident that there are almost similar performances for quality wood chips (bark 08) and wood chips with a bark content of 30% (back 30) while there is a slight decrease in the same parameters for tests carried out using a higher bark content (bark 80). Increasing the bark content in the biomass used, the gasification system presents a decrease in cold gas efficiency when the secondary air supplied increases.

5. Conclusions

A preliminary assessment of the common management strategies and methodologies of forestry residues have been investigated. To this purpose, a state of the art analysis regarding the use of biomass and forestry residuals in South-Tyrol has been carried out. Moreover, a specific analysis has been performed on the forest under the jurisdiction of the municipality of Ritten-Renon (BZ), 1300 meters above the sea level highland, located in the north-east area of the Province of Bolzano. The preliminary analysis of the current management strategies of forestry residues highlighted that the materials object of this study are somehow already inserted within the forest maintenance value chain. In particular, the parts of the tree that are not suitable for energy production, are commonly left in the forest as natural fertilizers. Thus, when they could be used in small scale gasification plants, an in-depth cost-benefits analysis should be conducted, in order to consider also the effects of removing these fertilizing materials from the forest, besides the renewable energy production. On the other hand, further investigations should be oriented on wood residues coming from extraordinary events, such as whirlwinds or heavy rainfalls and/or snowfalls. If these events are going to be more frequent in the next years, the wood from forest cleaning after the events could represent an interesting resource for gasification purposes.

The characterization tests have shed light on certain physical and chemical properties on the different forest residues typical of this region. A better understanding of the properties of the feedstock can be gained by separating the different parts of the tree as done in this study. For example, in the case of pine cones it is evident that its low moisture and ash content makes it favorable for burning. In the case of high moisture containing green needles there is a requirement for oven-drying for achieving good thermal conversion. In this way, further studies on individual components of forest residues can be performed to arrive at an optimal single residue or a mixture of residues which give the best desirable output in the gasification process.

Preliminary gasification tests have been performed with woodchips and bark mixtures in an open-top gasifier, which has been used in double stage stratified gasifier configuration where primary air is coming from the top while secondary air flows through a nozzle located in the char bed zone. These results allow to consolidate the possibility to exploit the gasification process for the energy valorization of these materials. Gasification tests highlighted a comparable output (in terms of producer gas composition and plant performances) in the case of the bark gasification with respect to the pure wood chips. A higher char yield has been noticed in the case of barks (justified by the higher ash content). The higher LHV of the producer gas and higher CGE values are reached increasing the air flowrate in the char conversion zone by means of secondary air controlling.

6. Acknowledgments

This work has been supported by the project "BIOmasses Circular Holistic Economy Approach to EneRgy equipments" funded by the Italian Ministero dell'Università e della Ricerca in the framework of Progetti di Ricerca di Rilevante Interesse Nazionale (PRIN) Bando 2017, nr. 20175TXJER.

References

1. Basso D; Patuzzi F; Gasparella A; Tirler W; Dal Savio S; Rizzo A; et al. Valorization pathways for char from small scale gasification systems in southtyrol: The “next generation” project. In: European Biomass Conference and Exhibition Proceedings. 2017.
2. Stauder M. Holzströme in Südtirol. In 2012. p. 1–38.
3. Bozen - Autonome Provinz. Energie Südtirol 2050 (KLIMA-Strategie). 2011.
4. Bozen - Autonome Provinz. Piano energetico-ambientale provinciale (P.E.A.P.) 2013-2020. 2020.
5. Forzieri G; Pecchi M; Girardello M; Mauri A; Klaus M; Nikolov C; et al. A spatially explicit database of wind disturbances in European forests over the period 2000-2018. *Earth Syst Sci Data*. **2020**;
6. Cavaleri L; Bajo M; Barbariol F; Bastianini M; Benetazzo A; Bertotti L; et al. The October 29, 2018 storm in Northern Italy – An exceptional event and its modeling. *Prog Oceanogr*. **2019**;178:102178.
7. Jervis FX; Rein G. Experimental study on the burning behaviour of Pinus halepensis needles using small-scale fire calorimetry of live, aged and dead samples. *Fire Mater*. **2016**;40(3):385–95.
8. Kurkela E; Kurkela M; Hiltunen I. Steam–oxygen gasification of forest residues and bark followed by hot gas filtration and catalytic reforming of tars: Results of an extended time test. *Fuel Process Technol*. **2016**;141:148–58.
9. Antolini D; Ail SS; Vakalis S; Patuzzi F; Baratieri M. Enhancement of the load modulation capability of a pilot plant gasifier by means of secondary air control. In: 27th European Biomass Conference and Exhibition. Lisbon, Portugal: ETA-Florence Renewable Energies; 2019.
10. Golden T; Reed B; Das A. Handbook of Biomass Downdraft Gasifier Engine Systems. *SERI US Dep Energy*. **1988**;(March):148.

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Ricerca ed innovazione eco-friendly nelle reti infrastrutturali in plastica per lo sviluppo sostenibile del territorio: il caso della Riccini S.r.l.

Vincenzo Sorella¹, Stefano Silvestri², Fabio Riccini³, Luca Fondacci^{4*}

^{1,2,3} Riccini S.r.l., Via Loredana, 34, 06132 San Martino In Campo PG

⁴ Comitato scientifico Ciriaf Università di Perugia – Dipartimento Architettura Università di Ferrara, Italia - via G. Duranti 67, 06125 Perugia – Via della Ghiara 36, 44121 Ferrara

* Author to whom correspondence should be addressed. E-Mail: luca.fondacci@unipg.it

Abstract: La disponibilità di acqua pulita negli ambienti urbani costituisce la linfa vitale delle città e il fulcro di ogni paradigma orientato alla realizzazione di eco-città. In questo senso, la gestione delle acque urbane richiede infrastrutture idriche di nuova generazione, ovvero realizzate con plastiche a basso impatto ambientale. Attraverso l'esperienza dell'azienda umbra Riccini S.r.l. che dagli anni '50 produce tubazioni in materiale termoplastico per infrastrutture, l'articolo mostra che la produzione su scala industriale di prodotti eco-friendly (Tripplo+ PSV, Ecopozzo, Drenobio, Cavidotto PSV), che in particolare contribuiscono alla gestione delle acque urbane, è cruciale per lo sviluppo sostenibile del territorio. Tali prodotti, infatti, rappresentano la vera sfida del futuro sia per le aziende che li progettano e realizzano, sia per le città che devono assicurare la disponibilità di acqua pulita ai propri cittadini ed evitare la degradazione di questa indispensabile risorsa. Verrà infine evidenziato come l'approccio della pianificazione del territorio possa contribuire al raggiungimento di questo traguardo

Keywords: gestione delle acque urbane, infrastrutture ecofriendly, paradigmi dell'urbanizzazione

Introduzione

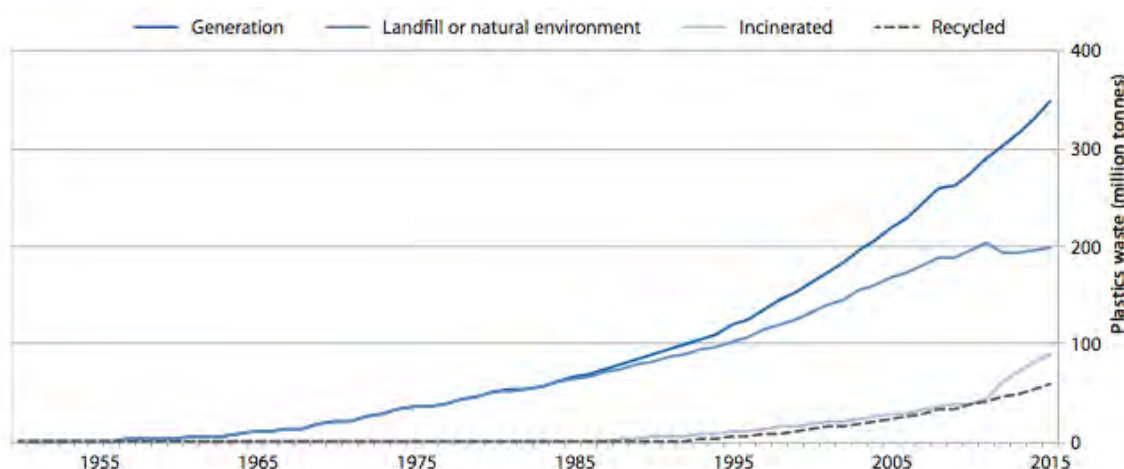
Gli obiettivi della gestione delle risorse idriche urbane sono molteplici e riguardano l'accesso alle infrastrutture e ai servizi idrici e sanitari; la gestione dell'acqua piovana, delle acque reflue; il

controllo dell'inquinamento da deflusso, il controllo delle malattie e delle epidemie trasmesse dall'acqua; la riduzione dei pericoli legati all'acqua, tra cui inondazioni, siccità e frane. Le pratiche di gestione delle risorse idriche inoltre devono prevenire il degrado delle risorse. Per queste ragioni, la fornitura idrica e la qualità dell'acqua sono una preoccupazione nella maggior parte delle aree urbanizzate, poiché le infrastrutture per il trasporto veloce dell'acqua richiedono importanti interventi manutentivi e prodotti che sul lungo termine sono in grado di assicurare la qualità delle acque. Non solo, in genere si tratta di sistemi non progettati per resistere all'impatto di eventi naturali importanti e questo significa aumentare la vulnerabilità generale del territorio [1-3].

Va poi considerato il fatto che gestire un bene primario come l'acqua significa anche utilizzare prodotti eco-friendly, la cui produzione non comporta il ricorso a materie prime, ma il recupero di materie prime seconde come la plastica, elemento strategico nel settore delle infrastrutture a rete. A tale proposito, si consideri che il 75% degli 8 miliardi di tonnellate di plastica prodotte dagli anni '60 ad oggi, (circa 1 tonnellata per ogni abitante del pianeta), è finito in natura (discariche e altri ambienti naturali), il 15% è stato incenerito e solo il 10% riciclato. Ancora oggi, solo il 14% dei 300 milioni di tonnellate prodotte ogni anno viene riciclato, mentre il 40% finisce in discarica, il 14% si incenerisce o si brucia per il recupero energetico ed il 32% si disperde nell'ambiente, con gravi conseguenze in termini di inquinamento ambientale (discariche abusive, mari, oceani, ecc.), figura 1.

Figura 1 – Generazione globale di rifiuti di plastica, riciclo, incenerimento, conferimento in discarica.

Fonte: [4]



Sotto questi profili, l'articolo mostra che realtà come Riccini S.r.l. che dagli anni '50, produce tubazioni in materiale termoplastico tali da creare infrastrutture con basso impatto ambientale e di estrema efficienza sul lungo termine, contribuiscono a compiere il passaggio dalla economia lineare alla economia circolare, così come previsto dalle più recenti strategie europee [5-7]. Nella prima parte vengono presentate le cause che impediscono una gestione sostenibile del ciclo delle acque. La seconda parte illustra la produzione su scala industriale di prodotti eco-friendly (Tripplo+ PSV, Ecopozzo, Drenobio, Cavidotto PSV), che in particolare contribuiscono alla gestione delle acque urbane, e che sono cruciali per lo sviluppo sostenibile del territorio. Nella terza parte, infine, si sostiene la validità dell'approccio spazialista per il passaggio alla economia circolare nella gestione del ciclo delle acque¹.

1. Vecchie inefficienze e problemi emergenti nella gestione urbana delle acque

Nei paesi sviluppati gli obiettivi principali della gestione delle acque, pubblica igiene e protezione dalle inondazioni, sono sostanzialmente raggiunti. Al momento, l'attenzione è rivolta al controllo dell'inquinamento e alla protezione dell'ambiente. Si tratta di problematiche che dipendono dall'efficienza con cui è gestito un ciclo idrico, che dovrebbe tenere il passo con lo sviluppo urbano, i sistemi e le tecnologie per l'incremento dell'efficienza della rete e degli impianti di distribuzione esistenti, [8]. A ciò si devono aggiungere i problemi emergenti associati alla geografia urbana locale e ai nuovi bisogni della popolazione, tabella 1.

Tabella 1 – Effetti della urbanizzazione sul ciclo delle acque. Fonte: elaborazione degli autori su [9]

Problemi	Esempi	Conseguenze
Incremento della quantità di acqua da drenare	Aumento dei volumi, e aumento velocità dei flussi	Flussi fluviali sempre più bassi e degrado habitat dei torrenti urbani; bassi livelli delle acque sotterranee, che portano a carenza dell'acqua; cedimenti suolo urbano
Deterioramento della qualità dell'acqua drenata	Alluvioni urbane	Inquinamento da materiali organici, metalli pesanti, nutrienti e sedimenti contaminati che contribuiscono al degrado cronico degli acquiferi
Degrado dei paesaggi e degli ecosistemi	Infrastrutture a rete e di drenaggio obsolete	Degenerazione della integrità biologica dei corpi d'acqua recettori e della relativa disponibilità di acqua pulita, flora e fauna.
Introduzione di nuovi composti organici sintetici, afflussi di sanitari misti e acque piovane inquinate	Sistemi di acque reflue urbane inadeguate.	Grave inquinamento dei corpi d'acqua recettori e della relativa disponibilità di acqua pulita,

L'insieme di questi problemi è in generale ricondotta alla crescita urbana senza controllo [10]. D'altro canto, non si può trascurare il fatto che nello specifico tali problematiche sono causate da inadeguate infrastrutture e dall'invecchiamento dei sistemi fognari. In effetti le tecnologie sono mature, ma in molte realtà italiane la fornitura di acqua potabile non è in linea con gli standard minimi di servizio, anche a causa di inadeguati governi delle infrastrutture dedicate ai sottoservizi [11].

2. Le infrastrutture ecofriendly della Riccini s.r.l.

Riccini è la prima azienda ad investire in Italia nel settore delle tubazioni in PPHM (polipropilene ad alto modulo) per reti esterne. I suoi investimenti in ricerca e innovazione tecnica si sono sempre ispirati al rispetto e alla conservazione delle risorse comuni. Su questa linea, l'azienda si muove lungo due tracciati complementari: 1) il perseguimento del minor impatto ambientale: basse emissioni nella trasformazione dei polimeri utilizzati ed assenza di rilascio e cessioni di composti dannosi nell'ambiente, sia durante il ciclo di vita del prodotto sia in caso di combustione a fine vita; 2) la ricerca, lo sviluppo e la produzione su scala industriale di prodotti che utilizzano plastiche di seconda vita (post consumo o da scarti industriali) dando realtà al concetto di economia circolare per il mantenimento ed il progresso del bene comune. Tali percorsi, rappresentano la vera sfida per le

aziende impegnate a fornire prodotti ecofriendly per raggiungere concretamente gli obiettivi per lo sviluppo sostenibile (SDGs) previsti dall'Agenda per il 2030 e l'accordo di Parigi. Di seguito si presentano alcuni dei prodotti di punta dell'azienda.

2.1 Premessa

I requisiti che devono soddisfare i sistemi di tubazioni per lo smaltimento di acque reflue sono diventati molto più severi negli ultimi anni. Il trasporto di liquami industriali sempre più aggressivi non deve comunque poter danneggiare il materiale costituente la tubazione in modo da comprometterne la durata di 50-80 anni almeno.

Questo anche perché oggi vengono utilizzati sistemi di lavaggio ad alta pressione per la manutenzione dell'infrastruttura e quindi occorrono requisiti di elevata resistenza all'abrasione ed all'urto. A questo occorre aggiungere anche l'ottimizzazione progettuale della rete che impone pendenze molto basse e profondità anch'esse piuttosto ridotte.

Visti questi requisiti, bisogna sempre di più percorrere la strada dell'innovazione nei sistemi di canalizzazioni e la nostra azienda ha deciso di impiegare la tecnologia del multistrato grazie alla quale, anche le tubazioni in plastica, riescono a rispondere alle esigenze prima citate.

Riguardo i due ambiti su cui si è mossa l'azienda, descriviamo i prodotti che sono stati sviluppati nel tempo dal settore R&S:

1. Tripplo+, Ecopozzo, Drenobio: realizzare manufatti che potessero avere un minor impatto possibile sull'ambiente di utilizzo rispetto ai manufatti che si utilizzano normalmente (PVC, acciaio);
2. Tripplo+, Cavidotto PSV: sensibilizzazione sul riutilizzo delle materie plastiche, ricerca su come e dove riutilizzarle pur mantenendo le caratteristiche delle tubazioni e quindi i prodotti che rispettino le norme vigenti.

2.2 Tripplo+

Il tubo TriPPlo+ è un tubo compatto ottenuto per coestrusione e polifusione di 3 strati, tutti a base di PPHM. I tre strati, alle alte temperature e pressioni alle quali avviene il processo produttivo, si fondono a formare una parte unica stratificata che, alla forza della parete compatta, unisce le diverse peculiarità di ogni singolo strato, come illustra l'immagine di Figura 2.

Figura 2 – Dettaglio della composizione del triplo strato del tubo Tripplo+. Fonte: Riccini S.r.l.



Per la realizzazione della tubazione si utilizzano tre differenti estrusori che convogliano la materia prima all'interno di un'unica filiera che, grazie a mandrini calibrati e con valori prefissati di velocità e pressione del materiale, estrude il tubo creando il triplo strato voluto.

Per chiarire meglio si riportano nelle figure successive i disegni della filiera in cui è evidenziato, con colori diversi, il percorso della materia prima all'interno della testa di estrusione.

Figura 3 – Filiera di estrusione. Fonte: Riccini S.r.l.

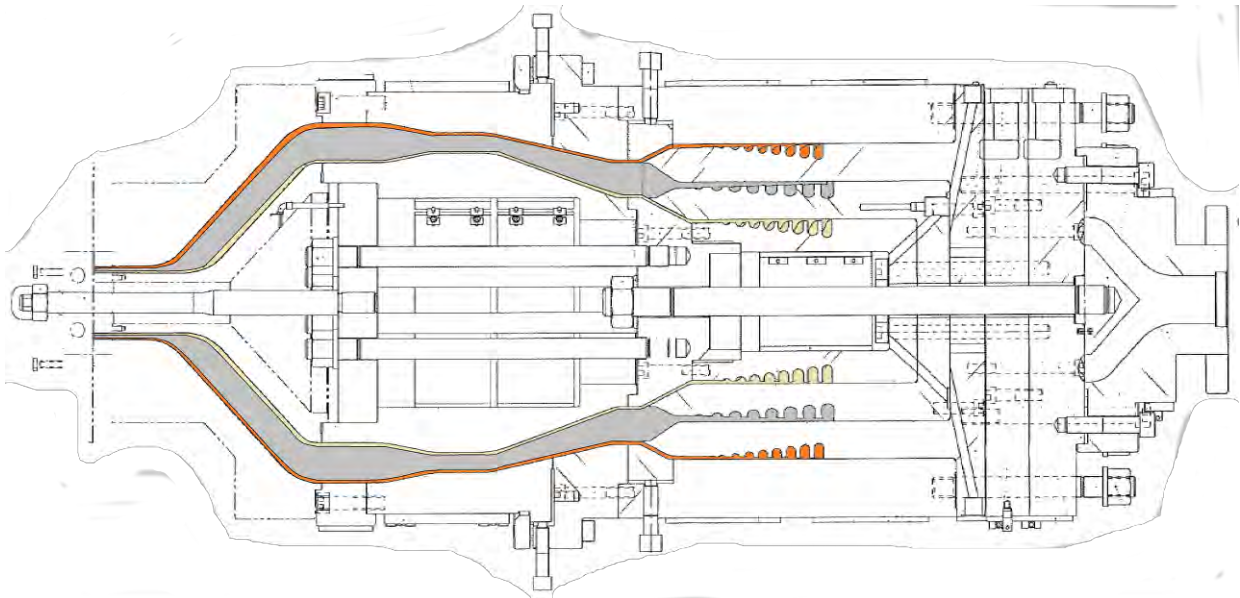
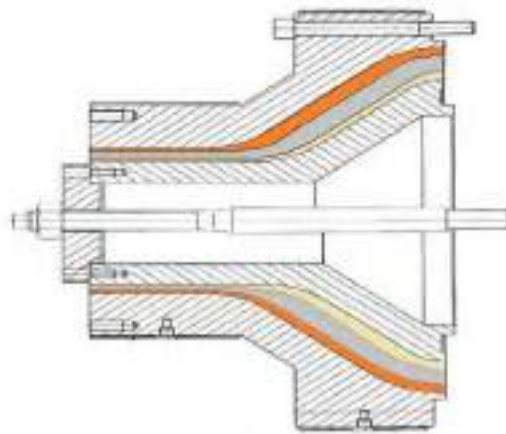


Figura 4 – Dettaglio della parte terminale della testa di estrusione. Fonte: Riccini S.r.l.



Dall'anno 2020 la Riccini S.r.l., ha deciso di produrre la tubazione Tripplo+ soltanto a marchio PSV (Plastica Seconda Vita) in conformità al Disciplinare dell'Istituto IPPR (Istituto per la Promozione delle Plastiche da Riciclo), avendo ottenuto la Certificazione per questo ed altri prodotti. Il marchio "Plastica Seconda Vita" è un sistema di certificazione ambientale di prodotto dedicata ai materiali ed ai manufatti ottenuti dalla valorizzazione dei rifiuti plastici. È il primo marchio italiano ed europeo dedicato alla plastica riciclata, introduce il concetto di "qualità" nelle plastiche di riciclo, il concetto di "rintracciabilità" dei materiali riciclati e fa riferimento alle percentuali di riciclato riportate nella

circolare 4 agosto 2004, attuativa del DM 203/2003 sul Green Public Procurement, e alla norma UNI EN ISO 14021.

Oltre a tale Marchio alla fine del 2019, per prima in Italia, la Riccini S.r.l. ha ottenuto anche la Certificazione del IIP (Istituto Italiano dei Plastici), che ha certificato che il Tripplo+ PSV risponde perfettamente alla Norma UNI EN 13476-2: 2018 *“Sistemi di tubazioni di materia plastica per fognature e scarichi interrati non in pressione - Sistemi di tubazioni a parete strutturata di policloruro di vinile non plastificato (PVC-U), polipropilene (PP) e polietilene (PE) - Parte 2: Specifiche per tubi e raccordi con superficie interna ed esterna liscia e il sistema, Tipo A”*.

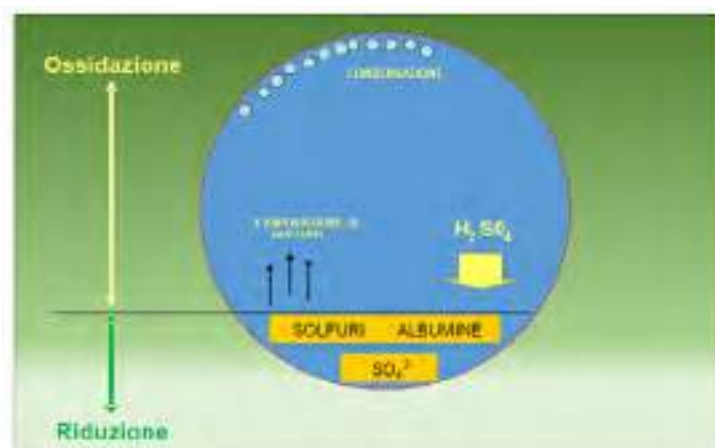
L'ambito di applicazione di tale tubazione è quello delle reti fognarie per acque bianche e acque nere, anche con temperature di picco del fluido fino a 90°C.

Si riportano sinteticamente le caratteristiche principali della tubazione, dovute essenzialmente alle intrinseche peculiarità della materia prima di cui è costituita (Polipropilene ad alto modulo):

Rigidità e leggerezza: il polipropilene ad elevato modulo elastico PPHM permette la produzione di tubi di classe SN16 o, per la classe SN8, la riduzione di peso rispetto al polipropilene eterofasico classico PP-B, con conseguenti benefici nell'installazione, nel trasporto e nel costo totale del sistema tubazione.

Resistenza chimica: tubi fatti in polipropilene sono generalmente resistenti all'attacco di diversi agenti chimici, specialmente basi ed acidi forti, che li rende adatti per l'uso in moltissimi ambienti aggressivi, come può essere l'ambiente tipico dei tubi di scarico interrati, dove spesso si forma acido solforico biogenico. Lo schema riportato in figura 5 descrive un possibile processo di produzione di un ambiente acido ed aggressivo in un sistema di tubazione fognaria. I liquidi reflui possono avere presenza di solfuri o come scarico industriale o come risultato dell'azione di batteri anaerobici sul materiale organico. I solfuri e l'acido solfidrico sono molto volatili e si concentrano sopra il livello del liquido (il caratteristico “cattivo odore” dei liquami). Poiché la parte superiore della tubazione contiene aria, l'ossigeno presente ossida i solfuri a solfati e l'ambiente acquoso sottostante li trasforma in acido solforico; praticamente una piccola “pioggia acida” nella tubazione. Questo può provocare il disgregamento di materiali tradizionali, ma non attacca il polipropilene, che garantisce una resistenza completa e duratura a questi fenomeni.

Figura 5 – Schema di processo di produzione di un ambiente acido



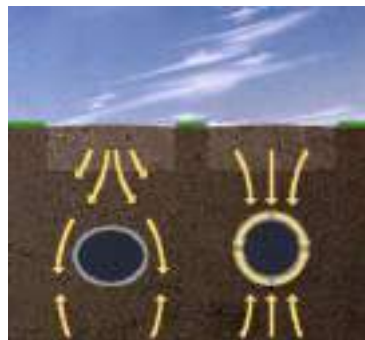
Resistenza termica: grazie al suo punto di fusione maggiore di 160°C, il PP trova un esteso utilizzo nelle condotte di scarico all'interno degli edifici, dove il contatto transitorio con acqua bollente è quotidiano, a riprova che il PP può quindi mantenere la sua geometria anche in ambienti ad alte temperature, sia per situazioni transitorie sia in continuo o per lunghi periodi, con un'adeguata protezione dipendente dalla temperatura di utilizzo.

Durabilità nel tempo: grazie alle proprietà sopra citate (rigidità, resistenza chimica, alto punto di fusione) ed all'utilizzo di moderne tecnologie di trasformazione, il polipropilene eterofasico PPHM permette la realizzazione di sistemi integrati di tubazioni che soddisfano completamente le normative EN 1852 e EN 13476. Tali sistemi sono caratterizzati da una resistenza alla corrosione provocata dalla natura del suolo o da correnti vaganti, da un'elevata inerzia chimica verso i liquidi trasportati, da un'elevata resistenza all'abrasione interne e agli urti esterni: tutte queste proprietà possono consentire un'elevata durata di vita. Sistemi in PP sono già in uso da più di 30 anni in diversi Paesi Europei, con piena soddisfazione e mercato in continua espansione.

Perfetto comportamento nell'adattamento ai movimenti del terreno: i tubi in PPHM sono ben conosciuti per la capacità di resistere ai movimenti del terreno e, quindi, anche ai terremoti in maniera più efficace dei materiali rigidi tradizionali. La figura 6 mostra come i carichi sovrastanti la tubazione si scarichino nel terreno: a sinistra è riportato il comportamento di un tubo flessibile (il suo modulo elastico è inferiore al modulo elastico del terreno). Deformandosi, la sezione di tubo flessibile (trattasi di deformazioni contenute), scarica il flusso di forze sul terreno, mentre un tubo rigido (sezione di destra) sopporta direttamente le forze in gioco, con almeno 4 punti di concentrazione degli sforzi.

Figura 6 – Distribuzione nel terreno dei carichi esterni ad una tubazione.

Sinistra: tubazione flessibile; destra: tubazione rigida



Deformazione e resistenza al creep: il polipropilene eterofasico permette di soddisfare i requisiti tipici di creep e di deformazione in accordo alle principali norme europee EN 1852 e EN 13476. In figura 7 sono mostrati esempi dei test tipici che misurano queste caratteristiche; esse sono la rigidità anulare (ring stiffness, cioè SN4, SN8 o SN16 nel caso del PPHM) e la flessibilità anulare (ring flexibility) dove si supera il requisito della deformazione imposta $\geq 30\%$ con successivo ritorno elastico.

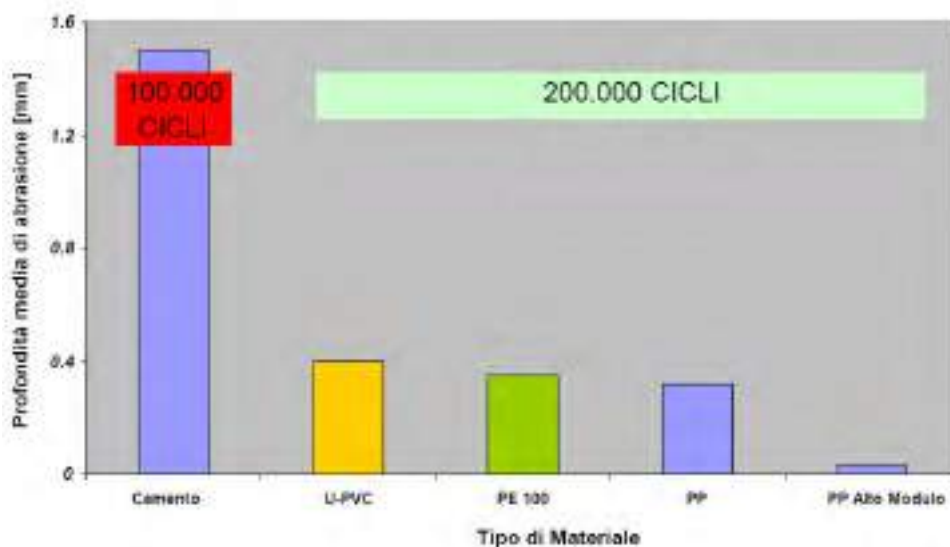
Figura 7 – Rappresentazione schematica dei test di laboratorio per la determinazione della rigidità e della flessibilità anulare



Rugosità e resistenza all'abrasione: la scabrezza della superficie interna di un tubo e la sua costanza nel tempo sono dei parametri importantissimi per la durata della funzionalità idraulica dell'opera installata. La rugosità viene indicata con un parametro "k" che, durante la produzione di tubi in materia plastica, di norma viene indicata in circa 0,1-0,2 mm anche se, in alcuni casi, può arrivare a meno di 0,02 mm.

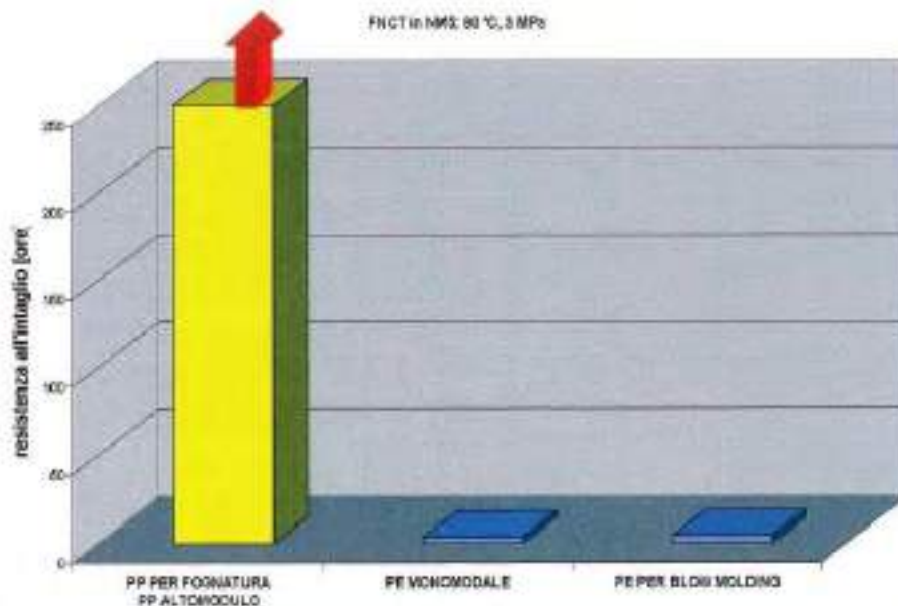
La costanza della scabrezza nel tempo dipende principalmente dalla resistenza all'abrasione e dalla resistenza chimica, che permettono, in genere, sia una costanza della portata idraulica che una bassa aderenza di eventuali depositi sulla superficie interna del tubo. In figura 8 vengono riportati i risultati di uno studio dell'università di Darmstadt (effettuato secondo la norma EN 295), in cui si può notare come le poliolefine (polietilene e polipropilene eteofasico) abbiano la più elevata resistenza all'abrasione confrontate con materiali per tubazioni di scarico in commercio.

Figura 8 – Risultati di abrasione/resistenza all'usura di differenti materiali per tubi



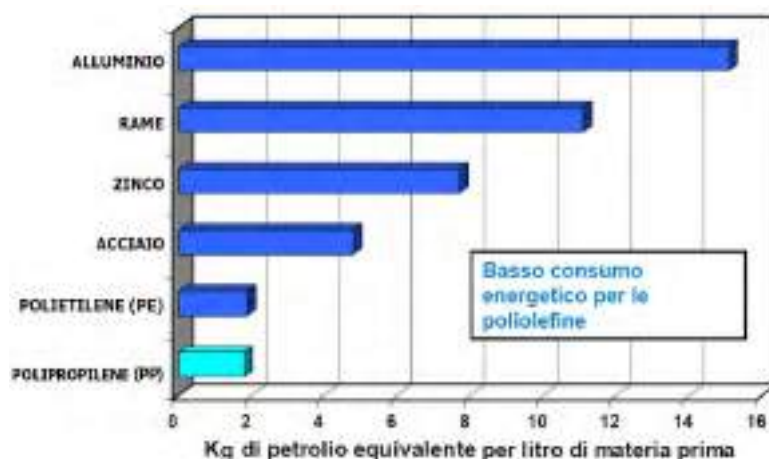
Resistenza al taglio: anche se preferibilmente da evitare, il contatto momentaneo o permanente con corpi taglienti è sempre possibile; essi possono incidere la superficie del manufatto, con conseguente concentrazione di carichi puntuali durante la vita utile della tubazione. Test sulla resistenza all'intaglio dell'istituto Hessel, adattati dalla normativa ISO 16770 (Full Notch Creep Test) come riportato in figura 9, hanno mostrato che il polipropilene alto modulo è caratterizzato da un'eccezionale resistenza all'intaglio.

Figura 9 – Confronto della resistenza all'intaglio per le tubazioni in Polipropilene



Impatto ambientale: il Polipropilene è composto solo da carbonio ed idrogeno ed è uno dei materiali plastici più inerti in commercio. L'assenza di alogeni e di metalli pesanti lo rende particolarmente semplice da un punto di vista ambientale e ne facilita il recupero, il riciclo in altri settori applicativi ed eventualmente la sua valorizzazione energetica. Il PP ha un elevatissimo potere calorifico, con la possibilità della sola emissione di acqua e anidride carbonica come prodotti di combustione. Le tubazioni in polipropilene, così come quelle in altri materiali plastici, presentano un grande vantaggio ambientale dovuto alla riduzione del peso trasportato ed installato, alla conseguente riduzione di emissioni legate all'uso di mezzi di trasporto e di sollevamento, necessari per la mobilitazione ed installazione di tubazioni più pesanti. L'inerzia rispetto a moltissimi agenti chimici ed alle correnti vaganti permette una notevolissima resistenza alla corrosione, con una maggiore garanzia di assenza di perdite nell'ambiente di prodotti reflui e/o scarichi potenzialmente dannosi.

Da ultimo, ma non meno importante, bisogna considerare che per la produzione della materia prima costituente le tubazioni in PPHM vengono consumati un minor numero di kg di petrolio equivalente rispetto alle altre tubazioni esistenti in commercio, così come riportato nella successiva figura 10.

Figura 10 – Energia necessaria per la produzione di diverse materie prime

2.3 Ecopozzo

Dovendo affrontare la progettazione e la realizzazione di un pozzo per acqua il primo problema che si deve affrontare riguarda la scelta del materiale che dovrà essere utilizzato per il tubo pozzo. La parola problema non è stata scelta a caso: infatti la scelta dipende da una serie di fattori che devono essere analizzati attentamente se non si vuole correre il rischio di realizzare un'opera magari efficiente nell'immediatezza della realizzazione, ma mancante di uno dei requisiti essenziali di un pozzo: la durabilità.

È bene ricordare che l'ambiente pozzo è un ambiente particolare, dove si possono sviluppare tutta una serie di fenomeni chimico-fisici e anche biologici che compromettono in tempi anche piuttosto brevi la funzionalità dell'opera. La corrosione galvanica, la corrosione chimica, le correnti vaganti e la proliferazione batterica sono i potenziali nemici dei materiali posti in opera sotto terra e a contatto con l'acqua di falda. Quest'ultima risulta, nella maggior parte degli acquiferi italiani, aggressiva o incrostante essendoci addirittura casi in cui entrambi i fenomeni si manifestano insieme. Non di rado inoltre nel pozzo si manifesta attività biologica rilevante: ferrobatteri e batteri riduttori di solfati, oltre che coliformi, sono ospiti sgraditi ma molto frequenti delle opere di presa. I batteri oltre che conferire all'acqua caratteristiche organolettiche sgradevoli (odore, sapore, aspetto) possono innescare la corrosione, creando zone a grado di nobiltà diverso (è questo il caso dei riduttori di solfati) oppure incrostare il tubo pozzo e il tubo filtro impedendo il corretto fluire dell'acqua.

Dalla ricerca nella soluzione a queste problematiche, è nato Ecopozzo, realizzato con una miscela a base di polipropilene rigido, idoneo alla realizzazione di pozzi artesiani e di opere per la captazione ed il convogliamento di acqua e di fluidi sotterranei.

I suoi campi d'applicazione sono i seguenti:

- Pozzi d'acqua (per uso domestico o industriale);
- Bonifiche e risanamenti ambientali (pozzi barriera o di monitoraggio in siti contaminati);
- Pozzi pilota o pozzi spia;
- Drenaggi suborizzontali.

Ecologico al 100%, ha un costante rapporto di scambio equilibrato con i fattori ambientali del sottosuolo con cui interagisce; la sua presenza risulta neutra nei confronti della falda, in quanto dal suo contatto con l'acqua derivano emissioni inferiori di ben 10 volte ai minimi normativi.

Tali presupposti, ormai da tempo, hanno reso le tubazioni in PPHM un'ottima alternativa a materiali storicamente più "nobili" delle plastiche (acciai) ma economicamente ben più impegnativi.

In conclusione, le caratteristiche salienti che rendono il tubo Ecopozzo pienamente applicabile al settore della gestione degli acquiferi per acquedotti sono le seguenti:

- atossicità e test di cessione nei pieni parametri richiesti dal settore (atossicità assoluta);
- superficie molto liscia (scabrezza);
- alta resistenza agli urti;
- eccellenti valori di durezza, rigidità e resistenza alla trazione;
- elevata resistenza alle rotture da stress;
- resistenza all'abrasione;
- ottima resistenza a temperature fino a 90°C;
- eccellenti proprietà isolanti elettriche;
- ottima resistenza agli agenti chimici;
- eccellente ed economico nella gestione delle sanificazioni;
- meccanicamente resistente alle alte temperature in fase di cementazione ed isolamento;
- nessun assorbimento di acqua.

Un esempio di applicazione del tubo Ecopozzo è quello dei pozzi termali.

La problematica da risolvere era quella della temperatura e della corrosività dell'acqua.

Considerate però le caratteristiche del materiale costituente la tubazione e che sono state citate in precedenza (resistenza alle alte temperature e resistenza chimica in particolare), entrambi i problemi vengono superati utilizzando il PPHM.

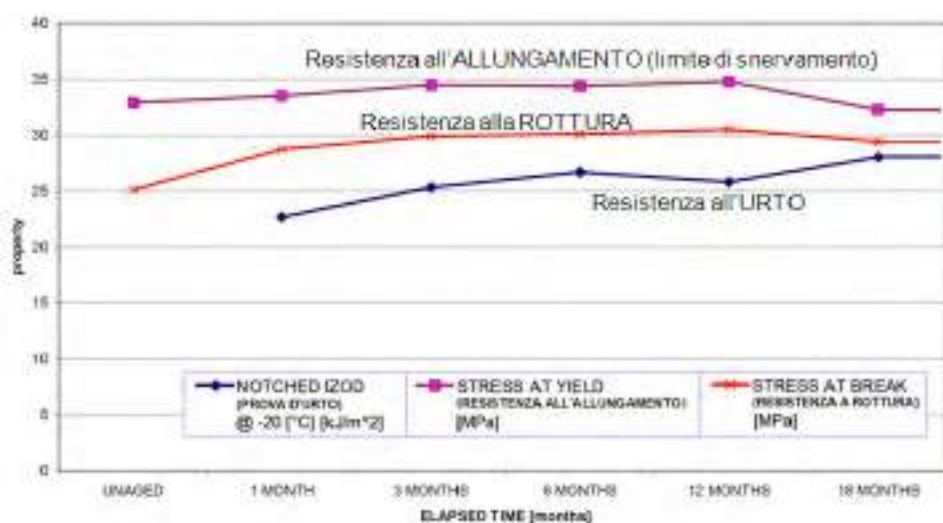
Infatti nel campo della realizzazione dei pozzi, l'ottima resistenza all'aggressione chimica di questo materiale ha due importanti implicazioni:

- 1) la prima è che il tubo pozzo si "svincola" dalle caratteristiche di aggressività dell'acqua di falda e addirittura dalla sua temperatura; il polipropilene infatti mantiene le sue caratteristiche meccaniche pressoché inalterate fino a 90°C (a tal proposito si veda la figura 11). Siamo in presenza di un tubo che può essere utilizzato senza alcuna conseguenza per la captazione di acque molto aggressive e molto calde e quindi ideale anche per l'impiego in ambienti geotermici. Va da sé che il PPHM rappresenta la scelta ideale in tutte le situazioni legate allo sfruttamento della bassa entalpia. Trattandosi di un materiale termoplastico inoltre è notevolmente meno sottoposto al fenomeno dell'incrostazione sia chimico minerale che batterica. Nel primo caso infatti i minerali incrostanti non riescono ad attaccarsi al substrato in quanto non si sviluppano quei legami ionici che sono invece possibili nel caso dell'acciaio. Anche nel caso delle incrostazioni batteriche (biofilm) viene a mancare lo sviluppo delle forze di Van Der Waals che sono quelle che consentono ai primi batteri di ancorarsi al substrato metallico. Anche la superficie estremamente liscia contribuisce a diminuire drasticamente la

probabilità di incrostazioni. In definitiva il PPHM mostra una aggredibilità chimica praticamente uguale a zero nel caso dell'impiego in pozzi per acqua, anche termale, e una scarsissima propensione all'incrostazione.

- 2) La seconda è che si può procedere all'esecuzione di manutenzioni chimiche molto spinte senza temere per la tenuta del tubo pozzo in PPHM. Infatti anche se quest'ultimo difficilmente si incrosta, può essere necessario intervenire sul dreno e in alcuni casi anche sull'acquifero con soluzioni a base acida e/o battericidi per la rimozione dei minerali e la disinfezione. Si pensi che il PPHM resiste chimicamente ad acido cloridrico tecnicamente puro alla temperatura di 40°C mentre il lavaggio chimico nel caso dell'acciaio inox è molto più complicato in quanto gli acidi possono spezzare il film passivante.

Figura 11 – Comportamento meccanico del PPHM dopo invecchiamento in acqua a 90 ° C



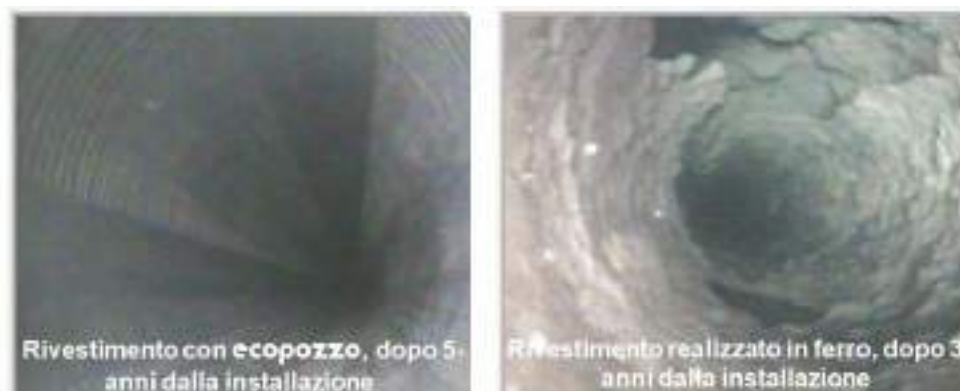
L'Ecopozzo assicura quindi una elevata resistenza alla corrosione in senso generale ed all'azione corrosiva delle correnti vaganti presenti nel sottosuolo, è isolante e non conduce elettricità; è insensibile all'acqua aggressiva: offre ottima resistenza all'aggressività di acque marine, soluzioni acide ed alcaline diluite, gas e sostanze minerali varie disciolte.

Grazie alla superficie estremamente liscia ed alla sua particolare stabilità chimica, la parete interna del tubo non offre appigli per la sedimentazione di microparticelle, muffe, alghe, funghi, batteri e incrostazioni anche di tipo calcareo, pericolo costante per i tubi per pozzi. In particolare, le sedimentazioni di origine calcarea, non interagendo chimicamente con la matrice superficiale del tubo, non riescono a formare legami stabili come succede in prodotti alternativi.

Ciò favorisce notevolmente le possibili operazioni di ripulitura degli slot di filtraggio: basti pensare che in molti casi sono già sufficienti i lievi fenomeni di dilatazione causati da piccole variazioni termiche ambientali per operare un'azione meccanica di disincrostamento.

Nella figura 12 si può notare la differenza di sedimenti, incrostazioni e resistenza della tubazione nel tempo rispetto al classico pozzo realizzato in acciaio.

Figura 12 – Confronto tra installazione di tubo Ecopozzo e tubo in acciaio per la realizzazione di un pozzo termale nell'Isola di Ischia a distanza di qualche anno



2.4 Tubazione corrugata fessurata in materiale compostabile - Drenobio

Il Drenobio è un prodotto invece nato da una ricerca fatta nel 2016 e poi realizzato nel 2017.

Uno studio di progettazione americano, tramite un'azienda italiana che stava realizzando un oleodotto in Kazakistan, cercava una tubazione realizzata con materiale compostabile.

Il manufatto doveva avere una funzione temporanea: abbassare la falda della zona in cui veniva realizzato l'oleodotto di grande diametro, ma, una volta posata la condotta principale, la falda poteva tornare ad avere la sua quota originaria e la tubazione utilizzata per abbassarla per rendere lo scavo asciutto, doveva ritornare materiale organico e "sciogliersi" nel terreno, ovvero essere compostabile. Le problematiche da affrontare erano quindi molteplici: il materiale doveva essere biodegradabile, lavorabile per "soffiatura" per poterne ricavare un tubo corrugato, avere caratteristiche di resistenza conformi all'utilizzo che se ne doveva fare ed inoltre doveva successivamente essere fessurata per poter raccogliere l'acqua di falda. La scelta, dopo ricerche e prove effettuate, è ricaduta su un materiale derivante da poliesteri, opportunamente caricato con cariche minerali, che a determinati valori di temperatura e umidità, si degrada.

Figura 13 – Immagini del prodotto in uscita dal corrugatore e del prodotto finito



Il prodotto ancora oggi viene fornito con cadenze ben definite e la fornitura complessiva di Drenobio sarà alla fine pari a circa 250 km.

2.5 Cavidotto PSV

Nel 2018, una grande multiutility italiana, ci ha inserito all'interno di un loro team di lavoro, che, riferendo direttamente alla loro direzione aziendale, individuasse prodotti durevoli realizzati con plastica seconda vita e che potessero essere utilizzati all'interno del loro core business (fognature, acquedotti, rete elettriche, etc.).

L'obiettivo era quello di realizzare manufatti che rispondessero comunque alla norma, utilizzando però materiali riciclati che oggi sul mercato non hanno ubicazione, quali i materiali da imballaggio (da quando la Cina ha smesso di importarli, i centri di raccolta non riescono più a smaltirli). La norma individuata al riguardo è la CEI EN 61386-24 *"Sistemi di tubi e accessori per installazioni elettriche"*, norma che si può definire prestazionale. Infatti essa non dà indicazioni particolari né sul tipo di materia prima da usare né sulle caratteristiche della stessa, mentre fissa parametri molto stringenti, sia dimensionali che meccanici, sul prodotto finito. In sintesi per realizzare cavidotti corrugati o lisci, rigidi o pieghevoli, la norma permette l'utilizzo di materiali di seconda vita provenienti da scarto industriale o da riciclo urbano. Il polietilene, in generale, è una materia plastica che si presta molto ad essere miscelata fino ad ottenere compound con ottime prestazioni sia meccaniche che in termini di processabilità. Il cavidotto così realizzato è costituito da una miscela di LDPE (materiali per imballaggi) e HDPE (tappi di bottiglia), è un tubo che risponde perfettamente alla norma CEI EN 61386-24. Con un mix dei due materiali precedentemente citati, è stato realizzato quindi un cavidotto a parete compatta che, con test effettuati in laboratorio, risulta essere molto più performante rispetto ai tradizionali tubi corrugati. Queste caratteristiche lo rendono adatto per installazioni di cavi a bassa e media tensione. Così come già descritto e citato nei paragrafi precedenti, su questa tubazione è stata inoltre ottenuta all'inizio del 2020, la certificazione da IPPR del Marchio PSV (Plastica Seconda Vita da Raccolta Differenziata).

Figura 14 – Immagini del prodotto e di alcune fasi di posa in opera



3. Conclusioni: uno sguardo verso il futuro della gestione sostenibile delle acque

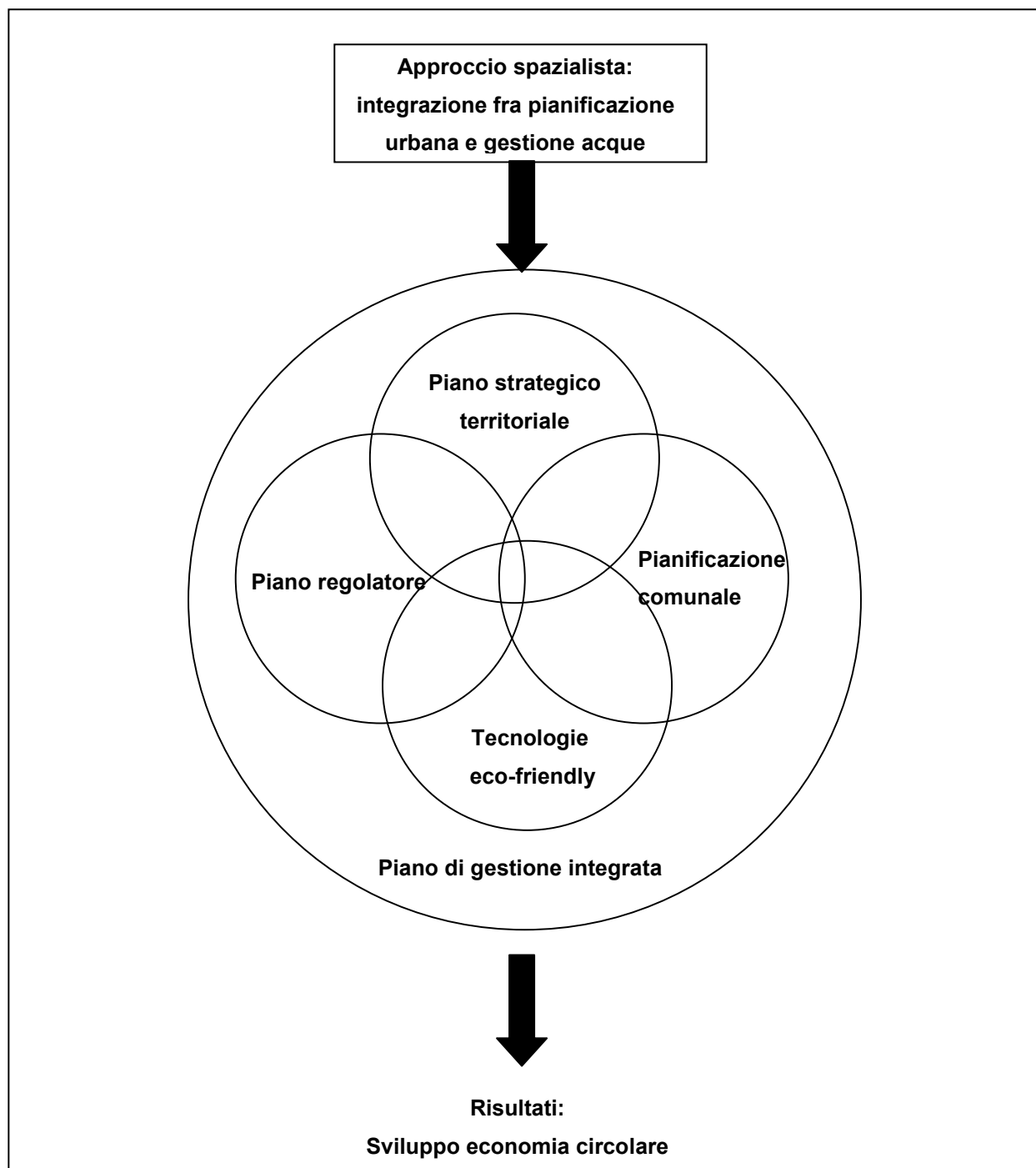
Vi è accordo tra i professionisti e gli studiosi sulla necessità di cambiare il metodo della gestione delle acque urbane utilizzando approcci integrati orientati dai sistemi naturali [14]. Le strategie convenzionali si sono infatti mostrate incapaci di affrontare le sfide poste dalla crescita urbana e dai cambiamenti climatici. In particolare, la gestione degli elementi dei sistemi idrici come servizi isolati ha determinato forti sbilanciamenti nel metabolismo urbano poiché ha tenuto separati i problemi idrici urbani ed i processi di pianificazione urbana [15]. Alla base della gestione integrata delle risorse idriche vi invece è l'idea che le aree urbane devono passare dallo status di consumatori di acqua a quello di fornitori e gestori. Ciò implica la riorganizzazione dei rapporti fra città, acqua e risorse naturali, tabella 2.

Tabella 2 – L'approccio tradizionale e l'approccio integrato alla gestione idrica

Approccio tradizionale	Approccio integrato
I sistemi idrici e delle acque reflue sono tarati in base allo storico delle precipitazioni	I sistemi idrici e delle acque reflue si basano su più fonti e previsioni
L'acqua segue il percorso a senso unico dalla fonte allo smaltimento	L'acqua può essere rigenerata
L'acqua piovana è uno scarto da smaltire	L'acqua piovana è una risorsa da raccogliere
La domanda è uguale alla quantità. Di conseguenza le infrastrutture sono determinate dall'ammontare della quantità di acqua richiesta e prodotta.	La domanda è multiforme. Di conseguenza le infrastrutture corrispondono alle caratteristiche della domanda e della offerta
Più grande è meglio: sistemi di raccolta e trattamento centralizzati.	Piccolo è possibile: sistemi di raccolta e trattamento possono essere decentralizzati.
L'infrastruttura è costituita da tecnologie di "sistema duro"	Le strategie e le tecnologie combinano infrastrutture "dure" e "morbide"
Le soluzioni ai problemi sono standard	Le soluzioni ai problemi includono opzioni high-tech, sistemi a bassa tecnologia e naturali
Approvvigionamento idrico, acque reflue e sistemi di acque piovane sono fisicamente distinti.	Approvvigionamento idrico, acque reflue e sistemi di acque piovane sono intenzionalmente collegati
Il coordinamento della gestione è occasionale	Il coordinamento della gestione è la regola

Fonte: elaborazione degli autori su [12,13]

Si tratta di compiere un salto qualitativo simile a quello che ha consentito di passare dalla gestione dei disastri provocati dalle alluvioni alla gestione dello stesso rischio di alluvione e di conseguenza allo sviluppo del concetto di vulnerabilità [16, 17]. Un importante contributo per questo passaggio è venuto dall'approccio spazialista, di cui si presenta una ipotesi di applicazione ai servizi idrici urbani, figura 2. Come si vede, le tecnologie eco-friendly sono parte integrante della congiunzione tra la pianificazione del territorio e la gestione delle risorse idriche Figura 2.

Figura 2 - L'approccio spazialista applicato ai servizi idrici urbani

Fonte: elaborazione degli autori

Con le tecnologie eco-friendly le quantità e le qualità dell'acqua possono essere gestite in modo più efficace ed efficiente per scopi diversi. All'interno delle aree urbane, infatti, ci sono molte esigenze che possono essere soddisfatte solo attraverso la cooperazione tra la pianificazione dell'uso del suolo e la gestione delle acque. Si pensi ad esempio all'utilizzo di acqua non potabile per il mantenimento dei paesaggi urbani verdi, per le applicazioni industriali, per la ricarica delle acque

sotterranee, per l'aumento delle acque superficiali, per scopi ricreativi e si pensi infine a gli obiettivi di mitigazione del rischio di alluvioni urbane, di controllo dell'inquinamento delle acque e di rigenerazione e valorizzazione ecologica dei servizi urbani [18,19]. Tutto ciò significa espandere il concetto di efficienza, verso il concetto di recupero delle risorse, quale strategia fondamentale per ridurre al minimo l'impronta ecologica del settore idrico urbano [20]. Sotto questi profili, la progettazione e la realizzazione di prodotti eco-friendly come quelli qui presentati, consente alle città che li usano di assicurare la disponibilità di acqua pulita ai propri cittadini, evitare la degradazione di questa indispensabile risorsa e compiere una decisa e concreta svolta verso l'economia circolare.

Notes

1. L'articolo è il risultato di un lavoro svolto d'intesa fra gli autori, che hanno condiviso il taglio e la struttura dell'articolo. In particolare, la parte 2 è stata elaborata da Vincenzo Sorella, Stefano Silvestri, e Fabio Riccini, mentre le parti 1 e 3 sono di Luca Fondacci.

References

1. Novotny, V. and P. Brown, (2007), (eds.), *Cities of the Future: Towards Integrated Sustainable Water And Landscape Management*, IWA Publishing, London, UK, Proc. of the 2006 Wingspread Conference
2. Fondacci L., Alvioli M, Fiorucci F., (2017) «La conoscenza dei pericoli naturali come supporto ai processi decisionali di governo del territorio» in *UrbanisticaInformazioni* n.271, pp. 68-69
3. Petrozzi A., Gallicchio S., Fondacci L., *et al.*, (2019), «La manutenzione degli alvei fluviali per la prevenzione dei dissesti idrogeologici: quadro normativo, impatti socio-economici e ambientali, criticità e nuove opportunità per il territorio» in Atti del 19° Congresso nazionale CIRIAF, *Energia e Sviluppo Sostenibile*, 12 Aprile 2019, Perugia, Morlacchi editore, Perugia, 39-45, [Online], <<https://www.morlacchilibri.com/universitypress/index.php?content=scheda&id=964>> [Data di accesso 15/02/2020].
4. Oecd, (2018), *Improving Markets for Recycled Plastics. Trends, Prospects and Policy Responses*, Oecd publishing, [Online], <https://read.oecd-ilibrary.org/environment/improving-markets-for-recycled-plastics_9789264301016-en#page48> [Data di accesso 7/02/2020].
5. Commissione europea, (2018), Comunicazione la plastica all'interno dell'economia circolaredimensione urbana delle politiche dell'UE, COM(2018) 28 final, 16.1.2018, Strasburgo.
6. Commissione europea, (2017), Comunicazione una nuova strategia per una industria industria intelligente, innovativa e sostenibile, COM(2017), 479 final, 13.9.2017, Bruxelles.
7. Commissione europea, (2015), Comunicazione l'anello mancante. Il piano d'azione europeo per l'economia circolare, COM(2015) 614, 2.12.2015, Bruxelles.
8. Puliti, S., (2015), «Acqua e territorio esempio del servizio idrico integrato SII-ATI4 Umbria» in Fondacci L., (a cura di), *Sinergie per città e territori, Riqualificazione urbana e rigenerazione industriale*, INU edizioni, Roma.

9. Chocata B. Ashleyb R., Marsalekc J. *et al.*, (2007), «Toward the Sustainable **Management of Urban Storm-Water**», *Indoor Built Environ* 2007;16;3:273–285 [Online], <<https://journals.sagepub.com/doi/pdf/10.1177/1420326X07078854>> [Data di accesso 09/03/2020].
10. Niemczynowicz J., (1999), «Urban hydrology and water management – present and future challenges» *J Urban Water*;1(1):1–14.
11. Ispra, (2018), Qualità dell’ambiente urbano. XIV, Rapporto Edizione 2018, Focus su acque e ambiente urbano Ispra, Roma, [on line]. Disponibile su <<http://www.isprambiente.gov.it/it/pubblicazioni/stato-dellambiente/xiv-rapporto-qualita-dell2019ambiente-urbano-edizione-2018> [Data di accesso 24/02/2020].
12. Moddemeyer, S., (2010), «Generating demand for integrated urban water management», *Water*, 21, 13-14.
13. Pinkham, R., (1999), *21st Century Water Systems: Scenarios, Visions and Drivers, An opening presentation for an EPA Workshop on ‘sustainable urban water infrastructure – a vision of future*, Rocky Mountain Institute, Snowmass, Colorado, <http://www.rmi.org>.
14. Rauch W., & Morgenroth E., (2013), «Urban water management to increase sustainability of cities», *Water Research*, 47 (20), 7149.
15. Bahri A., (2012), *Integrated Urban Water Management*, Global Water Partnership, Technical Committee (TEC), Stockholm
16. Fondacci L., (2020), «L'approccio spazialista nell'analisi degli impatti socio-economici e ambientali in presenza di territori soggetti a vulnerabilità da alluvione» in Atti del 20° Congresso nazionale CIRIAF, *Energia e Sviluppo Sostenibile*, 16-17 Aprile 2019, Perugia, Morlacchi editore.
17. Restemeyer, B., Woltjer, J., Van den Brink, M., (2015), «A strategy-based framework for assessing the flood resilience of cities. A Hamburg case study» *Planning Theory & Practice*, 16, 45–62.
18. Thomas, J.F., Gomboso, J., Oliver, J.E., Ritchie, V.A., (1997), *Wastewater Re-use, Stormwater Management, and the National Water Reform Agenda*.
19. Newman, P., (2009), «Understanding city-regional cooperation: what works where». *Int. J. Public Sector Manage.* 22 (3), 183-191.
20. Burn, S., Maheepala, S., Sharma, A.,(2012), «Utilising integrated urban water management to assess the viability of decentralised water solutions». *Water Sci. Technol.* 66 (1), 113e121.

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Analytical and numerical modelling of biomass gasification in a lab scale downdraft gasifier

Fausto Arpino¹, Laura Canale¹, Gino Cortellessa¹, Simona Di Fraia², Maria Di Palma²,
Linda Moretti², Laura Vanoli²

¹ Università degli Studi di Cassino e del Lazio Meridionale, Viale dell'Università, Cassino (FR), Italy

² Università degli Studi di Napoli "Parthenope", Centro Direzionale Isola C4, Napoli, Italy

* Author to whom correspondence. E-Mail: maria.dipalma@uniparthenope.it

Abstract: The ever-growing energy demand and environmental pollution level have pushed research interest toward the development of new promising technologies to sustainably utilize bioenergy. In this scenario, biomass gasification has been regarded as a promising renewable energy resource that, if efficiently exploited, can contribute to the reduction of dependency on fossil fuel. Nevertheless, exploitation of biomass gasification still requires to overcome technological and logistical issues. Besides, looking at the available scientific literature it is evident that significant efforts have been made to curtail carbon dioxide (CO₂) discharge into the atmosphere and more recently the conversion of CO₂ into useful chemicals and fuels has been investigated. In this scenario, biomass gasification can play a crucial role in curtailing CO₂ emissions from the power sector. In this work, the authors propose a general thermodynamic model able to predict the steady operating conditions of biomass gasification. The model is able to describe reactants and products thermodynamic properties together to different energy fluxes exchanged in the gasifier, subdivided in a proper number of sub-volumes. Inputs for the calculations are the biomass mass flow rate and its temperature; temperature, pressure and volumetric flow rate of air (eventually diluted with CO₂). Assuming thermodynamic equilibrium, the model is able to predict temperature, mass flow rate and composition of produced syngas. In order to verify the model reliability and validate obtained results, the model proposed is applied to the operating conditions of a gasifier available at the University of Trento. Moreover, a numerical model of the biomass gasification system has been developed by using the commercial software Aspen Plus. It is a steady-state zero-dimensional equilibrium model, based on the mass and energy balances, assuming the Gibbs free energy minimization. Aspen Plus allows building models of customized operative units using the Fortran code. The numerical model presented is also validated in accordance with experimental data. The comparison of the results for both models is reported.

Keywords: Biomass-derived syngas; Analytical model; Aspen plus; Thermochemical equilibrium; Gibbs free energy; Wood pellets.

1. Introduction

In the last few years, the world has been facing an energy crisis. The growing energy demand, the depletion of fossil fuel and the alarm of climate change and global warming have led to the wider use of renewable energy sources. Indeed, the use of renewables contributes to the reduction of dependency on fossil fuels, with the related economic and environmental benefits. In this regard, biomass is considered one of the most important renewable sources due to its high availability, reliability and the possibility of its storage.

Among the biomass conversion processes, gasification is a major technology to convert biomass into energy fuel. Biomass gasification is a thermo-chemical process based on the partial oxidation of a solid fuel through a gasifying agent, usually air, oxygen or steam. The gasification converts the solid material into a gaseous fuel called syngas mainly composed of CO, H₂, CH₄, O₂, N₂.

Biomass gasification is a clean technology that provides a solution to mitigate environmental pollution of energy production allowing a considerable reduction of CO₂, the removal of particulates and heavy hydrocarbons. This technology has other several advantages such as its versatility and flexibility to be combined with different secondary conversion technologies for combined heat and power (CHP) generation and the possibility of using biomass fuels at a wider range of moisture content. In addition, gasification achieves higher efficiency for electricity generation compared to combustion or pyrolysis.

Numerical simulation has been largely used to analyze biomass gasification in order to evaluate the process performance of different biomass under different operating conditions. Biomass gasification can be numerically investigated by using two main approaches: kinetic rate models and thermodynamic equilibrium models.

Kinetic models are based on the kinetic constants of the chemical reactions used to simulate the thermochemical conversion processes [1]. Such kinetic constants derived from experimental tests, such as thermogravimetric analysis. Using kinetic mechanisms to describe the thermochemical conversion of biomass makes kinetic models more detailed and accurate, especially when the residence time of gas and biomass is relatively short, but they are also computationally intensive [2]. In addition, as mentioned above, their use requires parameters that may limit their applicability to different plants [3]. Thermodynamic equilibrium models do not need to implement specific reaction mechanisms as well as details on the gasifier design [4]. Therefore, due to their simplicity and less quantity of needed inputs, they are extensively used to simulate the gasification process. Such models allow predicting the composition of produced syngas assuming that if the reactants are left to react for an infinite time, they will reach equilibrium yield [1, 5]. Even if such an assumption is rarely verified in real gasifiers, especially at low temperatures, thermodynamic equilibrium models are largely used due to their efficiency in predicting and optimizing the process [6, 7].

Thermodynamic equilibrium models include stoichiometric models and non-stoichiometric models. The stoichiometric models are based on the evaluation of the equilibrium constants, the non-stoichiometric models are based on the minimization of the Gibbs free energy of the reactants and possible products to find the mixture composition at thermodynamic equilibrium. The equilibrium models are particularly suitable to describe the gasification in downdraft reactors. Indeed, it can be assumed with good approximation that the operation of these gasifiers is close to equilibrium conditions [9]. Furthermore, downdraft gasifiers are the most popular for the integration in heat and power plants, producing syngas with a high content of volatiles and low content of tar [10].

As mentioned above thermodynamic equilibrium models are largely employed to investigate the biomass gasification process.

Many researchers developed stoichiometric equilibrium models for fixed-bed downdraft biomass gasifiers considering the calculate of equilibrium constants to predict the main gasification parameters such as syngas composition and its calorific value [11-13]. In other studies was considered a representative composition of tar used as an input parameter to the model [14]. The biomass gasification was analyzed by varying process parameters: pressure, temperature, biomass moisture content and oxidant agent composition [15, 16]. A multizone model and the fluctuation of the products along the different zones were proposed in Ref. [17, 18]. Furthermore, non-stoichiometric equilibrium models were developed to predict the main parameters of biomass gasification [19, 20].

In the field of thermochemical models, the commercial software Aspen Plus is commonly used to investigate biomass gasification. Such software provides built-in models to simulate many conventional processes, but it lacks a specific gasification model [21]. However, a built-in component to model the minimization of the Gibbs free energy of the system is available and it is commonly used in the literature to investigate gasification. In the following, some works where Aspen Plus is used to simulate the gasification of different biomass are briefly discussed.

The effect of biomass torrefaction at different temperatures (250 and 300°C) on the gasification of bamboo has been analyzed in [22], where the authors observed that the higher the torrefaction temperature, the better the syngas yield. However, considering also the parameters commonly used to assess gasification, which are Cold Gas Efficiency (CGE) and Carbon Conversion (CC), torrefaction at a lower temperature appears to be more feasible. Gasification of oil-palm fronds has been carried in [23] to assess the effect of several operating conditions, such as pressure, temperature, air-fuel ratio and moisture content of the raw biomass on the syngas composition. The authors highlighted that the mass fractions of carbon monoxide (CO), hydrogen (H₂), and methane (CH₄) are higher at a lower air-fuel ratio, higher oxidation temperature, and lower operating pressure. A similar relationship between the mass fraction of the fuel components and the conditions of pressure and of the air-fuel ratio has been observed in [24], where the gasification of wood is investigated. The air-fuel ratio significantly affects the performance of gasification since it controls the CC of fuel and the extent of gasification reactions [25]. The production of CO and H₂ has been found to increase not only with the decrease in the air-fuel ratio but also when the process temperature increases [25, 26]. Hydrogen production can be increased by steam injection, as highlighted in [25] where Aspen Plus is used to assess the

performance of a hybrid gasifier fed by municipal solid waste, food waste, and poultry waste. Other strategies to improve gasification performance are preheating of the air used as a gasifying agent up to 300°C and its enrichment with oxygen [27]. The effect of air preheating has been demonstrated to be more significant at a low equivalence ratio [28].

Aspen Plus has been used not only to optimize biomass gasification but also to investigate systems that integrate such a process with energy production technologies, such as internal combustion engines, gas turbines, fuel cells. In [29], syngas produced by gasification of refuse-derived fuel in a pilot plant is used in an internal combustion engine, finding that despite the scarce lower heating value, clean gas can be successfully used for power generation, maintaining a reasonable efficiency.

The majority of the works where Aspen Plus is used to investigate biomass gasification present a similar approach: the simulation is steady-state, biomass is decomposed into its elements by specifying yield distribution, gasification is based on the minimization of Gibbs free energy, and the tar formation is neglected. Some authors developed new approaches starting from the conventional one. In [30] tar formation has been taken into account by considering it as furan (C_4H_4O) and calculating its amount through the solution of the elemental balances. Other authors have proposed a restricted chemical equilibrium method where the experimental data are used to calibrate the model results by defining a temperature for certain gasification reactions [31]. In [32] the restricted chemical equilibrium has been applied to all the reduction reactions. In [31], the temperature approach is applied to the carbon reactions which involve carbon and oxygen, and carbon and water, the shift reaction, and the steam-reforming reaction related to methane and water, whereas in [26] only to the water-gas shift and methanation reactions.

In the present work, the authors develop two equilibrium models to predict the steady operating conditions of biomass gasification. The results obtained by using these two models are validated considering the experimental data of a gasifier available at the University of Trento. After the validation, the developed models are used to investigate different operating conditions.

2. Reverse-downdraft gasifier and biomass characterization

Experimental gasification tests were conducted on a pilot plant installed in the Bioenergy Laboratory of the Free University of Bozen-Bolzano (Figure 1). The gasification system consists of an open-top small-scale biomass gasifier, and control and measurement systems.

The core of the plant is a fixed bed reactor comprised of stainless steel (SS 316) cylindrical vessel with an internal diameter of 54 mm, a thickness of 3 mm and a height of 1250 mm [33]. The reactor is thermally isolated via a glass-wool layer, coated in aluminium, of 0.005 mm thickness to minimize the heat losses and maintain adiabatic conditions. The gasifier is locked at the bottom with a flange and opened on the top, the latter is arranged as a burner. The syngas is burned on the top of the reactor and a probe is placed 0.1 m above the flame to avoid air infiltration [34]. The reactor operates in reverse-downdraft mode, wherein the gasifying agent flows from the bottom to the top, in contrast, the reaction flame zone moves in the opposite direction. Char zone is formed just below the flare, followed by the pyrolysis zone situated above the stack of unburnt biomass.

The reactor has a syngas cleaning system, which is made up of a fabric filter, four impinger bottles and a filter made by silica gel.

The gasification unit is mounted on a digital weighing balance, connected to a computer by the central data acquisition system. It enables the measurement of variation in the mass of biomass during gasification. The air flow, which is fed into the reactor from the bottom, after a warm-up phase, is monitored as well. The mass flow rate of air and the temperatures inside and on the external wall of the reactor are monitored and recorded using a control and data acquisition unit (SCADA).

Figure 1. The small-scale biomass gasifier that is installed in the Bioenergy Laboratory of the Free University of Bozen-Bolzano [35].



The biomass used for the gasification experiments is spruce tree wood. Before each test, the biomass samples are characterized for moisture, elemental composition and ash content. The moisture and ash content in biomass samples are determined by the gravimetric method as described by the European standard UNI EN 14774-2 and UNI EN 14775. The higher heating value of biomass samples is determined using an IKA-C200 bomb calorimeter. The Elementar Vario Microcube elemental analyzer was used to establish the molecular composition (C H N S) of biomass on a moisture free basis. Table 1 shows the average values of biomass characterization results. The experimental test description is presented in Antolini et al. [33].

Table 1. Biomass Characterization [33]

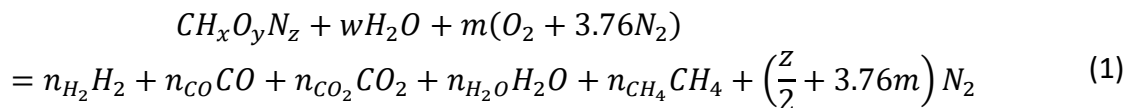
Form	Pellets
Source	Mixed coniferous wood
Size [mm]	6 (d), 30 (l)
Bulk density [kg/m³]	682.1 ± 4.8
Moisture [wt %]	7.0 ± 0.2
Ash [wt %]	0.3 ± 0.01
Molecular composition	CH _{1.4} O _{0.6}
Average molecular weight [kg/mol]	23.01
Calorific value [MJ/kg]	18.5 ± 0.05

3. Analytical Model

The mathematic model describes the biomass gasification process employing a concentrated parameter approach [36, 37]. The underlying assumptions consist of: i) average steady-state; ii) uniform and constant properties of biomass inside the combustion chamber; iii) local thermodynamic equilibrium; iv) complete chemical reactions; v) uniform and constant temperature of biomass bed. The input data for calculation are represented by: i) flow rate and temperature of the combustion air; ii) flow rate and temperature of solid fuel; iii) solid fuel composition. Using such information and respecting the basic hypotheses outlined above, the model can predict the gasification average temperature of the biomass bed, the composition and flow rate of the synthesis gas produced as well as its energy content.

For the model development, the biomass is defined by the following molecular formula $CH_xO_yN_z$, where x, y and z are the number of hydrogen, oxygen and nitrogen atoms, respectively [38]. The input flow rate of $CH_xO_yN_z$ as well as its chemical formula is calculable knowing the used biomass composition through an appropriate composition analysis.

The global gasification reaction is as follows:



where w and m=O/C are, respectively, the number of moles of water and oxygen present for each mole of carbon. The moles produced of H_2 , CO, CO_2 , H_2O and CH_4 are determined by simultaneous solution of five equations: three relating to mass balance on the involved species and two obtained from chemical equilibrium relations [38, 40, 41].

Carbon mass balance:

$$n_{CO}CO + n_{CO_2}CO_2 + n_{CH_4}CH_4 - 1 = 0 \quad (2)$$

Hydrogen mass balance:

$$2n_{H_2} + 2m_{H_2O} + 4n_{CH_4} - x - 2w = 0 \quad (3)$$

Oxygen mass balance:

$$n_{CO} + 2n_{CO_2} + n_{H_2O} - w - 2m = 0 \quad (4)$$

The two additional equations are obtained supposing chemical equilibrium and minimizing energy Gibbs free relative to the methanation reaction:



and to the water shift reaction:



The equilibrium constants related to reactions (5) and (6) are given by [37-38, 42]:

$$\ln(K) = -\frac{\Delta G_T^0}{\bar{R}T} = -\frac{\sum_i v_i (\overline{\Delta g})_{f,T,i}^0}{\bar{R}T} \quad (7)$$

where $\bar{R} = 8.314 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right)$ is the universal gas constant, ΔG_T^0 is the standard Gibbs function of reaction, T is the temperature and $(\overline{\Delta g})_{f,T,i}^0$ is the standard Gibbs function of formation of the i -th component at temperature T , which can be evaluated using the empirical equation below:

$$(\overline{\Delta g})_{f,T}^0 = \bar{h}_f^0 - a'T \ln(T) - b'T^2 - \frac{c'}{2}T^3 - \frac{d'}{3}T^4 + \frac{e'}{2T} + f' + g'T \quad (8)$$

The coefficient a', b', c', d', e', f' and g' available in [38] for the different chemical species involved. Once the constant K is known, it is possible to calculate the concentration of products and reagents under conditions of equilibrium using the following relations [43]:

Methanation reaction:

$$K_1 = \prod_i x_i^{v_i} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\sum_i v_i} = \frac{n_{\text{CO}_2} \cdot n_{\text{totali}}}{n_{\text{H}_2}^2} \quad (9)$$

Water shift reaction:

$$K_2 = \prod_i x_i^{v_i} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\sum_i v_i} = \frac{n_{\text{CO}_2} \cdot n_{\text{H}_2}}{n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (10)$$

The equilibrium constant calculation requires the knowledge of the gasification temperature, and therefore the mass balances and chemical equilibrium relations have to be resolved together with the energy conservation equation. The energy balance for this process can be written as

$$h_{f,\text{CH}_x\text{O}_y\text{N}_z}^0 + w h_{f,\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{\dot{n}_{\text{O}_2}}{\dot{n}_{\text{CH}_x\text{O}_y\text{N}_z}} h_{T_{\text{IN}},\text{O}_2} + \frac{\dot{n}_{\text{N}_2}}{\dot{n}_{\text{CH}_x\text{O}_y\text{N}_z}} h_{T_{\text{IN}},\text{N}_2} = n_{\text{H}_2} h_{T_{\text{OUT}},\text{H}_2} + n_{\text{CO}} h_{T_{\text{OUT}},\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} h_{T_{\text{OUT}},\text{CO}_2} + n_{\text{CH}_4} h_{T_{\text{OUT}},\text{CH}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}} h_{T_{\text{OUT}},\text{H}_2\text{O}} \quad (11)$$

where $h_{f,\text{CH}_x\text{O}_y\text{N}_z}^0$ and $h_{f,\text{H}_2\text{O}}^0$ are, respectively, the formation enthalpy of organic matter and water in reference condition (298 K and 101325 Pa) in kJ/kmol ; n_i represents the number of moles produced, for the same chemical species, per mole of consumed fuel; lastly, $h_{T,i}$ is the enthalpy associated with the i -th chemical species, at temperature T , and it is the sum of the formation enthalpy and the difference of enthalpy between the state in which the substance is found and the reference status.

The formation enthalpy of organic matter $h_{f,\text{CH}_x\text{O}_y\text{N}_z}^0$ is determined using the following equation[39]:

$$h_{f,\text{CH}_x\text{O}_y\text{N}_z}^0 = \text{LHV} + \sum_{k=\text{prod}} [n_k (\bar{h}_f^0)_k] \quad (12)$$

where LHV is the lower heating value of the fuel dry fraction, determined in function of its composition according to the relation below[43]:

$$LHV = 0.3491 \cdot C + 1.1783 \cdot H - 0.1034 \cdot O - 0.0151 \cdot N - 0.0211 \cdot ash - 9 \cdot H \cdot h_{fg} \quad (13)$$

The calculation of the fuel bed average temperature during the gasification phase and the composition of syngas obtained is based on an iterative process. In particular, the calculation process follows the ensuing steps: i) an average combustion temperature of the first attempt is assumed; ii) the mass conservation and chemical equilibrium equations are solved using the Newton-Rapson method [43], thereby obtaining the composition of the gaseous fuel; iv) the energy conservation equation is solved by calculating the average combustion temperature; v) it starts from step ii until convergence.

In order to enhance the results accuracy, the model has been calibrated by calculating the K_1 and K_2 multiplying factors that minimizes the error between the experimental and the model results in terms of gas composition and average combustion bed temperature. The K_1 and K_2 multiplying factors depends on the gasification process under investigation, that affects reactants contact time. The adopted values for calculation are equal to 5 and 25, respectively.

4. Aspen Model

A numerical model to simulate downdraft gasification is developed through the commercial software Aspen Plus. This is a popular tool developed by Aspentech to design and simulate many types of industrial processes. As mentioned above, Aspen Plus contains a huge database with chemical, physical and thermodynamic data for many chemical compounds; it consists of many built-in unit operation blocks, such as heat exchangers, separators, pumps, compressors, and reactors. This software, assuming accurate operating conditions can predict flow rates, compositions and properties of the stream and can simulate the real process performance.

The simulation of a process in Aspen Plus involves the following main phases: i) specification of the stream class with a selection of the property method, specification of the system components from a database and identification of the conventional and non-conventional components; ii) setting of the flow chart in which the block units and their connections with the relative flows are indicated; iii) definition of the operating conditions of the individual blocks.

In this work, the MIXCINC stream class is chosen since the process includes conventional (gas, liquid, and solid) and unconventional components (solid). The biomass is considered as an unconventional solid, whose chemical composition is defined by the ultimate and proximate analyses. HCOALGEN and DCOALIGT algorithms are used to calculate enthalpy and density of biomass and ash, using the data of proximate, ultimate and sulfur analyses. The Peng-Robinson's equation of state with the Boston-Mathias modifications is used to estimate all physical properties of the conventional components in the gasification process. The following assumptions are considered to simulate biomass gasification: i) steady-state and isothermal model; ii) zero-dimensional and kinetic-free model; iii) all the gases involved in the reactions are considered as ideal gases; iv) the char contains only Carbon; v) Sulphur

and Nitrogen reactions are not considered; vi) tar formation has been neglected; vii) Instantaneous devolatilization of the biomass; viii) volatile products considered are H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , and H_2O ; ix) the chemical reactions in the gasifier are in equilibrium state; x) the heat loss is neglected.

This modeling approach is a zero-dimensional equilibrium model based on the Gibbs free energy minimization.

In the present work, the Restricted Chemical Equilibrium is chosen to specify the chemical reactions with different Temperature approach (specifying a determined Temperature approach for each reaction). The RGibbs reactor evaluates the chemical equilibrium constant at $T + \Delta T_{\text{approach}}$, where T is the actual reactor temperature (specified in the settings) and $\Delta T_{\text{approach}}$ is the Approach Temperature, which represents the difference between the chemical equilibrium Temperature and the real reactor temperature. This method is used to modify the chemical equilibrium, as better simulate the non-equilibrium conditions of a real gasifier.

In Aspen Plus library there is not a gasification unit, but it is possible to simulate the fixed bed gasifier by combining different built-in units properly modified if needed. In the present work, the blocks reported in Table 2 are used. They represent: the biomass decomposition, the gasification of the biomass with air and the separation of the syngas from unconverted char and ashes. Figure 2 shows the Aspen Plus flowsheet of the biomass gasification system and Table 2 gives summary descriptions of the unit operations of the blocks.

Figure 2. Aspen Plus flowsheet of the gasification system.

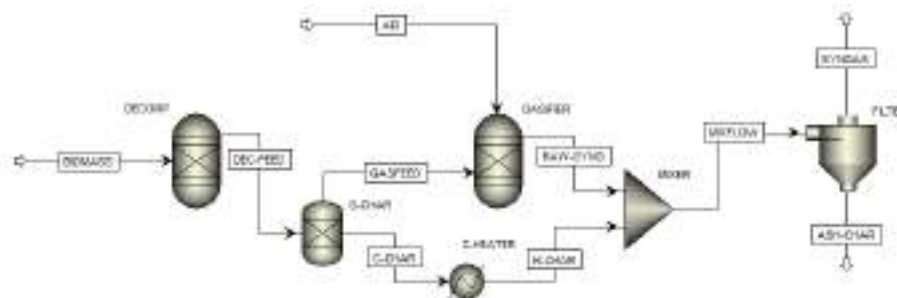


Table 2. Scheme of the blocks used in the model.

BLOCK	Function
RYIELD	Models a reactor by specifying the reaction yields of each component but the stoichiometry and the reaction kinetics are not known.
RGIBBS	Models a reactor in which equilibrium conditions are reached, and the Gibbs free energy minimization is applied. This block is useful when temperature and pressure are known.
SSPLIT	It is used to separate the flow into several specified fractions, each with the same composition and the same properties of the incoming flow.

The gasification process includes two stages: decomposition and gasification. In the biomass decomposition phase, an RYIELD reactor (DECOMP) is used to decompose the biomass stream (BIOMASS) into its constituent elements, including C, H, O, N, S, and ash, by specifying the yield distribution according to the biomass ultimate analysis, though a Fortran subroutine in a calculator block. The yield distribution is a required procedure due to the inability of the RGIBBS reactor to deal

with non-conventional components such as biomass. The outlet stream (DECFEED) from the DECOMP block enters the S-CHAR separator to remove unconverted cold char (CCHAR) from the mainstream just before the gasification reactor.

The phase of gasification is performed in an RGIBBS Reactor (GASIFIER) that uses the Gibbs free energy minimization as a model for the chemical equilibrium. This reactor calculates the composition of the produced gas by minimizing the Gibbs free energy and reaching a complete chemical equilibrium. In this block, the air is introduced as a gasification agent, through the AIR stream. In addition to the reactions of methanation (5) and water gas shift (6), the carbon combustion (14) and hydrogen combustion (15) are considered:



The raw syngas (RAW-SYNG), whose composition is determined through the RGIBBS reactor, is sent in an SSplit separator (FILTER) in which the unreacted char and the ashes are separated from the final gas product, the SYNGAS stream.

5. Model Validation and results

The results obtained through the analytical and Aspen models of gasification proposed in this work are validated with data obtained by an experimental campaign on the gasifier installed in the Bioenergy Laboratory of the Free University of Bozen-Bolzano, whose main characteristics are described in Section 2. Table 3 lists the gasifier operating conditions of the experiments [33] used for analytical and Aspen models validation. Experiments were carried out to assess the effect of the equivalence ratio (ER) on the gasification process. ER is evaluated using equation (16) where $\dot{m}_a$ and $\dot{m}_b$ are the mass flow rates of air and biomass, respectively. ER, which is one of the most important parameters involved in the gasification process, is varied in a range from 0.30 to 0.37 by keeping the other variables constant.

$$ER = \frac{\left(\frac{\dot{m}_a}{\dot{m}_b}\right)_{actual}}{\left(\frac{\dot{m}_a}{\dot{m}_b}\right)_{stoich}} \quad (16)$$

Table 3. Air flow rates and corresponding ER.

Air (NLPM)	ER
13.5	0.30
15.1	0.32
17.7	0.34
19.0	0.37

Obtained results are validated in terms of: i) syngas volumetric composition; ii) syngas flow rate; iii) lower heating value; iv) cold gas efficiency; v) average combustion bed temperature.

The experimental and theoretical results are resumed in Table 4.

Table 4. Experimental and theoretical results.

	Experimental data				Analytical model data				Aspen model data			
ER	0.30	0.32	0.34	0.37	0.30	0.32	0.34	0.37	0.30	0.32	0.34	0.37
Syngas volumetric composition												
CO	0.166	0.171	0.175	0.178	0.021	0.015	0.010	0.005	0.148	0.207	0.237	0.259
H ₂	0.140	0.146	0.146	0.150	0.224	0.224	0.221	0.213	0.142	0.17	0.182	0.192
CH ₄	0.020	0.018	0.016	0.015	0.215	0.209	0.202	0.190	0.020	0.016	0.014	0.013
CO ₂	0.155	0.148	0.14	0.138	0.119	0.120	0.121	0.125	0.139	0.108	0.092	0.08
Syngas Flow Rate [kg/h]	1.218	1.336	1.555	1.680	1.485	1.612	1.822	1.904	1.045	1.240	1.502	1.639
Syngas LHV [MJ/kg]	3.62	3.67	3.67	3.69	4.92	4.66	4.42	4.08	3.44	4.20	4.58	4.86
Cold Gas Efficiency	0.42	0.45	0.48	0.51	0.79	0.72	0.66	0.60	0.45	0.56	0.62	0.66
Average Combustion Bed Temperature [°C]	975	1011	1030	1048	921.0	971.1	1027.1	1120.7	/	/	/	/

Figures 3, 4, 5 and 6 show the comparison of the syngas volumetric composition observed in the experimental campaign and syngas composition results obtained with the analytical and Aspen models, with the increasing equivalence ratio. Considering the experimental data, with increasing ER, the CO and H₂ content increases, while the content of CH₄ and CO₂ decreases. The same trend can be observed in the results of the Aspen method.

As can be observed from Figure 3, the fraction of methane decreases with the rise of ER in both the models, which follow the similar trend of experimental data. Both developed models underestimate the methane percentage. In Figures 4 and 5 it can be observed that the hydrogen and carbon monoxide trends concerning the analytical model results are opposite as compared to the Aspen model results and experimental ones. Both models tend to overestimate the hydrogen and carbon monoxide fractions. As can be seen in Figure 6, the results of both models for the carbon dioxide show the same trend of experimental data, but the models underestimate carbon dioxide content.

Figure 3. CH₄ volumetric composition of syngas: comparison between experimental results and results of Aspen model and analytical model.

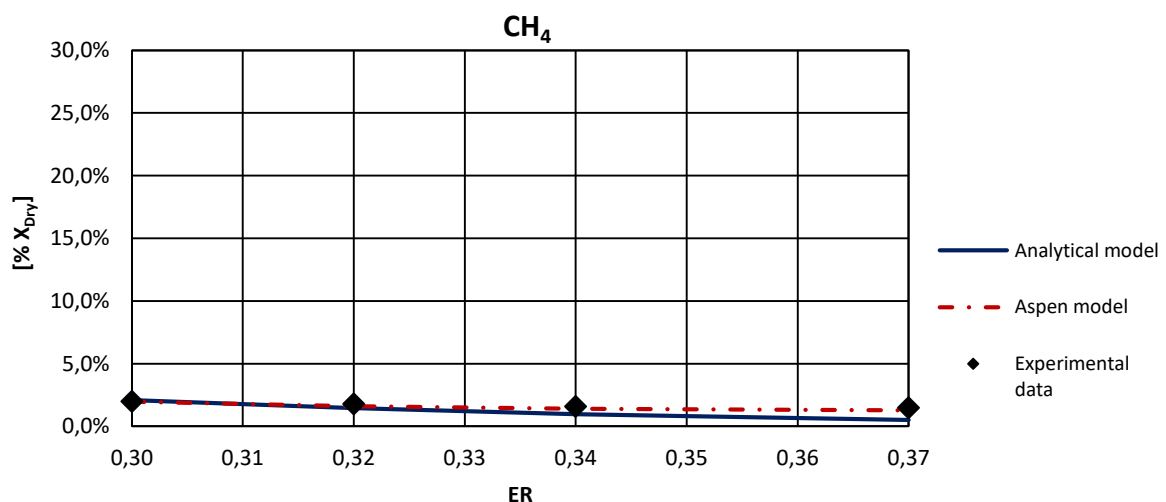


Figure 4. H₂ volumetric composition of syngas: comparison between experimental results and results of Aspen model and analytical model.

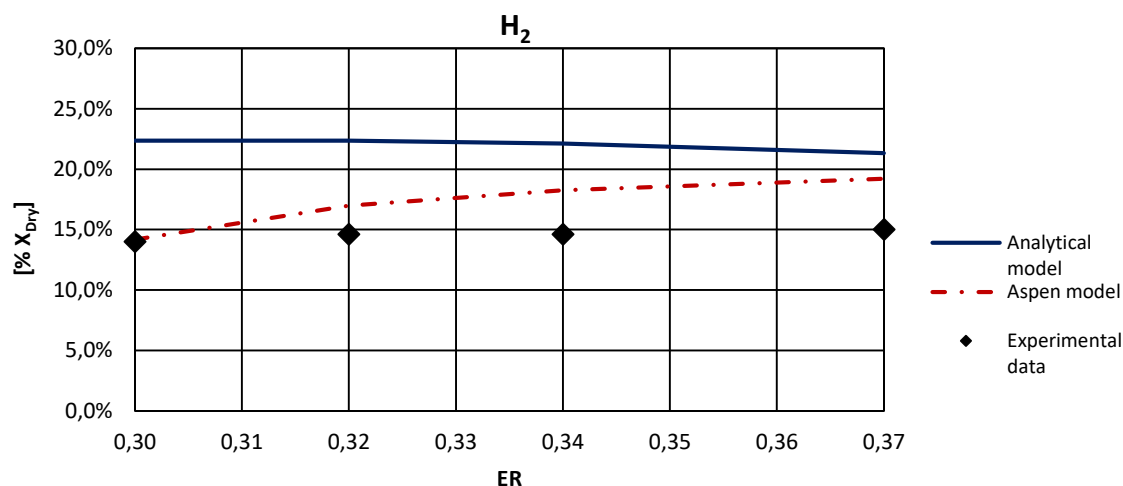


Figure 5. CO volumetric composition of syngas: comparison between experimental results and results of Aspen model and analytical model.

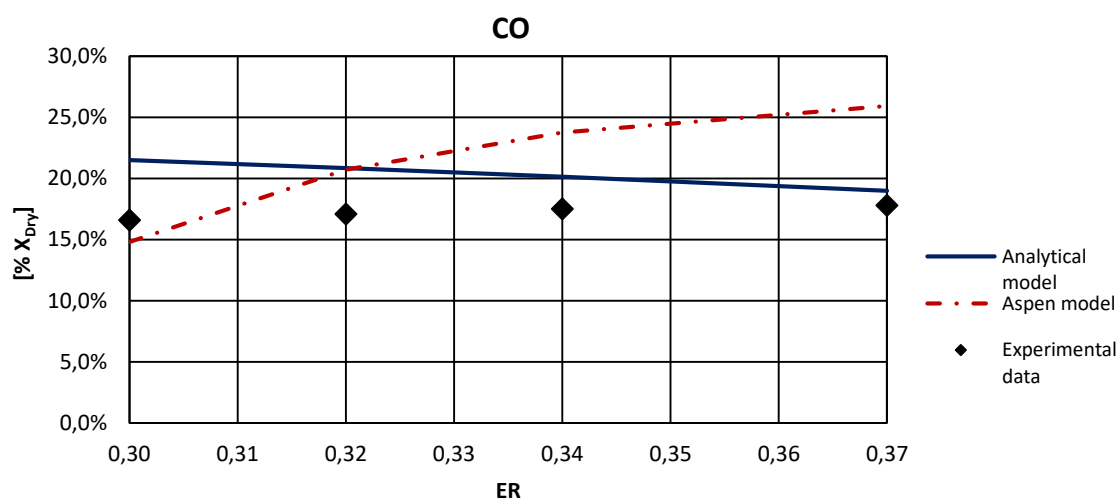


Figure 6. CO₂ volumetric composition of syngas: comparison between experimental results and results of Aspen model and analytical model.

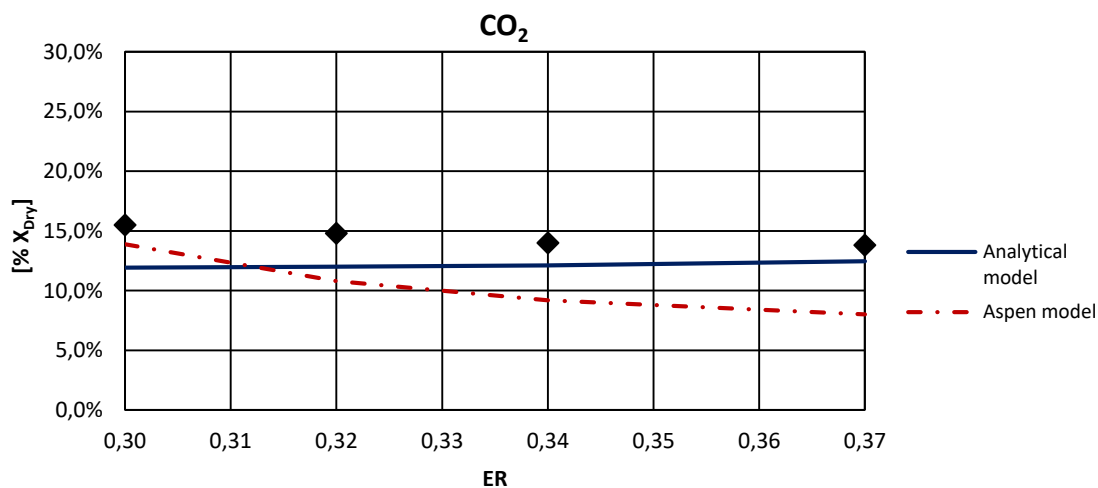


Figure 8 depicts the model validation in terms of the syngas flow rate. It can be observed that analytical and Aspen results are compatible with experimental data, specifically the syngas flow rate increase with the increase of equivalence ratio.

Figure 7. Syngas flow rate: comparison between the experimental results and results of Aspen model and analytical model.

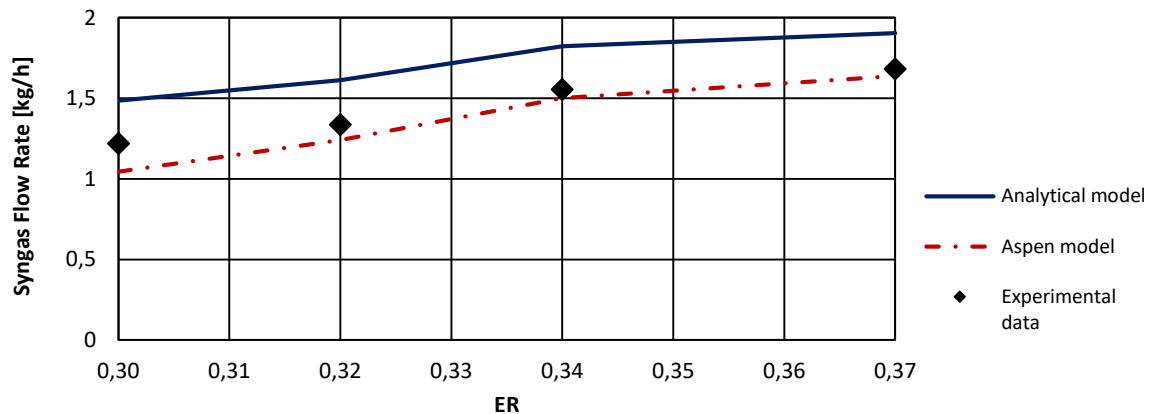


Figure 8 shows the effect of ER on the syngas calorific value (LHV). When ER increases, in the experimental case, syngas calorific value enhances slightly from 3.62 to 3.69 MJ/kg, the content of energetic species CO and H₂ grow, with the growth of air flow, contributing to increasing syngas LHV, while CH₄ decreases. Although CH₄ has a higher calorific value than CO and H₂, its contribution to the producer gas calorific value is outweighed by that of H₂ and CO, because the latter gases are produced in larger quantities than CH₄. It is possible to note that the Aspen model follows this growing trend of syngas calorific value from 3.43 to 4.86 MJ/kg. The major deviation for syngas LHV of the Aspen model from experimental data is 32% shown for ER=0.37. While the analytical model shows a decrease of syngas LHV when ER increases. The syngas LHV of the analytical model decreases from 5.21 to 4.43 MJ/kg with a major deviation of 43% for ER=0.3 for all three different cases of inlet air temperature.

On the energy efficiency side, the parameter cold gas efficiency CGE is used to consider the ratio between the energy generated in terms of syngas produced and the energy provided with the biomass, quantified considering the flow rates and their respective calorific values.

For the effect of CGE on ER, as shown in Figure 9, there is a good fitting between the Aspen model and the experimental data mainly for low ER values, for both models, CGE increases when the ER increases. While the analytical model exhibits an opposite trend. In the experimental case, the maximum value of the CGE is achieved at ER=0.37 with a value of 51%.

Figure 8. Lower heating value of syngas: comparison between the experimental results and results of Aspen model and analytical model.

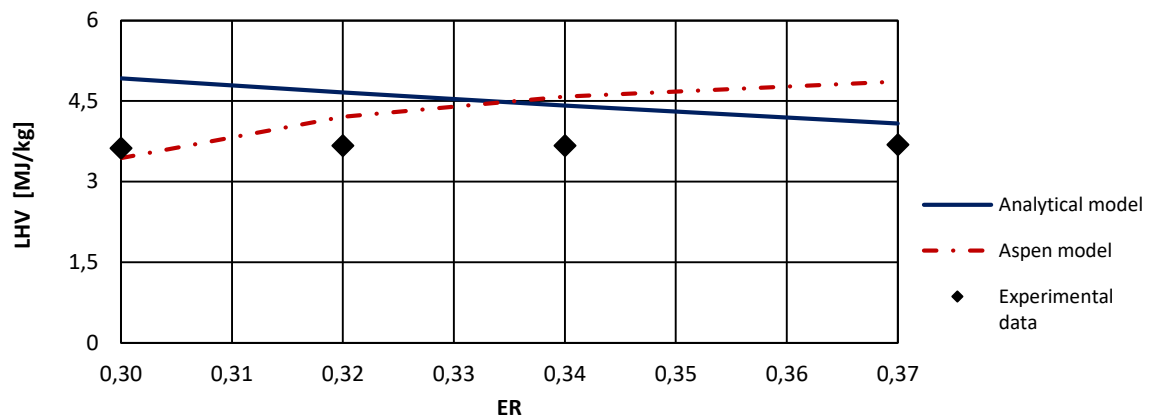
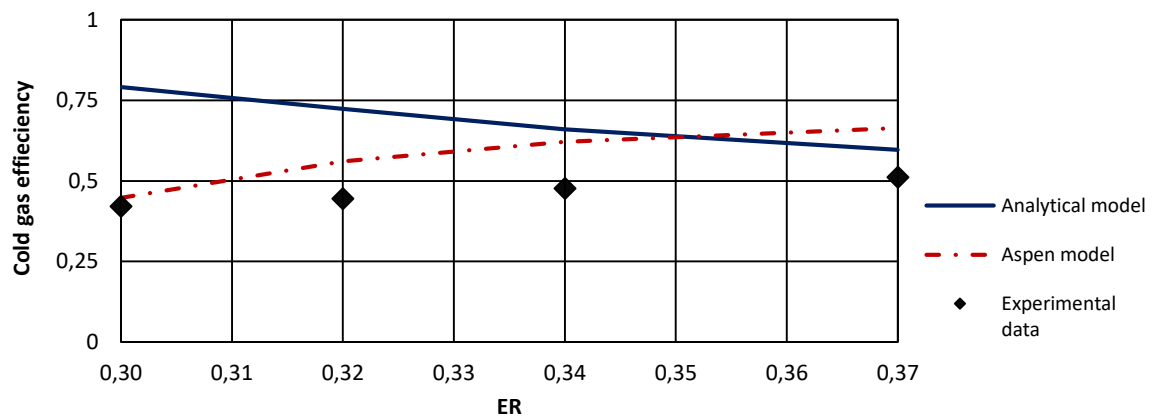
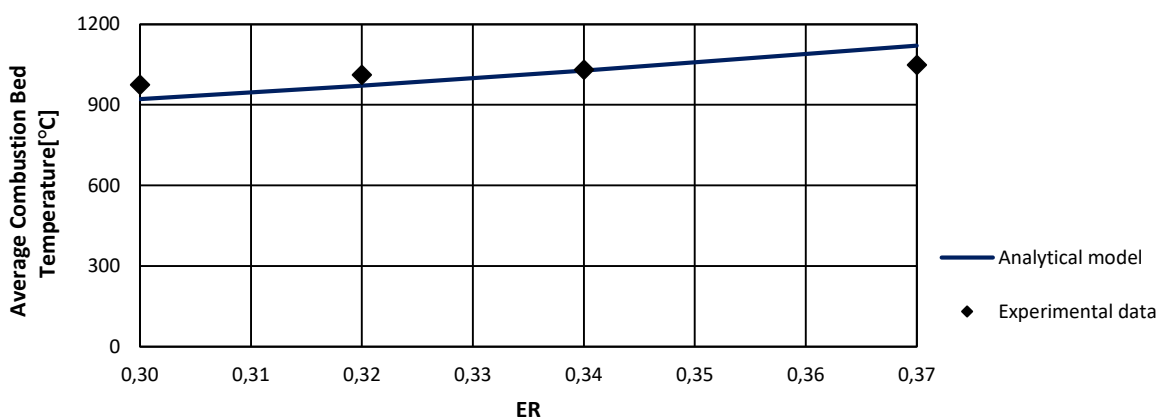


Figure 9. Cold gas efficiency: comparison between the experimental results and results of Aspen model and analytical model.



Another important parameter in the biomass gasification is the gasification temperature which affects all the chemical reactions (endothermic and exothermic) involved in the process. Figure 10 shows the variation in average combustion bed temperature during the gasification process with the ER.

Figure 10. Average combustion bed temperature: comparison between the experimental and analytical model results



From the analysis of the Figure it can be observed that the average combustion bed temperature increases from 921.0 °C to 1120.7 °C with a corresponding rise in the equivalence ratio from 0.30 to 0.37 in accordance with the experimental trend.

6. Conclusion

An analytical model based on the thermodynamic approach and a numerical model using Aspen Plus have been developed to investigate the process of biomass downdraft gasification using air as gasification agent. The analytical and Aspen models were validated with experimental data. The results of syngas composition are shown in relation with ER.

Both model results present an overestimation of H₂ and CO, in contrast, CO₂ is underestimated. The syngas composition results of both models are in quite good agreement with experimental data. However, the results obtained with the Aspen model provides a better prediction of the syngas composition than the analytical results.

The effect of ER on the syngas LHV and CGE has been simulated, for the Aspen model when ER increases, LHV and CGE increase because the H₂ and CO content increased significantly. While for the analytical model was reported the opposite trend.

7. References

1. Gagliano, A., Nocera, F. and Bruno, M. Simulation Models of Biomass Thermochemical Conversion Processes, Gasification and Pyrolysis, for the Prediction of the Energetic Potential, in *Advances in Renewable Energies and Power Technologies*, I. Yahyaoui, Editor. 2018, Elsevier. pp. 39-85.
2. Yang, H. and Chen, H. Biomass gasification for synthetic liquid fuel production, in *Gasification for Synthetic Fuel Production*, R. Luque and J.G. Speight, Editors. 2015, Woodhead Publishing. p. 241-275.
3. Puig-Arnavat, M., Bruno, J.C. and Coronas, A. Review and analysis of biomass gasification models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2010**. 14(9): 2841-2851.
4. Jand, N., Brandani, V. and Foscolo, P.U. Thermodynamic limits and actual product yields and compositions in biomass gasification processes. *Industrial & engineering chemistry research*, **2006**. 45(2): 834-843.
5. Basu, P. Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory. 2013, Academic Press.
6. Mahishi, M.R. and Goswami, D.Y. Thermodynamic optimization of biomass gasifier for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2007**. 32(16): 3831-3840.
7. Ju, F., Chen, H., Ding, X., Haiping, Y., Wang, X., Zhang, S. and Dai, Z. Process simulation of single-step dimethyl ether production via biomass gasification. *Biotechnology Advances*, **2009**. 27(5): 599-605.
8. Chakrabarty, A., Mannan, S. and Cagin, T. Chapter 3 - Molecular-Level Modeling and Simulation in Process Safety, in *Multiscale Modeling for Process Safety Applications*, A. Chakrabarty, S. Mannan, and T. Cagin, Editors. 2016, Butterworth-Heinemann: Boston. p. 111-210.

9. Baruah, D. and Baruah, D.C. Modeling of biomass gasification: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2014**. 39: p. 806-815.
10. Fortunato, B., Brunetti G., Camporeale, S.M., Torresi, M., Fornarelli, F. Thermodynamic model of a downdraft gasifier. *Energy Conversion and Management*, **2017**. 140: 281-294.
11. Jarunghammachote, S. and Dutta, A. Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier. *Energy*, **2007**. 32(9): 1660-1669.
12. Sharma, A.K., Equilibrium modeling of global reduction reactions for a downdraft (biomass) gasifier. *Energy Conversion and Management*, **2008**. 49(4): 832-842.
13. Zainal, Z., Ali, R., Lean, C. H., Seetharamu, K.N. Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials. *Energy conversion and management*, **2001**. 42(12): 1499-1515.
14. Barman, N.S., Ghosh, S. and De, S. Gasification of biomass in a fixed bed downdraft gasifier—A realistic model including tar. *Bioresource technology*, **2012**. 107: 505-511.
15. Azzone, E., Morini, M. and Pinelli, M. Development of an equilibrium model for the simulation of thermochemical gasification and application to agricultural residues. *Renewable energy*, **2012**. 46: p. 248-254.
16. Silva, V. and Rouboa, A. Predicting the syngas hydrogen composition by using a dual stage equilibrium model. *International journal of hydrogen energy*, **2014**. 39(1): 331-338.
17. Biagini, E., Barontini, F. and Tognotti, L. Development of a bi-equilibrium model for biomass gasification in a downdraft bed reactor. *Bioresource technology*, **2016**. 201: 156-165.
18. Vakalis, S., Patuzzi, F. and Baratieri, M. Thermodynamic modeling of small scale biomass gasifiers: Development and assessment of the “Multi-Box” approach. *Bioresource technology*, **2016**. 206: 173-179.
19. Das, S., Sarkar, P.K. and Mahapatra, S. Thermodynamic optimization of coal-biomass co-gasification process by using non-stoichiometric equilibrium modeling. *Materials Today: Proceedings*, **2018**. 5(11): 23089-23098.
20. Mendiburu, A.Z., Carvalho Jr, J.A. and Coronado, C.J. Thermochemical equilibrium modeling of biomass downdraft gasifier: Stoichiometric models. *Energy*, **2014**. 66: 189-201.
21. Kumar, A., et al., Simulation of corn stover and distillers grains gasification with Aspen Plus. *Transactions of the ASABE*, **2009**. 52(6): 1989-1995.
22. Kuo, P.-C., Wu, W. and Chen, W.-H. Gasification performances of raw and torrefied biomass in a downdraft fixed bed gasifier using thermodynamic analysis. *Fuel*, **2014**. 117: 1231-1241.
23. Atnaw, S.M., Sulaiman, S.A. and Yusup, S. A simulation study of downdraft gasification of oil-palm fronds using ASPEN PLUS. *Journal of Applied Sciences*, **2011**. 11(11): 1913-1920.
24. Paviet, F., Chazarenc, F. and Tazerout, M. Thermo chemical equilibrium modelling of a biomass gasifying process using ASPEN PLUS. *International Journal of chemical reactor engineering*, **2009**. 7(1).

25. Ramzan, N., et al., Simulation of hybrid biomass gasification using Aspen plus: A comparative performance analysis for food, municipal solid and poultry waste. *Biomass and Bioenergy*, **2011**. 35(9): 3962-3969.
26. Gagliano, A., et al., Development of an equilibrium-based model of gasification of biomass by Aspen Plus. *Energy Procedia*, **2017**. 111: 1010-1019.
27. Mathieu, P. and Dubuisson, R. Performance analysis of a biomass gasifier. *Energy Conversion and Management*, **2002**. 43(9): 1291-1299.
28. Doherty, W., Reynolds, A. and Kennedy, D. The effect of air preheating in a biomass CFB gasifier using ASPEN Plus simulation. *Biomass and Bioenergy*, **2009**. 33(9): 1158-1167.
29. Násner, A.M.L., et al., Refuse Derived Fuel (RDF) production and gasification in a pilot plant integrated with an Otto cycle ICE through Aspen plus™ modelling: Thermodynamic and economic viability. *Waste Management*, **2017**. 69: 187-201.
30. Adnan, M.A., et al., Enhancement of hydrogen production in a modified moving bed downdraft gasifier – A thermodynamic study by including tar. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2017**. 42(16): 10971-10985.
31. Acar, M.C. and Böke, Y.E. Simulation of biomass gasification in a BFBG using chemical equilibrium model and restricted chemical equilibrium method. *Biomass and Bioenergy*, **2019**. 125: 131-138.
32. Han, J., et al., Modeling downdraft biomass gasification process by restricting chemical reaction equilibrium with Aspen Plus. *Energy Conversion and Management*, **2017**. 153: 641-648.
33. Antolini, D., et al., Experimental investigations of air-CO₂ biomass gasification in reversed downdraft gasifier. *Fuel*, **2019**. 253: 1473-1481.
34. Antolini, D., et al., Experimental and modeling analysis of Air and CO₂ biomass gasification in a reverse lab scale downdraft gasifier. *Energy Procedia*, **2019**. 158:1182-1187.
35. Vakalis, S., et al., Modeling the emissions of a dual fuel engine coupled with a biomass gasifier—supplementing the Wiebe function. *Environmental Science and Pollution Research*, **2018**. 25(36): 35866-35873.
36. Zhou H, L.Y., Meng, A., Li, Q. and Zhang, Y. Classification of municipal solid waste components. *Fuel* **2015**: p. 145: 151–7.
37. Zoski, C.G., Handbook of Electrochemistry. Oxford, 2007.
38. Petersen, I. and Wether, J. Experimental investigation and modeling of gasification of sewage sludge in the circulating fluidized bed. *Chemical Engineering and Processing*. **2005**. 44 (7):717-236.
39. Jarunthammachote, S. and Dutta, A. Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier. *Energy*, **2007**. 32: 1660-1669.
40. J. S. Shuen, Chen, K. and Choi Y. A coupled implicit method for chemical non-equilibrium flows, A coupled implicit method for chemical non-equilibrium flows at all speeds. *Journal of Computational Physics* , **1993**. 106: 306–318.
41. Vayenas, C.G., Debenedetti, P.G., Yentekakis, I. and Hegedus, L. L. Cross-flow, solid-state electrochemical reactors: a steady-state analysis. *Industrial and Engineering Chemistry: Fundamentals* **1985**, 24.(3) 316–24:

42. Chapman, S. The mathematical theory of non-uniform gases. Cambridge University Press, 1970.
43. Channiwala, S.A. and Parikh, P.P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel* **2002**. 81: 1051–63.
44. Silberberg, M.S., Chimica. La natura molecolare della materia e delle sue trasformazioni. 2002.

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Technical assessment on the pathway for CO₂-enhanced methane recovery from hydrates

Salvatore F. Cannone¹, Andrea Lanzini¹ and Massimo Santarelli¹

¹ Energy Department, Politecnico di Torino, Via Duca degli Abruzzi 24, 10129 Torino, Italy

* Author to whom correspondence should be addressed. E-Mail: salvatore.cannone@polito.it

Abstract: Natural gas is considered a helpful transition fuel to reduce the greenhouse gas emissions of fossil fuels and to clean the global energy system. Natural gas hydrates (NGH) constitute the largest reservoir of natural gas in the World. Methane contained within the crystalline structure can be replaced by the carbon dioxide that is captured from industry sectors and power plants and to enhance gas recovery from the hydrates. This technical review presents techno-economic analysis on the full pathway that, starting from captured CO₂ from power and process industries, will be transported to a geological sequestration site consisting of clathrate hydrates. Since extracted methane is still rich in CO₂, on-site separation is required. Focus is thus given to membrane-based gas separation technologies widely used for gas purification and CO₂ removal from raw natural gas and exhaust gas. Since a large-scale CCS facility requires CO₂ transport and storage infrastructure, a technical, cost, and safety assessment on CO₂ transport over long distances is carried out. Finally, this paper provides an overview of the storage solutions developed on the main demonstration projects around the world, studying principally the geological NGH formation for CO₂ sink.

Keywords: CO₂ chain; CCS; CO₂ capture; CO₂ transportation; CO₂ storage; NGH reservoir; Membrane technology; techno-economic analysis.

1. Introduction

Processing of raw material, energy production, and in general human activity has caused a rise in the temperature of about 1,0°C above pre-industrial levels, leading to climate change in the system. The risks for natural and human systems are higher for global warming of 1.5°C but still less than in the case of a rise of 2.0°C. Limiting global warming to 1.5°C reduces the impacts on ocean and terrestrial

ecosystems, health, food security, water supply, and economic growth comparing to 2.0°C [1].

The global energy consumption in 2018 is increased by 2.3% concerning 2017 scenarios due to economic improvement and a higher heating and cooling requirement in some regions of the world. As a result, the CO₂ emissions rose by 1.7% and increased to 33.1 Gt CO₂. Nevertheless, some factors (energy efficiency, renewable, coal to gas switching, nuclear, and others) have avoided higher CO₂ emissions but not enough to decouple it from energy consumption. The largest CO₂ emitter, accounting for 30% of carbon dioxide emission related to energy consumption, is the coal-fired power generation exceeding 10 Gt CO₂/y. Renewable technologies don't follow fast enough the increased electricity consumption, and therefore the demand for fossil fuel increases. Among these, natural gas consumption had the biggest grew (+4.6% in 2018 [2]).

Natural gas, composed mostly of methane, is considered a helpful bridge fuel to reduce the greenhouse gas emissions of fossil fuels and to clean the global energy system. It has the lowest carbon intensity, emitting less CO₂ per unit of energy generated than other fossil fuels. It burns cleanly and efficiently and generally requires limited processing to prepare it for end-users, with minimal carbon emissions. Still, its transportation and storage are more complicated due to its low density.

Thermogenic natural gas is formed when buried organic material is subject to enormous heat and pressure over geological time, and it is located in a conventional/unconventional subsurface reservoir. Traditional resources have a permeability value more significant than a specified lower limit, as opposed to unconventional, including tight gas sands, coal bed methane, shale gas, and methane hydrates. Unconventional reservoirs usually require advanced technology and present lower recovery factors [3].

The PRIN (Research Project of Relevant National Interest) financed by MIUR in 2017, aims to develop an innovative technological solution for the extraction of methane from marine NGH and the simultaneous trap of the CO₂ within stable gas hydrate in a single process. The obtained fuel is neutral in terms of climate-changing emissions and, therefore, equivalent to a renewable energy source.

NGH are deposited both in continental sedimentary rocks, in the polar area and marine sediments, and they form at low temperature ($\leq 30^{\circ}\text{C}$) and moderate/high pressure (≥ 6 bar) [4]. Clathrate hydrates are solid crystalline compounds in which typically methane and carbon dioxide are trapped inside cages of water molecules.

In this project, the CO₂ is injected in the NGH, causing CH₄ release and CO₂ hydrate formation. The replacement is thermodynamically favoured, and it represents a unique opportunity to recover an energy resource and to store widely diffuse greenhouse gas.

The CO₂ capture and storage (CCS) is one solution to face climate change, reducing CO₂ emissions while continuing to use fossil fuels. The geological NGH formation will be used as an energy resource, capable of providing methane, and CO₂ storage to oppose climate change. This process involves three main steps: CO₂ capture from a stationary power plant and CO₂ sequestration from gas mixture provided by NGH; CO₂ transportation from capture to a storage location with shipping or pipeline network; and final CO₂ geological sequestration in clathrate hydrates. This work reports the state of the art of this integrated infrastructure at the techno-economic level and presents an ultimate chain solution.

2. CO₂ capture systems

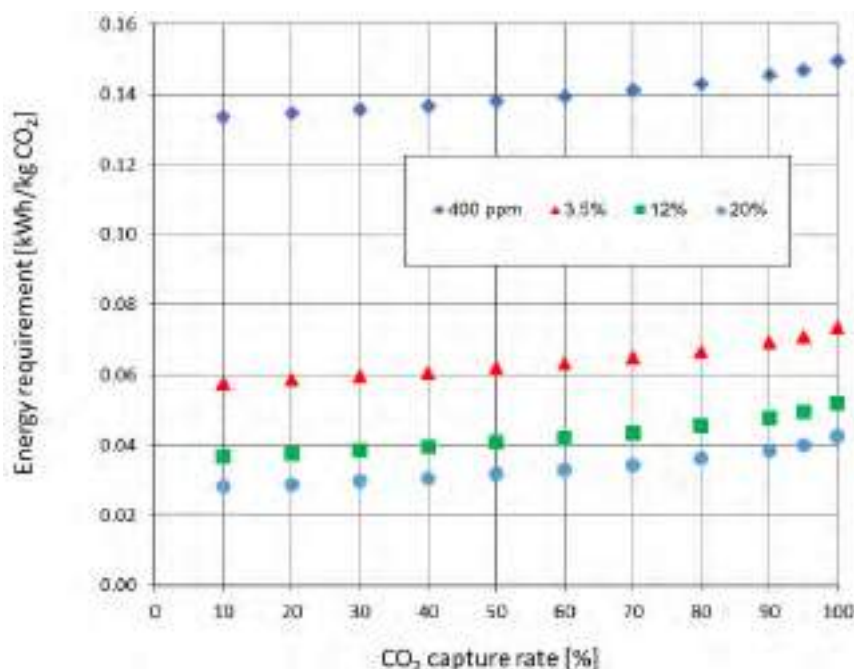
The possible leading solutions to reduce CO₂ emissions are: (i) switching to a low carbon economy; (ii) increasing system efficiency; (iii) implementing CCS technologies to allow a gradual transition from fossil fuels to other more sustainable ones. Renewable power plants cannot provide enough amounts of base-load electricity generation, and they depend on the geographical location and, therefore, on the availability of the resource. Thus, the CCS is a feasible solution to reduce the anthropogenic CO₂ emissions in a transition phase.

Carbon dioxide has to be separated from other components of the gas mixture, and this process requires energy. The minimum thermodynamic energy demand to separate one mole of CO₂ from a gas mixture is a function of the CO₂ capture fraction (capture rate/100), and it is calculated through Equation 1. This equation [5] considers the more realistic incomplete separation of CO₂, producing a pure stream of carbon dioxide and lean CO₂ flue gas.

$$W = -RT \left\{ \ln \left[\frac{(1-f)x}{1-fx} \right] + \frac{\ln(1-fx)}{fx} - \frac{\ln(1-f)}{f} \right\} \quad (1)$$

Where R is the specific gas constant (8.314 J/(mol K)), T is the temperature (K), x the CO₂ mole fraction, and f the CO₂ capture rate. Figure 1 shown the specific energy requirement for CO₂ separation **Figure 1** as a function of the capture rate. The figure illustrates several CO₂ inlet concentrations that represent capture from the air (400 ppm), natural gas combined cycle (3.5%), coal-fired power station (12%), and cement plant (20%).

Figure 1: Minimum energy requirement for CO₂ capture depending on the capture rate and inlet concentration of CO₂ at 50°C [6].

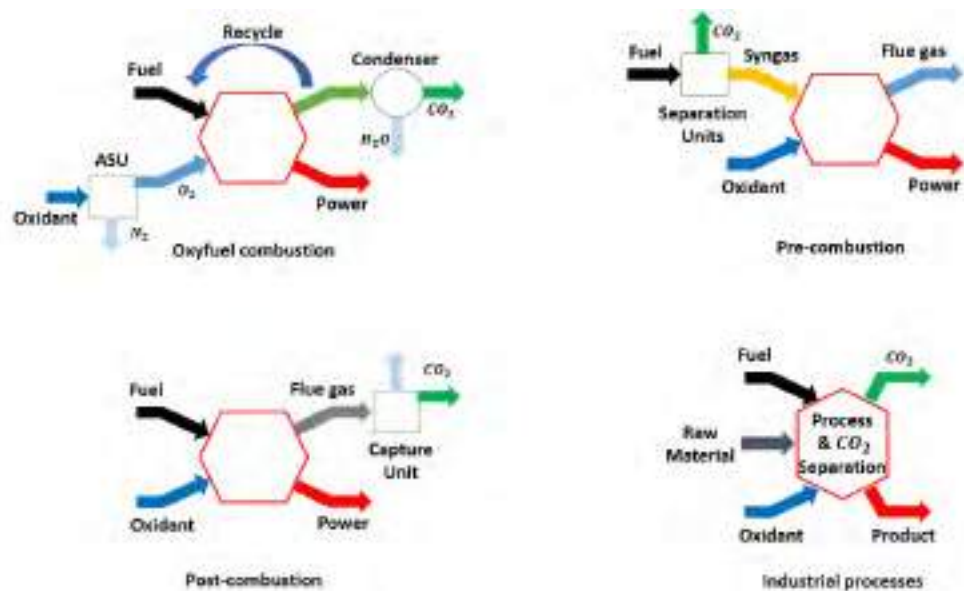


The minimum energy requirement increases at high CO₂ capture rate and a low inlet concentration. Nevertheless, the energy demand in a real process is always higher.

Therefore, the first step of CCS technology is sequestering CO₂, and the primary carbon capture processes, summarized in **Figure 2**, are the following:

- Oxyfuel combustion: fuel is burnt with pure oxygen instead of air, and if it is clean without contaminants, the resulting flue gas contains only carbon dioxide and water, easily separated by cooling the mixture down to water condensing.
- Pre-combustion: fuel is processed into a gasifier reactor to produce a syngas rich of hydrogen and carbon monoxide. Successively, this syngas moves to a water gas shift reactor to produce H₂ and CO₂. The final process provides CO₂ separation and pure hydrogen production.
- Post-combustion: the flue gas produced in conventional fuel combustion moves to unit CO₂ separation. The procedures used to sequesterate the CO₂ are typically absorption, adsorption, and membrane separation.

Figure 2: Schematic diagram of carbon capture processes: oxyfuel combustion, pre-combustion, and post-combustion.



2.1. Techno-economic analysis

Many abatement technologies affect the use of fossil fuels or their emissions in the atmosphere (e.g., carbon capture, utilisation, and storage, use of nuclear power, replacement of coal by natural gas). CCS can be applied in power plant and industrial facilities and involves CO₂ separation, compression, and transportation (via pipeline or shipping) and its storage in a geological site (e.g., saline aquifer, oil, and gas reservoir). The widely processes used post-combustion and pre-combustion capture, while oxy-combustion capture is not yet commercial. The main barriers of CCS technologies are their cost and energy penalty, and location, and capacity of storage sites. On the no-technical side, lack of market and incentives, fewer effective ways to penalise primary emitting sources, public awareness, and perception are the other main barriers.

The cost of CCS is the major challenge of this technology. The price is divided into three categories (capture, compression and transportation, storage) and has been investigated below. Estimating actual CCS cost is hard mainly due to lack of empirical data, differences in operating condition and capture process, and different CCS plants.

The cost of CCS [7] it is often expressed as an energy (power generation sector) or efficiency (both power and industrial sectors) penalties. Energy penalty and efficiency penalty are represented below:

$$\text{Energy penalty} = 100 \cdot \frac{\text{Power output without CCS} - \text{Power output with CCS}}{\text{Power output without CCS}} \quad (2)$$

$$\text{Efficiency penalty} = \text{Efficiency without CCS} - \text{Efficiency with CCS} [\%] \quad (3)$$

For the power sector, another important parameter is the Levelized Cost Of Electricity (LCOE) based in [\$/MWh]. The electricity cost is evaluated as follow:

$$\text{COE} = \frac{\text{TCC} \cdot \text{FCF} + \text{FOM}}{\text{CF} \cdot 8766 \cdot \text{MW}} + \text{VOM} + \text{HR} \cdot \text{FC} \left[\frac{\$}{\text{MWh}} \right] \quad (4)$$

Where: TCC is Total capital cost [\$]; FCF is the Fixed charge factor [fraction/year]; FOM is the Fixed operating and maintenance cost [\$/year]; CF is the Plan capacity factor; MW is the Net plant capacity [MW];-VOM is the Variable non-fuel operating and maintenance cost [\$/MWh]; HR is the Net power plant heat rate [MJ/MWh]; FC is the Unit fuel cost [\$/MJ].

For the comparison of the various capture technologies are also expressed as a cost of carbon which may refer to the CO₂ captured and avoided costs in [\$/t CO₂] showed in the equation below:

$$\text{Cost of captured CO}_2 = \frac{\text{COE}_{\text{CCS}} - \text{COE}_{\text{ref}}}{\left(\frac{\text{tCO}_2}{\text{MWh}} \right)_{\text{captured}}} \left[\frac{\$}{\text{tCO}_2} \right] \quad (5)$$

$$\text{Cost of avoided CO}_2 = \frac{\text{LCOE}_{\text{CCS}} - \text{LCOE}_{\text{ref}}}{Q_{e,b} \cdot \left(1 - \frac{\eta_b}{\eta_{\text{CC}}} \cdot (1 - C) \right)} \left[\frac{\$}{\text{tCO}_2} \right] \quad (6)$$

Where $Q_{e,b}$ is the baseline emission, η_b the baseline efficiency, η_{CC} the efficiency with carbon capture, and C is the capture fraction. In the future, the cost of CO₂ capture can go down, but the estimation of future cost is considerable uncertainty. Therefore, in the next section are illustrated only the cost of commercial technology.

2.2. Oxy-fuel combustion

Oxyfuel combustion is one of the most mature technologies capturing CO₂ from the power plant in which the fuel burns with nearly pure oxygen as oxidant. A fraction of flue gas, composed almost of CO₂, H₂, and oxygen in excess, is recirculated to control the temperature on the combustion zone. Indeed, fuel combustion with pure O₂ produces high adiabatic flame temperature. The separation of CO₂ occurs by dehydration of flue gas at low temperatures. The flue gas may be purified from contaminants (e.g., SO_x, NO_x, HCl coming from fuel and N₂, Ar, O₂ coming from oxygen flow).

While the concentration of CO₂ of conventional coal-fired power plants is approximately 12%v, for a traditional gas turbine the content of carbon molecule is lower (about 4%v) due to the high excess of air used to control the combustion temperature. Therefore, post-combustion capture (via chemical adsorption) is disadvantaged, and oxyfuel combustion can be a good strategy [8].

Generally, these plants are classified in:

- Secondary cycle: the flue gas, coming from the combustion chamber, heats an external working fluid through heat exchangers (e.g., Rankine cycles).
- Direct cycle: the flue gas is also the working fluid and generates power in a turbo-gas (e.g., Brayton cycles).

The main components of oxyfuel combustion power generation are [8]: (i) Air Separation Unit (ASU) to produce near pure oxygen; (ii) Boiler or gas turbine to burn fuel and to generate power heat; (iii) Flue gas processing unit to clean flue gas and control its quality; (iv) CO₂ processing unit (CPU) for the final purification of carbon dioxide.

The main requirement for any oxyfuel combustion process is oxygen production. The conventional cryogenic multi-column distillation is currently the most efficient and cost-effective technology for producing oxygen at a large scale. The standard method consists of a double column distillation cycle with a high/low-pressure column. The gaseous air, coming into a high-pressure column, is separated into an overhead nitrogen vapor and oxygen-enriched bottom liquid. At the current plant size, the production of O₂, at 95% of purity and low pressure, consume 200-250 kWh_{el}/t_{O2} [8].

Oxyfuel combustion is applied both in coal-fired power plant and gas turbine-based power plant. Figure 3 represents the general schemes of direct and indirect cycles. Before CO₂ storage or recirculation, the flue gas produced in a coal-fired power plant passes through several cleaner units to remove contaminants provided by fuel. The contaminants are usually higher for coal than for gas fuel, and therefore more steps are needed to have useful CO₂.

CO₂ capture using oxy-combustion mainly integrates supercritical and ultra-supercritical power plants on low-rank coal (sub-bituminous and lignite). **Table 1** shows the range of performance and cost results for new plants. It is used conventional cryogenic air separation for oxygen production and produces high quality of CO₂ (>99%).

Figure 3: a) Oxyfuel combustion in the CFB reactor with CO₂ recirculation coupled with Rankine cycle (secondary cycle); b) Gas turbine cycle with CO₂ recirculation (direct cycle). In both plants, the storage receives near pure excess of CO₂ [9].

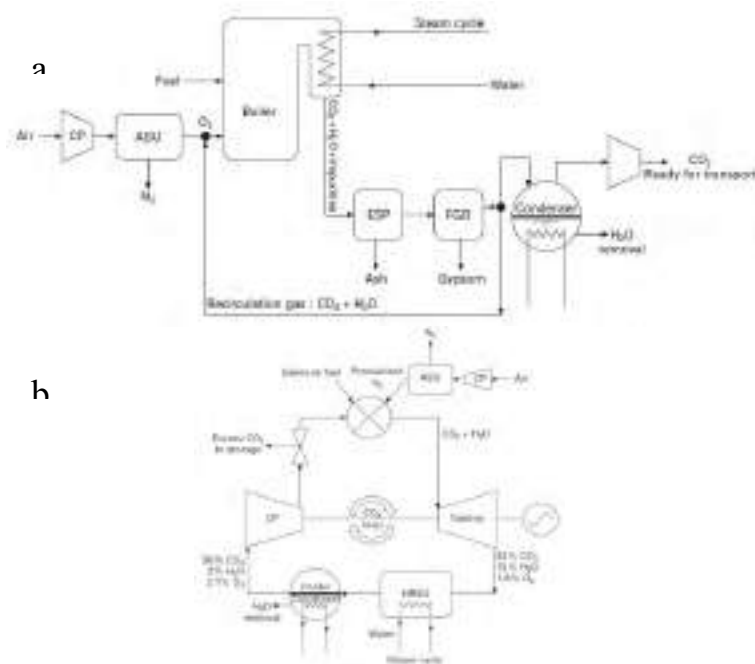


Table 1: Current performance and cost estimates for oxyfuel combustion capture at new SCPC/USC plants (values in 2011 US\$) [10].

Performance and cost measurement for new oxy-combustion plants with subbituminous or bituminous coal			
Plant Performance measurement	Range		Representative value
	Low	High	
SCPC/USC reference plant net power output [MW]	550	1030	684
Emission rate w/o capture [tCO ₂ /MWh]	0.75	0.861	0.83
Emission rate with capture [tCO ₂ /MWh]	0.017	0.11	0.08
Percent CO ₂ reduction per MWh [%]	90	98	92
Total CO ₂ captured or stored [Mt/y]	3.1	5.5	3.9
Plant efficiency w/o capture, HHV basis [%]	38.7	42	39
Plant efficiency w/capture, HHV basis [%]	30.1	34.1	32
Capture energy requirement [%more input/MWh]	24	29	25
LCOE w/o capture [\$/MWh]	53.1	64.9	61.1
LCOE w/capture [\$/MWh]	86.9	115.5	105
Increase in LCOE capture only [\$/MWh]	33.8	50.6	43.9
Cost of CO ₂ captured [\$/tCO ₂]	34.4	64	49.6
Cost of CO ₂ avoided [\$/tCO ₂]	43	69.7	59.2

2.3. Pre-combustion

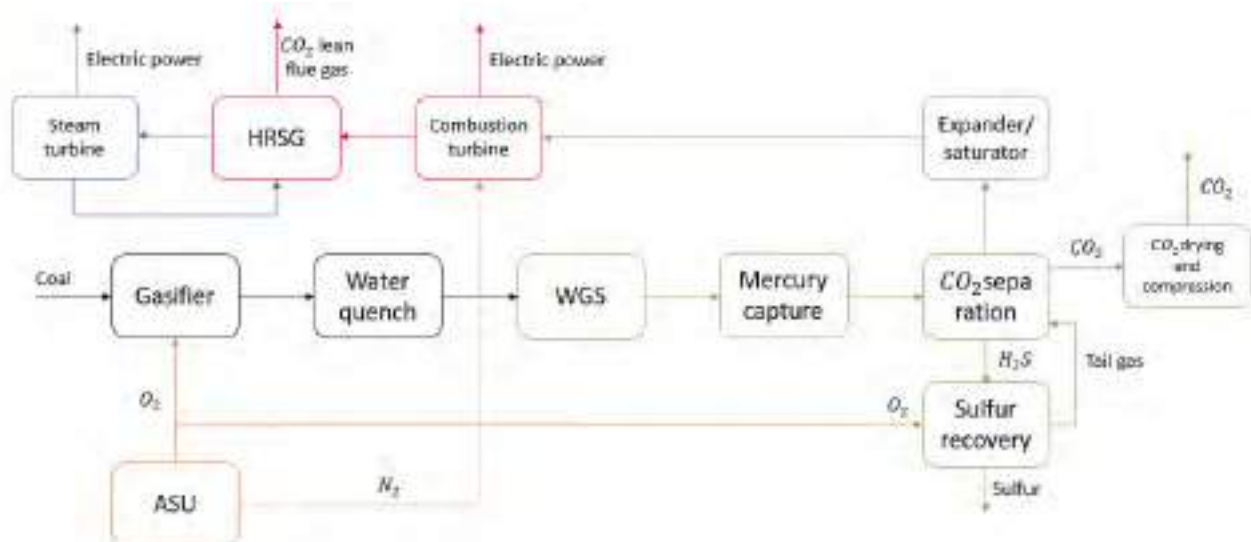
The pre-combustion capture process covers decarbonisation by gasification or steam methane reforming of primary fuel (coal/biomass and methane respectively), and CO₂ separation. As a result, the plants produce almost pure hydrogen.

The primary fuel is first heated and sent to a reactor with also air (or O₂) and water (or steam), usually under pressure into a gasifier. At the end of the gasification process, the syngas is mainly composed of carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen, and methane. At different thermodynamic conditions (pressure and temperature), the gas composition change. At high temperature, the content of methane drops down while the percentage of CO increases. Increasing the gasification pressure, the mole fractions of methane and carbon monoxide go up.

The gasification does not capture or sequester carbon but only converts solid carbonaceous into a gas product with useful chemical heating value and easily treatable for contaminants removal.

Several configurations can be proposed (e.g., gasification + WGS + SOFC), but the technology mostly diffused is the integrated gasification combined cycle (IGCC). In the plant shown in **Figure 4**, the hydrogen is burnt in a gas turbine to generate electricity, and the exhaust heat from the flue gas lean of CO₂ is recovered to generate steam that drives a steam turbine.

Figure 4: IGCC block flow diagram with CO₂ capture.



The CO₂ concentration of pre-combustion capture is higher than post-combustion processes, and therefore the energy required for the only CO₂ separation is lower. For IGCC, the CO₂ concentration can be in the range of 30-45%mol after WGS and water removal (15-25%mol if the resource is natural gas) [6].

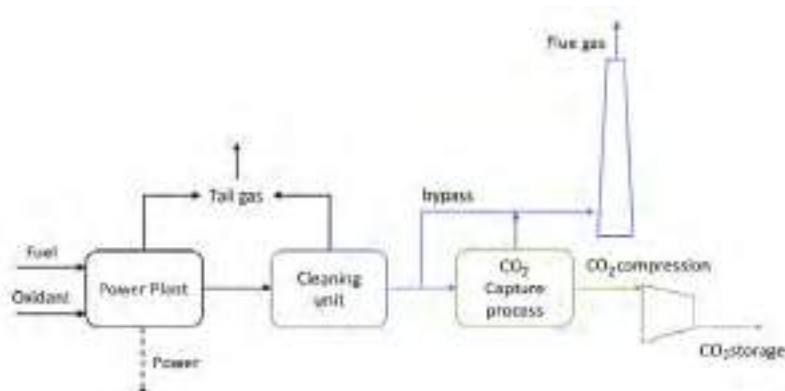
Table 2 summarized the result of new IGCC power plants **Table 2** with and without a pre-combustion capture system. The physical solvents (e.g., PSA and VPSA) are the current technology mainly used for carbon capture in IGCC plants.

Table 2: Current performance and cost estimates for pre-combustion capture at IGCC power plant based on supercritical pulverized coal (SCPC) (values in 2011\$) [10].

Performance and cost measurement for new IGCC plant with bituminous or bituminous coal (SCPC)			
	Range		
Plant Performance measurement	Low	High	Representative value
SCPC/USC reference plant net power output [MW]	550	1030	753
Emission rate w/o capture [t_{CO_2}/MWh]	0.75	0.84	0.786
Emission rate with capture [t_{CO_2}/MWh]	0.093	0.15	0.104
Percent CO_2 reduction per MWh [%]	82	88	87
Total CO_2 captured or stored [Mt/y]	3	6	4
Plant efficiency w/o capture, HHV basis [%]	39	44.1	42
Plant efficiency w/capture, HHV basis [%]	39.9	36.5	33
Capture energy requirement [%more input/MWh]	21	30	25
LCOE w/o capture [\$/MWh]	61.1	75.4	65.9
LCOE w/capture [\$/MWh]	95.4	134.6	118.4
Increase in LCOE capture only [\$/MWh]	34.3	59.2	52.5
Cost of CO_2 captured [\$/ t_{CO_2}]	40.1	83	60.1
Cost of CO_2 avoided [\$/ t_{CO_2}]	49.6	106.9	77.3

2.4. Post-combustion

The separation of CO_2 from exhaust gas happens through post-combustion technologies, avoiding CO_2 emissions to the atmosphere from the combustion of fossil fuels or several industrial processes. Conceptually, post-combustion capture is the most straightforward technology, and it can be applied in existing plants without substantial changes but only adding the capture process before flue gas are released in the atmosphere as illustrated in **Figure 5**

Figure 5: Block flow diagram of power plant with post-combustion CO_2 capture technology

The primary post-combustion capture process can be divided into chemical and physical absorption.

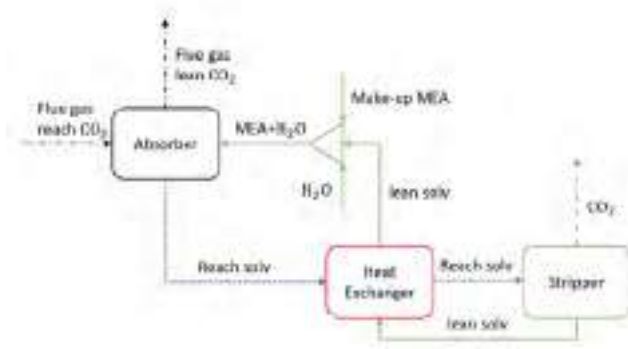
The chemical absorption processes are the most used technology for post-combustion capture. They are typically blend of aqueous amines but can also include amino acid salts, ammonia, ionic liquids, while in the case of solid sorbents can consist of calcium looping and others.

Liquid absorption processes can treat gas streams with high or low pressure, but the capture rate is affected by temperature and pressure. Generally, two stages are enough:

1. CO₂ absorption from exhaust gas in the aqueous solution of the solvent into an absorber (low temperatures and high pressures).
2. solvents regeneration to produce pure CO₂ stream into a stripper (high temperatures and low pressure).

An optimum solvent has low regeneration energy demand, high capacity to absorb CO₂, chemical stability, low volatility, and limited solvent make-up. The state-of-the-art solution is represented by monoethanolamine (MEA) that has acceptably low heat requirements for regeneration, little degradation, and small amine losses. Figure 6 illustrates the block diagram scheme for the absorption/stripper system for CO₂ capture **Figure 6**.

Figure 6: Scheme of post-combustion CO₂ capture with a chemical absorption process using aqueous MEA solution



The flue gas-rich of CO₂ reacts with MEA into absorber column producing flue gas lean of CO₂ and carbon-rich amine solution exiting from the bottom of the absorber. The rich solvent is pre-heated in heat exchanger recovering heat from lean solvent exiting from the stripper. The rich solvent comes into the stripper where it reaches 120-140°C at low pressure to regenerate solution and produce pure CO₂ stream. The lean solvent provides its heat to the rich solvent, and it is mixed with make-up MEA and water before the absorber column. The primary energy consumption (penalty efficient) is due to the regeneration of the solvent into the stripper column [11].

Table 3 summarizes the results of new supercritical pulverized coal power plants, with and without a post-combustion capture system. The most data available for the post-combustion capture plant is based on MEA solvents. Several technologies are developed for post-combustion processes (e.g., Calcium Looping [13-14] and membrane separation [section 2.5]). Although they offer a future reduction of capture cost, they are not yet developed for large capture plants.

Table 3: Current and cost estimates for post-combustion capture at SCPC power plant (values in 2011\$) [10].

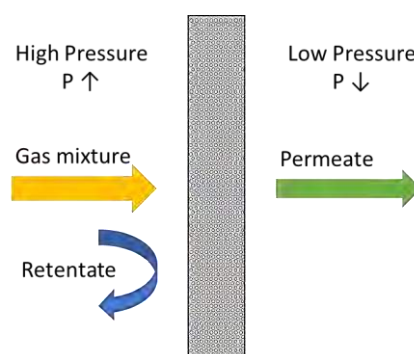
Performance and cost measurement for new SCPC with bituminous coal			
	Range		
Plant Performance measurement	Low	High	Representative value
SCPC/USC reference plant net power output [MW]	550	1030	742
Emission rate w/o capture [t_{CO_2}/MWh]	0.746	0.84	0.788
Emission rate with capture [t_{CO_2}/MWh]	0.092	0.12	0.104
Percent CO ₂ reduction per MWh [%]	86	88	87
Total CO ₂ captured or stored [Mt/y]	3.8	5.6	4.6
Plant efficiency w/o capture, HHV basis [%]	39	44.4	41.4
Plant efficiency w/capture, HHV basis [%]	27.2	36.5	31.6
Capture energy requirement [%more input/MWh]	21	44	32
LCOE w/o capture [\$/MWh]	58.2	75.4	66.8
LCOE w/capture [\$/MWh]	89.7	124.1	107.9
Increase in LCOE capture only [\$/MWh]	31.5	48.7	41.4
Cost of CO ₂ captured [\$/ t_{CO_2}]	34.4	50.6	43.9
Cost of CO ₂ avoided [\$/ t_{CO_2}]	43	66.8	60.1

The plant with carbon capture requires about 32% of extra energy to reduce the emission of CO₂ of 87% than without a carbon capture plant. MEA technology has a higher TRL than other post-combustion capture processes.

2.5. Post-combustion with membrane technology

In recent years, an increased interest in gas separation for hydrogen production, air separation, biogas upgrading, and CO₂ sequestration from flue gas was observed. The innovative technology used for the scopes above is a separation through the membrane. Membranes are produced in thick film able to separate a mix of gases when driven forces are present (pressure and molar gradients).

Figure 7: Gas mixture separation with membrane films. Only part of gas mixture permeates through the membrane passing from high pressure to the low pressure side



A gas mixture with specified thermodynamic conditions and mass flow rate comes into the membranes. The permeate is the gas separated from the mixture able to pass through the membrane to the low-pressure environment, while the retentate is the remaining part of the original mix. **Figure 7** shows the scheme separation process.

Concerning the CO₂ separation process, membrane technology is used to upgrade biogas, increasing methane content on NG/SNG, reaching the purity fixed by the gas network, or as post-combustion capture to sequesterate CO₂ from fuel combustion.

Membrane process showed several advantages compared to other CO₂ separation technologies: (i) no regeneration process; (ii) design without moving components; (iii) lower maintenance; (iv) high reliability [14]. On the contrary, the main drawbacks are higher energy requirements and no process at a massive scale.

Low production cost, high gradient pressure, excellent work at the no-stress environment, the possibility to scale-up are the main benefit of polymeric membranes, which are used mainly for gas separation despite their limited robustness, aging and swelling problems. The gas moves through the pore of polymeric membranes. The primary mechanism of the gas separation process is the dissolution on the feed side and diffusion across the membrane.

Polymeric membranes account for the major share of global gas separation membranes market (77.46% in 2015) [15]. Nevertheless, inorganic membranes will play an essential role in gas separation processes due to significantly longer lifetime and less environmental impacts. Inorganic membranes can be made by ceramic, metal, and carbon material and, in some cases, by a mixture of these materials. The different separating or transport mechanism depends on the microstructure of the membrane can be dense or porous. The primary membranes for gas separation are dense ceramic membranes, dense metallic membranes, and microporous membranes.

Mixed Matrix Membranes (MMMs) are made by a continuous polymeric matrix in which nanoparticles of inorganic materials are immersed. They are considered new generation membranes for gas separation combining characteristics of polymer and mineral fillers. The incorporated inorganic material such as zeolites, silica particles, and Metal-Organic Framework (MOF) is added to improve the properties of polymers.

The performance indicators depend on the dominant mechanism of gas permeation through the membrane. Still, permeability and selectivity are common for evaluating membrane separation working, and they are the major performance indicators.

Permeance is the most common parameter used in the membrane industry, and it is defined as the rate at which that gas moves through the membrane under a standard pressure driving force. It is frequently measured in $gpu = 10^{-6} cm_{STP}^3 / (cm^2 s cmHg)$. Instead, the permeability is the permeance multiplied by membrane thickness, and it shows the intrinsic property of the gas to pass through it and correspond on the productivity of the membrane separation stage. It is also measured in $barrier = 10^{-10} (cm_{STP}^3 cm) / (cm^2 s cmHg)$.

While, the ability of a membrane to separate a target gaseous component from a mixture of two gas (i and j), is called Selectivity or separation factor. It is an essential feature for separation application, and it represents the efficiency of the membrane separation stage. Selectivity is measured considering

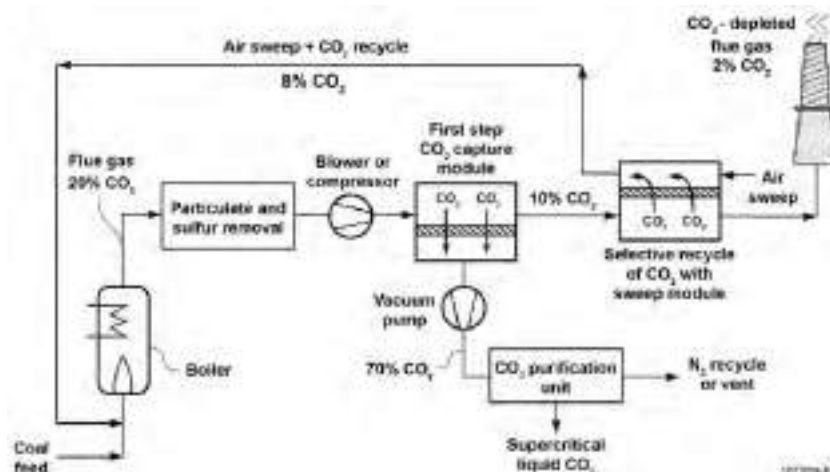
the molar fraction of single component on the permeate (y) side over that on feed (x) side:

$$\alpha_{i,j} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad (7)$$

The Polaris™ membranes developed by MTR [16] overcomes the main challenge of post-combustion capture. Indeed, the low partial pressure of flue gas leads to a huge membrane area. Polaris™ membranes have ten times the permeance of conventional gas separation membranes and, together with a new sweep module for the selective recycle of CO₂, drives efficient overall CO₂ recovery up to 90%. The main goal of MTR was to increase membrane permeance to decrease the required membrane area and reduce the capital cost of the membrane CO₂ capture system. The first membrane developed, had CO₂ permeance of 1,000 gpu and CO₂/N₂ selectivity of 50. Over time, the membrane performance has improved 1,700 gpu for second-generation (commercial scale) and almost 3,000 gpu for the third one (only in lab-scale).

A new design for a small pilot membrane system was installed at the National Carbon Capture Center in July 2014. Several tests campaign have confirmed the efficient capacity of capture CO₂ achieving 90% CO₂ capture, while the very simplicity and tiny size of this technology advantages it to respect the other capture systems. The new configuration illustrated in **Figure 8** had been sized to treat 20 t_{CO2}/day included in flue gas at 11% of CO₂ and 50°C, improving the TRL from 3 (lab scale) to 6 (pilot plant).

Figure 8: Simplified diagram of the MTR selective recycle CO₂ capture process at a coal-fired power plant using Polaris™ membrane into separation modules.



The techno-economic analysis was performed integrating a supercritical coal power plant delivering 550 MWe with the new membrane technology of MTR, and it is summarized in the following table.

Table 4: Techno-economic analysis for CO₂ separation with membrane technology performed by MTR for post-combustion capture in SCPC coal-fired power plant

Performance and cost measurement for new SCPC with bituminous coal integrated with the membrane capture system	
Plant Performance measurement	
SCPC/USC reference plant net power output [MW]	550
Emission rate w/o capture [t _{CO2} /MWh]	0.788
Emission rate with capture [t _{CO2} /MWh]	0.111
Percent CO ₂ reduction per MWh [%]	89.9
Total CO ₂ captured or stored [Mt/y]	4.8
Plant efficiency w/o capture, HHV basis [%]	39.3
Plant efficiency w/capture, HHV basis [%]	28.6
LCOE w/o capture [\$ /MWh]	80.9
LCOE w/capture [\$ /MWh]	132.3
Increase in LCOE capture only [\$ /MWh]	64
Cost of CO ₂ captured [\$ /t _{CO2}]	52

3. Large scale transport of CO₂

Reducing CO₂ emissions to mitigate global warming is a significant challenge. Carbon capture and storage is the most promising technology for decreasing anthropogenic greenhouse gas emission during the transition period between the current fossil-fuel-based economy and clean and renewable energy future. CCS involves the capture of CO₂ from the sources, the transport through a dedicated pipeline, ships or tanker trunks, and the storage in the geological environment, such as depleted oil and gas fields or in hydrate reservoirs, for its permanent isolation.

The CO₂ can be transported in solid, liquid, or gas phase. Liquid phase transportation is a critical method due to topographic variation that could cause pressure drop and temperature change, which leads to two-phase flow liquid-gas. Therefore, the most efficient way to transport CO₂ is a supercritical phase (pressure higher than 7.38 MPa and temperature of more than 31.2 °C) 49. The transportation via pipeline is characterized by a steady-state supply of CO₂ without temporary storage while ship transport becomes feasible for long-distance or overseas.

CO₂ is transported by pipeline from many years to industries user (e.g., food production, winemaking, oil recovery) while, in recent years, several millions of tonnes of CO₂ are transported in the USA and Canada for enhanced oil recovery (EOR). Therefore, it is a mature technology though a significant effort would be required to scale up the infrastructure to manage the global captured target of 7 Gt/y [17] that is much larger than about 50 Mt/y transported for EOR in the USA [18].

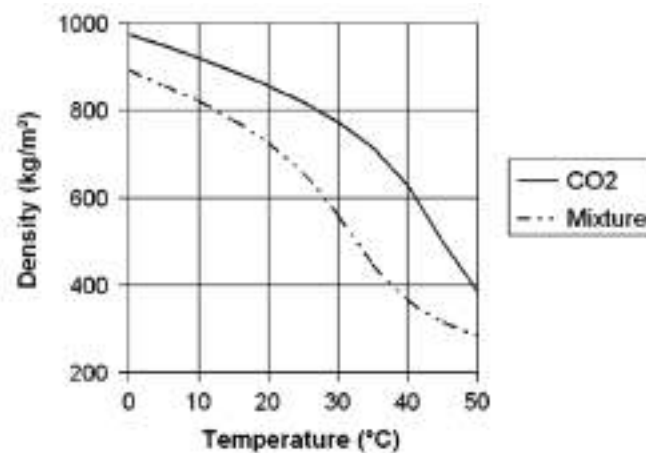
3.1. CO₂ thermophysical properties

The transport chain starts from the conditioning of a CO₂ rich stream from a capture process and ends with the injection in the storage sink. Between these two points, the CO₂ transport can take place with pipeline, ship or tanker trunks. Pipeline today operates as a mature market technology. The CO₂ gathered from different capture technologies from sizeable stationary emission sources (e.g., industries and power plant) is conditioned, to remove impurity, and typically compressed up to 80 bar to avoid two-phase flow regimes and density increasing. When it is transported via ship or road or rail tankers, the liquid CO₂ carried, is insulated at shallow temperature and pressure into tanks.

CO₂ can be transported in all three phases. For example, during pipeline transportation, pressure drops and temperature changing can cause a phase change. Therefore, it is crucial to know the CO₂ phase diagram [19]. After purification, CO₂ is dried to remove water particles and avoid corrosion on carbon and low-alloy steel lines. Indeed, moisture condensation can cause carbonic acid formation. After this process, the CO₂ is pressurized to achieve often a dense phase fluid, increasing efficiency pipeline transportation.

The behavior of the captured CO₂ depends on its composition. The composition relies upon source type (e.g., power plant, industrial process), capture technology (e.g., post-combustion, oxy-combustion, pre-combustion), and fuel type. It may contain other chemical species like water vapour, CH₄, N₂, H₂S, O₂, and other several hydrocarbons. The presence of impurities has a significant impact on physical properties (phase diagram) and hydraulic parameters (e.g., density, viscosity), as illustrated in **Figure 9**. Therefore, a CO₂-rich mixture diagram is necessary for the correct design of transportation.

Figure 9: Difference in density of pure CO₂ and CO₂ rich mixture [95% CO₂/ 3% N₂/ 2% O₂] at 100 bar [19].



This alteration has both technical and economic implications. Three-pumped system is recommended to keep the CO₂ under the supercritical phase all along the pipeline. Further attention has to be shown on the depth variation that induces temperature and pressure change.

It has been highlighted that the presence of free water in the CO₂ stream should be avoided, and its content should be limited between 50-600 ppm [20]. The level of moisture depends on the quantity of SO_x, NO_x, and H₂S contained in the CO₂ stream, which can be formed in the presence of aqueous phase sulphuric and nitric acids and cause a pH drop of the solution. Therefore, the gas purification steps are essential to adjust the composition and obtain high CO₂ concentration.

3.2. Economic evaluation

Several works explain different cost model, but all of them give inconsistently results [21] due to different topographic condition (e.g., onshore vs. offshore), geographical regions (influences labour and right-of-way cost ROW), assumption (e.g., lifetime, capacity factor), material (e.g., steel, coating, insulation), incorporated cost (e.g., initial pressure).

The transport cost model developed by the National Energy Technology Laboratory NETL [22] estimate the cost of transporting dense phase CO₂ using a single point to point pipeline. The model has a level of accuracy between +50/-30%, and into the analysis includes:

- Capital cost: Purchasing and installing the pipeline, surge tank, control system, and booster pump.
- Operation and Maintenance cost: for pipe, pump, and electricity to power pumps.

The costs of the material and installation of the pipeline depending on the diameter and length of the pipe.

The diameter is a function of CO₂ mass flow rate, pressure losses due to elevation difference and rugosity of material, and the number of boost pumps. The CO₂ stream is assumed pure for simplicity.

Every segment of the pipeline divided by pump stations has the same length, inlet pressures equal to the initial inlet pressure, and outlet pressures identical to the end outlet pressure for each segment. While in the case of elevation difference, all the branches of the pipeline have the same variation. In this way, each pipe has the same pressure loss and elevation changes.

The transport cost model provides three methods for inner diameter calculation:

1. McCollum and Ogden.
2. Heddle et al. and MIT.
3. McCoy and Rubin.

As a result, the inner diameter obtained in the three methods is rounded up to the near-standard diameter.

The transport cost model computes the capital cost, which is incurred only during the project construction years, and operating cost that is incurred during the project operation years.

Detailed construction costs for CO₂ pipelines are not available, and for this reason, the capital cost model is based on the natural gas pipeline data set, and the numbers provided are supposed as-built-cost. The capital cost of the pipeline can be divided into four category: (i) Materials: pipe, coating and cathodic protection; (ii) Labour cost; (iii) Right of way (ROW) and damage; and (iv) Miscellaneous: cost engineering, supervision, contingencies, telecommunication equipment, taxes, administration and overheads, and regulatory filing fees.

Three equation provided by Parker [23], McCoy and Rubin [24], and Rui et al. [25] are taken into consideration to compute the capital cost of the pipeline,

Finding these values, the model changes them to CO₂ pipeline cost through several and different coefficients depending on the equation chose.

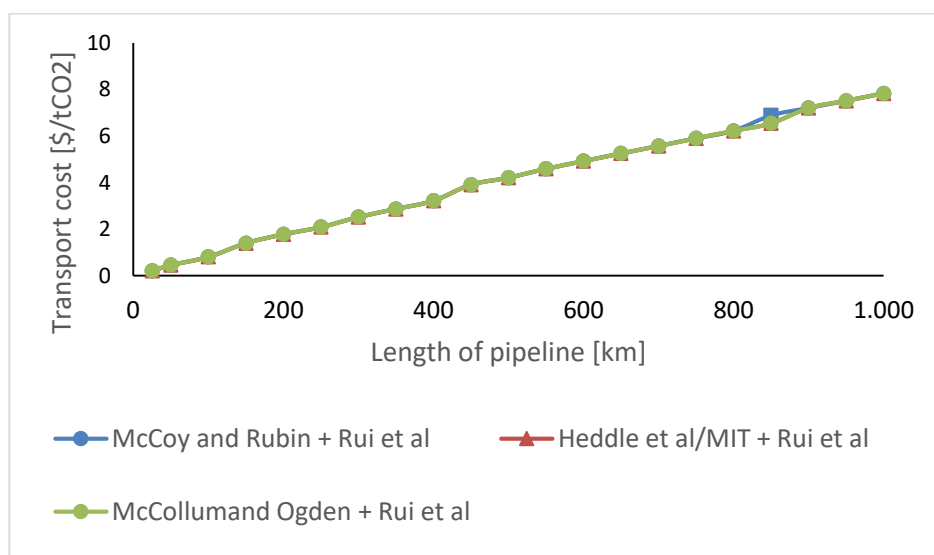
The following table resumes the main input parameter used inside the analysis.

Table 5: Financial parameters and technic parameters used to perform an economic analysis of CO₂ transportation

Financial Parameter	
Capitalization	50,0%
Cost of Equity	12,0%
Cost of Debt	4,5%
Tax Rate	24,0%
Escalation Rate	3,0%
Project Contingency Factor	15%
Depreciation method - recovery period for depreciation	DB150 - 15 years
Duration of Construction in years	3
Duration of Operation in years	30
Technic Parameter	
Annual Tonnes of CO ₂ Transported (on average) [Mt/y]	5
Capacity Factor	80%
Inlet Pressure [MPa]	15.3
Outlet Pressure [MPa]	8.4
Change in elevation [m]	0
Temperature of the environment [°C]	12
Pump efficiency	75%

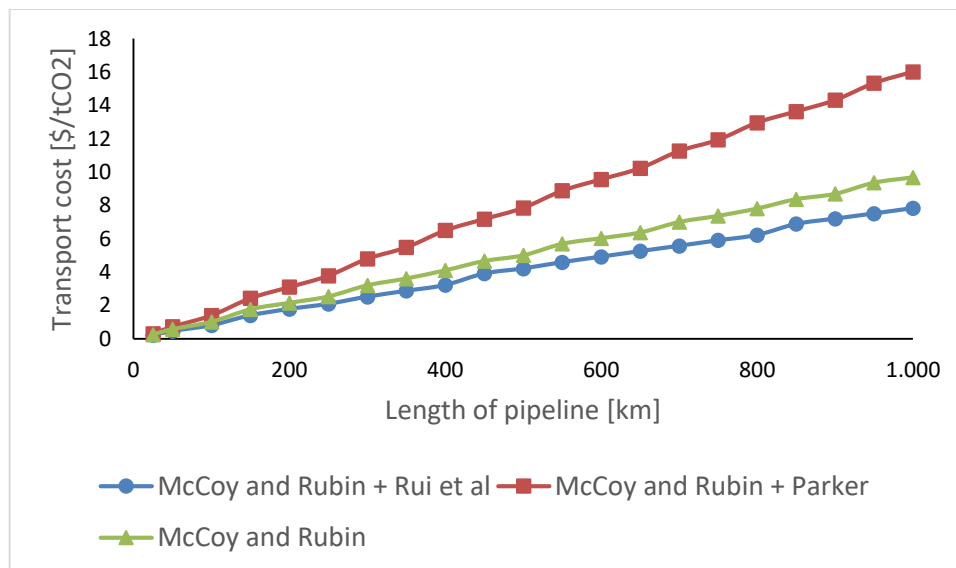
Figure 10 demonstrates that the method used to calculate the inside diameter of the pipeline did not affect the final result. In contrast, the several methods utilized to compute the capital cost of the natural gas pipeline firstly and then the CO₂ pipeline, illustrated in **Figure 11**, are crucial.

Figure 10: CO₂ transport cost computed with 2011\$. For this graph are used three different methods to calculate inner diameter while the same manner (Rui et al.) is used for economic analysis.



The Parker line always gives the highest cost than others, while the estimation cost of CO₂ transportation using the Rubin method is lower. Ruil and Rubin's methods show a slightly decreasing trend with the increasing length of the pipeline; on the contrary, the Parker method does not describe cost reduction as the length of the pipe goes up. The analysis was obtained through an iterative calculation of inner diameter, pressure drops, and several other parameters. The transport cost also includes the optimal number of pumps used to avoid CO₂ phase change.

Figure 11: CO₂ transport cost in 2011\$ at different lengths of the pipeline. In this graph is used the same method (McCoy and Rubin) to compute inner diameter, while various ways are used to economic analysis



4. Carbon dioxide sequestration and methane hydrate purification

Storage of carbon dioxide from a power station or industrial facilities can be feasibly done as climate change mitigation options in subsurface formation within or below the ocean or under the ground. Considering the large-scale capture and storage, it is crucial to highlights the toxicity of CO₂. The concentration in the atmosphere is around 0.04% but, if it increases up to 10%, the act asphyxiant while, if it rises until 20%, inhalation leads to rapid death. Therefore, once stored, the site will need to be monitored for many years to verify that CO₂ can never be released into the atmosphere.

The main types of underground storage site are:

- Oil and gas well. They are immediately accessible and used enhanced oil recovery (EOR). The gas remains underground after pumped, and it is monitored every day. It can also be used depleted oil and gas fields, providing a storage capacity that will often have pipeline access but with limited capacity.
- Coal beds too deep to be mined. These coal beds (relatively rare) usually contain methane, and therefore carbon dioxide can replace it. The recovery methane will offset the cost of carbon dioxide sequestration.
- Brine aquifer. It is created when a cap of impermeable rock is formed deep underground and

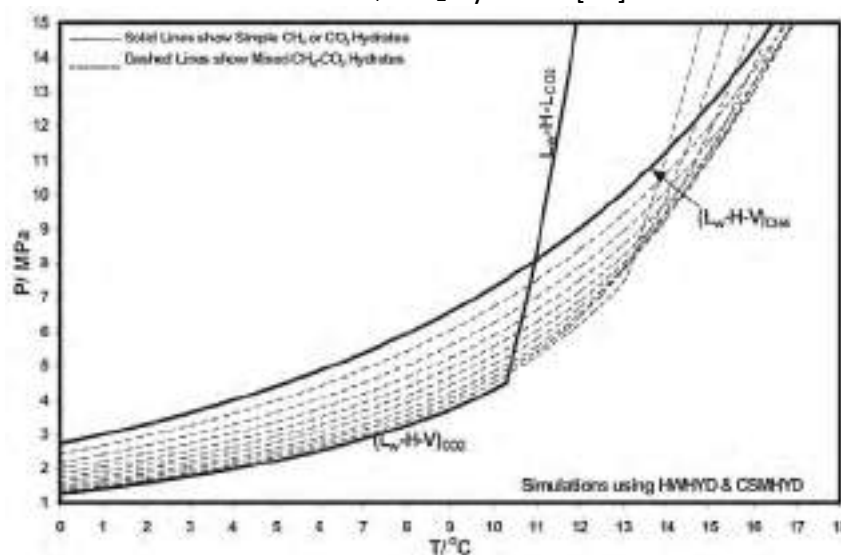
prevents water and gas seeping upwards. It can potentially be the most critical type of underground site in which CO_2 can replace the brine to remain securely stored.

Subsurface CO_2 permanent sequestration through clathrate hydrates formation is a novel method to mitigate global warming. Gas hydrate are clathrate compounds in which a guest gas molecules (e.g., CO_2 , CH_4 , C_2H_6) are encapsulated in water molecules. The gas hydrate form under low temperature and high-pressure conditions via hydrogen bonding between water molecules. Reserves of methane in hydrate form are abundant in geological accumulations in offshore and permafrost environments, and they exceed the all-carbon fossil fuel [26].

The most desirable deposit has to high permeability and thermodynamic condition near to the hydrate gas phase boundary. Three methods are used to shift the equilibrium and produce methane from oceanic sediments: (i) thermal stimulation through direct heating or injection of heated fluid; (ii) depressurization is the preferred technique for driving gas hydrate dissociation; (iii) injection of chemical inhibitors [3]. The thermal stimulation method requires a continuous energy source to raise the hydrate temperature above the stability point. The depressurization method decreases the hydrate pressure under the stability point, causing hydrate dissociation. Inhibitor injection involves the injection of a compound at isobaric conditions that shift the equilibrium point to the lower temperature.

CO_2 forms stable hydrate structure at lower temperature and pressure condition than CH_4 hydrates, as it is showed in **Figure 12**. Therefore, CO_2 can displace some of the methane in the hydrate structure. In this way, it enables low carbon energy recovery (e.g., CH_4) while offsetting capture and transportation cost. Besides, CO_2 re-occupy the pore space from methane recovery, maintaining the mechanical stability of the rock and preventing possible hazards of slope failures. However, the slow replacement process, secondary hydrate formation, and clogging of the geological repository remain the main challenges.

Figure 12: Phase diagram (equilibrium temperature as a function of pressure) for pure CO_2 , pure CH_4 , and mixed CH_4 - CO_2 hydrates [27].



4.1. CO₂ storage cost

This storage site is currently in development, and it is impossible to estimate the storage costs. Therefore, only the storage costs of CO₂ in geological formations are shown in this section. Cost for geological storage are widely variable due to different reservoir types (e.g., onshore, offshore, depleted field, deep saline formation) and reservoir geology (e.g., depth, permeability). Therefore, storage cost is reported as a range, and the data are provided by different literature.

Table 6: Range of storage cost for several reservoir types, either onshore or offshore. All prices are reported in the US 2011\$

Reference	Reservoir type	On/Off-shore	Low	high	Unit
[28]	Depleted O&G field – reusing wells	onshore	1.5	10.3	[\$/tCO ₂]
	Depleted O&G field – no reusing wells	onshore	1.5	14.7	[\$/tCO ₂]
	Saline formation	onshore	3	17.6	[\$/tCO ₂]
	Depleted O&G field – reusing wells	offshore	3	13.4	[\$/tCO ₂]
	Depleted O&G field – no reusing wells	offshore	3	20.5	[\$/tCO ₂]
	Saline formation	offshore	8.8	29.3	[\$/tCO ₂]
[29]	Saline formation	Onshore	6.7	12.4	[\$/tCO ₂]
[30]	Poor and good reservoir properties	Onshore	5.7	12.4	[\$/tCO ₂]

Concerning the CO₂ separation process, membrane technology is used to upgrade biogas, increasing methane content on NG/SNG, reaching the purity fixed by a gas network.

Natural gas is considered a helpful bridge fuel to decrease greenhouse gas emissions. Purification and quality upgrade is necessary to use several natural gas reservoirs at low methane concentration as well as several processes are enough to carbon conversion and SNG production. For this purpose, membrane technology is applied to separate CH₄ from a mixture of gases composed by CO₂, H₄, N₂, H₂O, and heavy hydrocarbons.

Commonly used glassy polymers for gas separation are polyimides (PI), Polysulfone (PSF), polycarbonates (PC), while the mainly used rubber membranes are polyurethane (PU) and PDMS. Among the PI polymers, Matrimid membranes are the most interesting, it is inflexible, strength and presents a CO₂ permeability of 12.7 barrer and CO₂/CH₄ ideal selectivity near to 40, at 20 bar [31].

PSF membranes are produced in threeway (asymmetric, dense, and composite), and they have CO₂ and CH₄ permeability of 12.33 and 4.69, respectively, while the CO₂/CH₄ selectivity is equal to 3.37

[32]. Carbon dioxide sequestration is relevant nowadays, and PDMS membranes possess excellent CO₂ permeability, high thermal stability, and a low rate of aging.

Also, the Mixed matrix membrane is used to up-grade natural gas. Graphene oxide (GO) has been incorporated into the poly-ethylene oxide matrix (PEO) for sustainable CO₂ capture obtaining mechanical properties improvement. Permeability is enhanced by taking advantage of increased fractional free volume. As the GO contents increase from 0 to 1.0 %wt, the H₂, N₂, and CO₂ (10 atm) permeabilities increase from 27.3, 5.84, and 280 Barrer to 47.7, 8.5 and 474 Barrer, respectively [33].

Simultaneous improvement in CO₂ permeability and CO₂/CH₄ selectivity can result in dispersing NOTT-300, a new MOF, in the Pebax1657 matrix. Increasing the content of BOF CO₂ permeability reached 395 Barrier, while CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ selectivity reached 61 and 36, respectively, at 10 bar [34].

Unfortunately, the CO₂/CH₄ membrane technology is not yet at a commercial scale, and it is impossible to obtain an economic analysis with good results.

5. Results

Carbon capture and storage is one of the possible alternatives to mitigate global warming reducing greenhouse gas emissions in the atmosphere. Previous sections present techno-economic analysis on the full pathway that, starting from captured CO₂ from power and process industries by several carbon capture technologies, will deliver it to geological sequestration by pipeline. The main carbon capture processes (oxyfuel-combustion, pre-combustion and post-combustion), the CO₂ transportation to onshore/offshore storage sites, the CO₂ deep marine injection into hydrates site are examined by techno-economic analysis. At the same time, several membranes with the best performance are reported for the purification of the CO₂ /CH₄ effluent returning from the storage site in which injected CO₂ replaces CH₄.

The final CCS chain can be designed considering parameter specification of each component (capture, transport, and storage), incorporating relevant global parameters (e.g., electricity price, methane price) and evaluating economic outcomes of the chain, typically net present value and CO₂ cost. The potential of a commercial CCS project is affected by CCS technology maturity level, business economy factors, environmental impact risk associated with the full pathway of CCS, public acceptance, regulation, and market.

We have reported the efficiency penalty of the plant with CCS, the increasing levelized cost of electricity, and CO₂ capture cost. As key results, the cost of CO₂ captured for oxyfuel combustion (air separation unit), pre-combustion (Pressure Swing absorption) and post-combustion (MEA) were 49.6 [\$ /t], 60.1[\$ /t] and 43.9 [\$ /t] respectively. Therefore, the best performance is reached by applying the MEA process as post-combustion capture technology resulting in cheaper CO₂ capture cost. At the state of the art, MEA technology is the most used and economical, but the membrane capture system seems the most promising process.

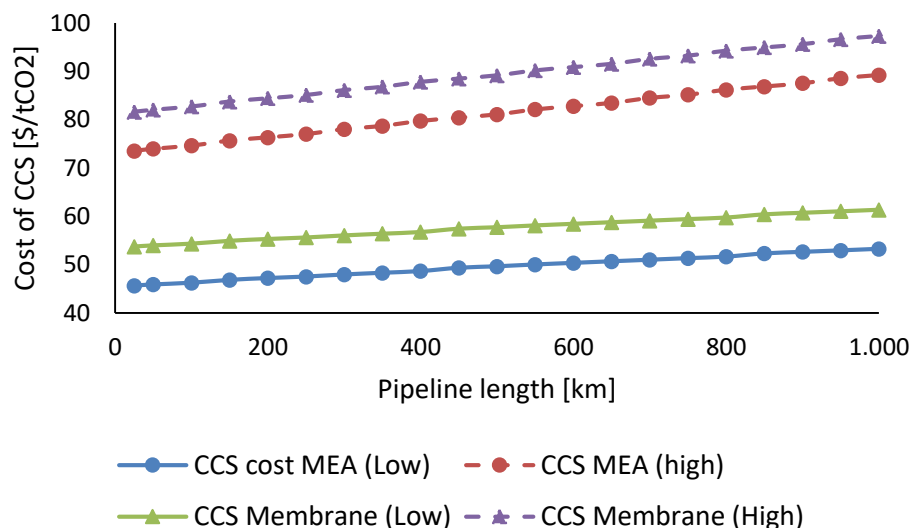
Concerning the transportation of CO₂, economic analysis shows different results when different methods are applied. Among them, we have illustrated the two, which lead to lower and higher values, to report the range of CO₂ cost transportation at different lengths of the pipeline. As result, for 100

[km] the range of CO₂ cost transportation is between 0.8 and 1.4 [\$/t].

Finally, several geological storages were analyzed, and several values are reported in the literature.

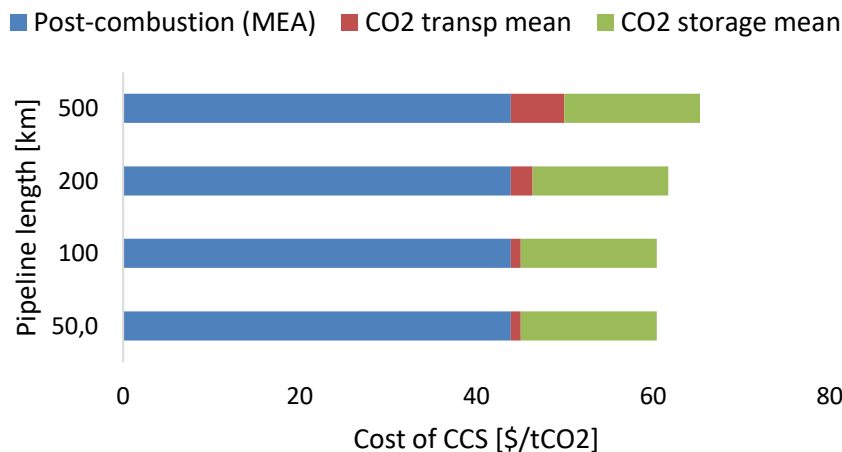
Figure 13 points out the cost of the complete CCS chain, considering MEA and membrane technology for the capture step. CCS cost low line is composed of the cost of CO₂ capture and the most economical cost of CO₂ transport (using Rui et al. method) and storage (1.5 %/tCO₂ see **Table 6**). On the contrary, the CCS cost high line takes into account the CO₂ capture cost, and the higher cost of CO₂ transport (using the Parker method) and storage (29.3\$/t). The figure illustrates the trend of CCS cost at different distances between source and storage. As a result, the price of CCS chains using MEA technology for CO₂ capture is always lower than the value of the CCS chain using membrane technology. The range of CCS cost at different pipeline length was evaluated, finding for MEA and membrane processes CO₂ capture [46.2;74.6] and [54.3;82.7] [\$/t] respectively.

Figure 13: Cost of CCS at a different distance between source and storage. The continuous line represents the lower cost of CCS, while dashed lines are the higher value of CCS. With triangle's indicator is described the CCS cost chain using membrane technology for CO₂ separation while circle ones indicate CCS cost chain with the MEA process for post-combustion capture.



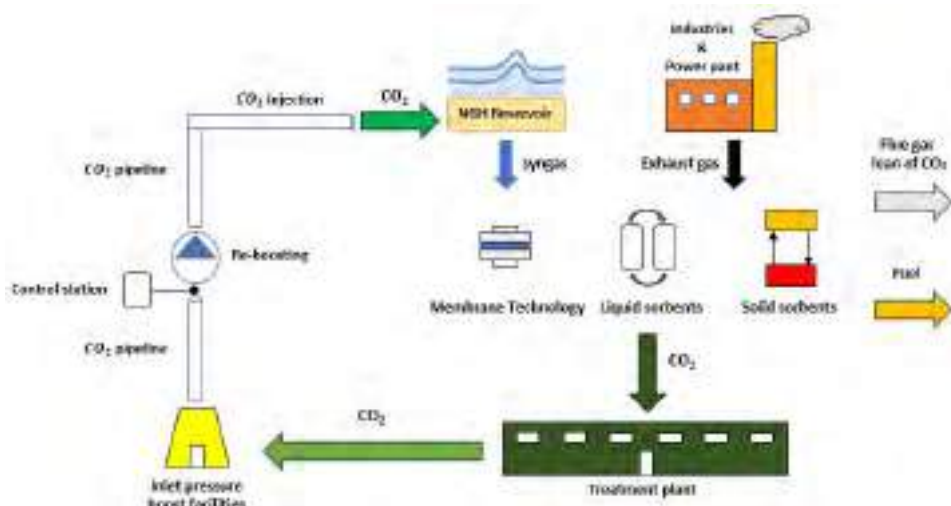
The CO₂ capture is the most impacting cost item, as shown in **Figure 14**. This figure illustrates to what extent each step of the CCS chain affects the total cost at different pipeline length. It seems very clear that the CO₂ transportation is almost neglected for low distance, while capture and storage processes play a fundamental role in the CCS chain. As a result, for 100 km between source and storage site, CO₂ capture, transport, and storage make up 73%, 2%, and 25% respectively of the total CCS cost.

Figure 14: Total cost of CCS chain for several pipeline length, subdivided into the three components: capture, transportation, and storage. For the last two parameters, it was used as a mean between lower and higher values.



The whole pathway of CO₂ is shown in **Figure 15**. The exhaust gas coming from a carbon-intensive plant is pre-treated into a CO₂ separation unit. The best performance technologies are the MEA process and the membrane capture process. The CO₂ captured is sent to the NGH reservoir through the pipeline transportation system, both onshore and offshore. The CO₂ transported before is injected into the NGH reservoir, thermodynamic condition changes, and syngas pass from hydrate to the gas phase. The produced syngas has to be treated in order to respect the regulations of the methane network. One of the best technologies to separate a gas mixture with CO₂/CH₄ is also the membrane separation technology. This last process is not yet at a commercial scale, and economic analysis cannot be done

Figure 15: Final CCS chain. The flue gas from industries and power plants is treated into the separation unit. The CO₂ captured is transported via pipeline to the NGH reservoir. The injection of CO₂ causes a syngas production. The syngas was purified through membrane technology, and the permeant gas-rich of CO₂ will be injected another time in NGH reservoir. The fuel product rich of methane is in this way a neutral carbon fuel.



6. Conclusion

This paper explores options for CO₂-enhanced methane recovery from hydrates and clarifies the weight of each step on the overall CCS pathway. The main goal is to find the total cost of CCS to capture, transport, and store the CO₂ in the hydrate phase, replacing the natural gas produced from the natural gas hydrate reservoir.

A brief description of different capture technologies was shown, and we have summarized techno-economic parameters for power plants with and without carbon capture process focusing on supercritical coal-fired power plants.

We have focused our study only in one innovative capture technology, reporting membrane capture technology using PoarisTM membraned developed by MTR. The technology readiness level is 6; indeed, the demo plant with a capture capacity of 20 t/day is installed actually at the National carbon capture center. Nevertheless, the techno-economic analysis reported has shown their competitiveness with other capture processes, resulting in almost 10 [\$ / t] higher than MEA capture technology. The cooperation between MTR and DOE/NETL can help this technology become cheaper. The upgrade to plant scale is just programmed and could lead to reducing the CCS cost.

Successively, we have shifted the study on the transport from source to sink, analyzing a mass flow rate equal to 5 [Mt/y] emitted by SCPC seen before with a net power capacity of 550 [MWe]. To find the cost of CO₂ transportation, the NETL techno-economic model was used, resulting in optimal inner diameter and number of boost station. Several correlations are used to compute the inner diameter and perform economic analysis.

The cost of CO₂ storage in the NGH reservoir is still unknown, and therefore, we have reported from literature a CO₂ cost range for the storage steps. Natural gas was produced through the injection of anthropogenic CO₂ in the NGH reservoir. Future works will have the aim to find the CO₂ cost separation from syngas outgoing NGH. Indeed, this syngas has to be upgraded to respect the parameter imposed for the transportation of methane. The membrane CO₂ separation process seems the best option to upgrade the methane stream, and several membranes are reported with higher permeability and selectivity useful for this process.

Finally, we have compared the overall cost of the two chains chosen (with MEA and membrane technology), while the weight of each step was highlighted focusing on the CCS with MEA process, and using the mean value of CO₂ transportation and storage cost.

List of figures

Figure 1: Minimum energy requirement for CO ₂ capture functions of capture rate and inlet concentration of CO ₂ at 50°C [6].	565
Figure 2: Schematic diagram of carbon capture processes: oxyfuel combustion, pre-combustion and post-combustion.	566
Figure 3: a) Oxyfuel combustion in CFB reactor with CO ₂ recirculation coupled with Rankine cycle (indirect cycle); b) Gas turbine cycle with CO ₂ recirculation (direct cycle). In both plant near pure excess of CO ₂ is sent to store [9].	569
Figure 4: IGCC block flow diagram with CO ₂ capture.	570

Figure 5: Block flow diagram of power plant with post-combustion CO ₂ capture technology	571
Figure 6: Scheme of post combustion CO ₂ capture with chemical absorption process using aqueous MEA solution	572
Figure 7: Gas mixture separation with membrane films. Only part of gas mixture permeates through the membrane passing from high pressure to low pressure side	573
Figure 8: Simplified diagram of the MTR selective recycle CO ₂ capture process at a coal fired power plant using Polaris TM membrane into separation modules.	575
Figure 9: Difference in density of pure CO ₂ and CO ₂ rich mixture [95% CO ₂ / 3% N ₂ / 2% O ₂] at 100 bar [19].	577
Figure 10: CO ₂ transport cost computed with 2011\$. For this graph are used three different methods to compute inner diameter while the same method (Rui et al) is used for economic analysis.	579
Figure 11: CO ₂ transport cost in 2011\$ at different length of pipeline. In this graph is used the same method (McCoy and Rubin) to compute inner diameter, while different methods are used to economic analysis	580
Figure 12: Phase diagram (equilibrium temperature as a function of pressure) for pure CO ₂ , pure CH ₄ and mixed CH ₄ - CO ₂ hydrates [27].	581
Figure 13: Cost of CCS at different distance between source and storage. Continuous line represents the lower cost of CCS while dashed lines are the higher value of CCS. With triangle indicator is described the CCS cost chain using membrane technology for CO ₂ separation while circle ones indicate CCS cost chain with MEA process for post-combustion capture.....	584
Figure 14: Total cost of CCS chain for several pipeline length, subdivided on the three components: capture, transportation and storage. For the last two parameters it was used a mean between lower and higher values.	585
Figure 15: Final CCS chain. The flue gas from industries and power plants are treated into separation unit. The CO ₂ captured is transported via pipeline to NGH reservoir. The injection of CO ₂ causes a syngas production. The syngas was purified through membrane technology and the permeant gas rich of CO ₂ will be injected another time in NGH reservoir. The fuel product rich of methane is in this way a neutral carbon fuel.....	585

List of tables

Table 1: Current performance and cost estimates for oxyfuel combustion capture at new SCPC/USC plants (values in 2011 US\$) [10].....	569
Table 2: Current performance and cost estimates for pre-combustion capture at IGCC power plant based on supercritical pulverized coal (SCPC) (values in 2011\$) [10].	571
Table 3: Current and cost estimates for post-combustion capture at SCPC power plant (values in 2011\$) [10].	573
Table 4: Techno-economic analysis for CO ₂ separation with membrane technology performed by MTR for post-combustion capture in SCPC coal fired power plant.....	576
Table 5: Financial parameters and technic parameters used to perform economic analysis of CO ₂ transportation	579
Table 6: Range of storage cost for several reservoir types both onshore and offshore. All cost are reported in US 2011\$	582

References

- [1] I. IPCC: Working group I, II, "Global warming of 1.5°C," 2018.
- [2] IEA, "Global energy & CO2 status report 2019," Paris, 2019.
- [3] MIT, "The future of natural gas," Massachusetts, 2011.
- [4] E. D. Sloan, "Fundamental principles and applications of natural gas hydrates," *Nature*, vol. 426, no. 6964, pp. 353–359, 2003, doi: 10.1038/nature02135.
- [5] S. A. Amel'kin, J. M. Burtzler, K. H. Hoffmann, and A. M. Tsirlin, "Evaluating the Efficiency Frontier of Separation Processes," *Theor. Found. Chem. Eng.*, vol. 35, no. 3, pp. 217–223, 2001, doi: 10.1023/A:1010485906403.
- [6] IEAGHG, "Towards zero emissions CCS in power plants using higher capture rates or biomass," 2019.
- [7] S. Budinis, S. Krevor, N. Mac Dowell, N. Brandon, and A. Hawkes, "An assessment of CCS costs, barriers and potential," *Energy Strateg. Rev.*, vol. 22, pp. 61–81, Nov. 2018, doi: 10.1016/J.ESR.2018.08.003.
- [8] R. Stanger *et al.*, "Oxyfuel combustion for CO2 capture in power plants," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 40, pp. 55–125, Sep. 2015, doi: 10.1016/J.IJGGC.2015.06.010.
- [9] P. Mathieu, "Oxyfuel combustion systems and technology for carbon dioxide (CO2) capture in power plants," *Dev. Innov. Carbon Dioxide Capture Storage Technol.*, pp. 283–319, Jan. 2010, doi: 10.1533/9781845699574.3.283.
- [10] E. S. Rubin, J. E. Davison, and H. J. Herzog, "The cost of CO2 capture and storage," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 40, pp. 378–400, Sep. 2015, doi: 10.1016/J.IJGGC.2015.05.018.
- [11] U. Desideri, "Advanced absorption processes and technology for carbon dioxide (CO2) capture in power plants," *Dev. Innov. Carbon Dioxide Capture Storage Technol.*, pp. 155–182, Jan. 2010, doi: 10.1533/9781845699574.2.155.
- [12] T. Shimizu, T. Hirama, H. Hosoda, K. Kitano, M. Inagaki, and K. Tejima, "A Twin Fluid-Bed Reactor for Removal of CO2 from Combustion Processes," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 77, no. 1, pp. 62–68, Jan. 1999, doi: 10.1205/026387699525882.
- [13] S. F. Cannone, S. Stendardo, and A. Lanzini, "Solar-powered Rankine cycle assisted by an innovative calcium looping process as energy storage system," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Jan. 2020, doi: 10.1021/acs.iecr.9b05605.
- [14] V. . Calabrò, IulianelliA., S. . Liguori, A. . Basile, A. . Gugliuzza, and A. . Saraceno, "State of the art on CO2 separation processes with membrane technology (in italian)," 2011.
- [15] Credence Research, "Gas separation membranes market, by type, application and region—growth, future prospects and competitive analysis," *Report code:58381-03-17*, 2017. [Online]. Available: <https://www.credenceresearch.com/report/gas-separation-membranes-market>.
- [16] T. [Membrane T. A. R. Merkel Incorporated, Newark, CA (United States)] *et al.*, "Pilot testing of a membrane system for postcombustion CO2 capture," United States, 2015.
- [17] IEA, "Energy Technology Perspectives 2012," Paris, 2012.
- [18] X. Luo, M. Wang, E. Oko, and C. Okezie, "Simulation-based techno-economic evaluation for optimal design of CO2 transport pipeline network," *Appl. Energy*, vol. 132, pp. 610–620, Nov. 2014, doi: 10.1016/J.APENERGY.2014.07.063.

- [19] IEA, "Transmission of CO₂ and energy," 2002.
- [20] V. E. Onyebuchi, A. Kolios, D. P. Hanak, C. Biliyok, and V. Manovic, "A systematic review of key challenges of CO₂ transport via pipelines," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, pp. 2563–2583, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.RSER.2017.06.064.
- [21] M. M. J. Knoope, A. Ramírez, and A. P. C. Faaij, "A state-of-the-art review of techno-economic models predicting the costs of CO₂ pipeline transport," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 16, pp. 241–270, Aug. 2013, doi: 10.1016/J.IJGGC.2013.01.005.
- [22] National Energy Technology Laboratory (NETL), "FE/NETL CO₂ Transport Cost Model: Description and User's Manual," Pittsburgh, 2018.
- [23] N. Parker, "Using Natural Gas Transmission Pipeline Costs to Estimate Hydrogen Pipeline Costs," 2004.
- [24] S. T. McCoy and E. S. Rubin, "An engineering-economic model of pipeline transport of CO₂ with application to carbon capture and storage," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 2, no. 2, pp. 219–229, Apr. 2008, doi: 10.1016/S1750-5836(07)00119-3.
- [25] Z. Rui, P. Metz, D. Reynolds, G. Chen, and X. Zhou, "Regression models estimate pipeline construction costs," *Oil Gas J.*, vol. 109, pp. 120–127, Jul. 2011.
- [26] M. White and P. McGrail, "Designing a pilot-scale experiment for the production of natural gas hydrates and sequestration of CO₂ in class 1 hydrate accumulations," *Energy Procedia*, vol. 1, no. 1, pp. 3099–3106, Feb. 2009, doi: 10.1016/J.EGYPRO.2009.02.090.
- [27] J. Prashant, A. Mohammadi, J. Yang, and B. Tohidi, "Subsurface Carbon Dioxide Storage Through Clathrate Hydrate Formation.," in *Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide*, 2006, pp. 111–126.
- [28] ZEP, "The costs of CO₂ storage: post-demonstration CCS in the E," 2011.
- [29] USDOE, "CO₂ saline storage cost model: model description and baseline results," Pittsburgh, 2014.
- [30] GCCSI, "Economic assessment of carbon capture and storage technologies," Canberra, Australia, 2011.
- [31] M. G. De Angelis, M. Giacinti Baschetti, M. Minelli, L. Olivieri, P. Deiana, and C. Bassano, "Synthesis, characterization and testing of CO₂ separation membranes and purification of Synthetic Natural Gas (SNG) (in italian)," 2015.
- [32] M. B. Mohamad and A. Shariff, "Gas Separation of Carbon Dioxide from Methane Using Polysulfone Membrane Incorporated with Zeolite-T," *Procedia Eng.*, vol. 148, pp. 621–629, Jan. 2016, doi: 10.1016/J.PROENG.2016.06.526.
- [33] S. Quan, S. W. Li, Y. C. Xiao, and L. Shao, "CO₂-selective mixed matrix membranes (MMMs) containing graphene oxide (GO) for enhancing sustainable CO₂ capture," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 56, pp. 22–29, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.IJGGC.2016.11.010.
- [34] N. Habib *et al.*, "Development of highly permeable and selective mixed matrix membranes based on Pebax®1657 and NOTT-300 for CO₂ capture," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 234, p. 116101, Mar. 2020, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2019.116101.

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Torneranno i boschi orizzontali? Processi di innovazione e di ricerca per la rigenerazione del paesaggio urbano di San Mariano a Corciano (PG)

Fabio Bianconi¹, Marco Filippucci^{1*}

¹ Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale, Università degli Studi di Perugia, Via G. Duranti 93, 06125 Perugia, Italy

* Autore di riferimento. E-Mail: marco.filippucci@unipg.it

Abstract: Il presente saggio descrive i temi sostanziali insiti nella proposta di rigenerazione urbana dell'insediamento di San Mariano a Corciano (PG), dove la ricerca sta trainando i processi di trasformazione dell'immagine del luogo. L'intervento sui paesaggi critici dei margini urbani, finanziato da un bando regionale, si propone di creare molteplici connessioni nella frammentarietà delle diverse lottizzazioni. L'esigenza di sostenibilità si sposa con la riconquista della natura dello spazio pubblico, in un ridisegno delle relazioni e delle percezioni che si proietta alla definizione di nuovi significati, centrali per il coinvolgimento della comunità e la reale valorizzazione delle qualità del luogo.

Keywords: Paesaggio, rigenerazione urbana, rappresentazione, percezione

1. Premessa

In questo difficilissimo periodo storico per l'intera umanità, è il momento di pensare ad una nuova primavera che, insieme alla bellissima visione delle rondini del nostro imprenditore Brunello Cucinelli, ci porti a ripensare anche il rapporto fra l'uomo e la natura. Basta solo tornare indietro di qualche decennio, e pensare al paesaggio umbro, connotato largamente dall'azione dell'uomo. Gli alberi sono forse l'emblema della naturalità, del nostro desiderio di paesaggio, che pensiamo dentro lo spazio urbano senza artifici leziosi, inutili e costosi, senza tappezzerie verticali, senza costrizioni arbitrarie che propugnano, ai più disattenti, facili alibi verdi e invece celano una spudorata azione speculativa fatta di grattacieli e tanti, tanti metri cubi.

La natura ha certamente molteplici significati, come la bellezza, ma nel fondo è per noi l'indispensabile mezzo per raggiungere il più alto fine: la migliore vita dell'essere umano nel pianeta

con la consapevolezza evocata già nel primo secolo a.C. da Lucrezio nel *“De rerum natura”* nella quale il nostro pianeta, come la nostra vita, “si concede a tutti in uso e a nessuno in signoria”.

Oggi più di ogni altra epoca abbiamo capito che per superare le difficoltà, dobbiamo essere uniti. Insieme si potrà progettare un futuro per le nostre prossime generazioni, ripensando e superando sciocchi luoghi comuni, ridefinendo le separazioni concettuali e strutturali delle nostre logiche insediative, ripensando il rapporto fra città e campagna e il valore dello spazio pubblico. L’idea di riportare un bosco nella sua collocazione naturale è una visione semplice ma capace di ricreare strati di condivisione e luoghi di comunione.

Basta poco per risvegliarci da un incubo durato troppi anni, la dittatura del presente, la perdita di socialità, la rinuncia dell’essere per l’apparire, le desolazioni della tecnocrazia che accelera tutta la nostra vita e ci fa perdere sensi, orientamenti e significati. Nasce in questo contesto una semplicissima idea, apparentemente banale ma comunque efficace: il pensare che gli alberi possano essere ancora piantati a terra, possano creare un luogo di socializzazione in uno spazio orizzontale, che crescano, si riproducano, creino vantaggi per la biodiversità, per l’ambiente e per la salute dell’uomo. Gli alberi sono elementi centrali per l’adattamento e la mitigazione ai profondi cambiamenti climatici, per la resilienza anche degli insediamenti urbani, poli che coinvolgano pienamente i nostri sensi, che ci aiutino quindi a vivere meglio.

Pensare oggi agli alberi, ai semplici boschi collocati naturalmente e non a cento metri d’altezza in un terrazzo di un grattacielo, potrebbe raccogliere il biasimo di chi destina il proprio fare esclusivamente allo stupore e alla novità, in un mondo di post-verità dove risulta vero solo quello che più ci convince nel presente, senza pensare che per far crescere un albero occorranne decenni. Comunque, un “bosco orizzontale” fatto di alberi piantati a terra è una opportunità per tutti, un “bosco verticale” è per pochi e costa caro a tutti.

Basandosi su questi presupposti culturali, il gruppo di ricerca, a seguito di un protocollo di intesa, ha guidato il Comune di Corciano verso la rigenerazione del quartiere del Girasole, una delle aree urbane più abitate intorno al capoluogo umbro. Nell’ambito del PSR Misura 7.6.2, relativa agli investimenti per la riqualificazione dei paesaggi rurali critici, è stata presentata una proposta incentrata sulla qualità dell’abitare e le “connessioni”, al fine di rigenerare lo spazio urbano attraverso la natura. Al centro è posto il ripensamento dello spazio pubblico a servizio dei cittadini, in un nuovo rapporto fra città e campagna, dove è il verde che conquista gli spazi insediativi e non il contrario.

La proposta è stata ammessa a finanziamento con un punteggio molto elevato, grazie al quale è stato riconosciuto un contributo di oltre 454.000 euro, su una spesa complessiva di 568.000 euro circa.

2. Il caso studio

Lo sviluppo del capoluogo umbro nell’ultimo lustro [1, 2, 3] fa emergere un’importante variazione del baricentro urbano che, spostandosi dapprima verso la stazione e poi lungo i due assi della Cortonese e della Pievaiaola, ha portato ad una conurbazione con il territorio amministrato dal Comune di Corciano storicamente sempre legato a Perugia [4].

I rilievi collinari che si ergono sulle valli alluvionali afferenti all’ampio bacino idrografico del fiume Nestore sono sezionati dall’asse del raccordo autostradale [5], principale ragione dello sviluppo certo

abitativo, ma anche produttivo e commerciale di poli noti in tutto il mondo [6]. L'area è composta principalmente da calcari tufacei del pleistocene [7], spazi connessi all'antico lago Tiberino [8], come testimoniano i resti fossili di mammut, ippopotami e oltre 200 esemplari di vertebrati del Quaternario [9], principalmente appartenenti a grandi mammiferi [10].

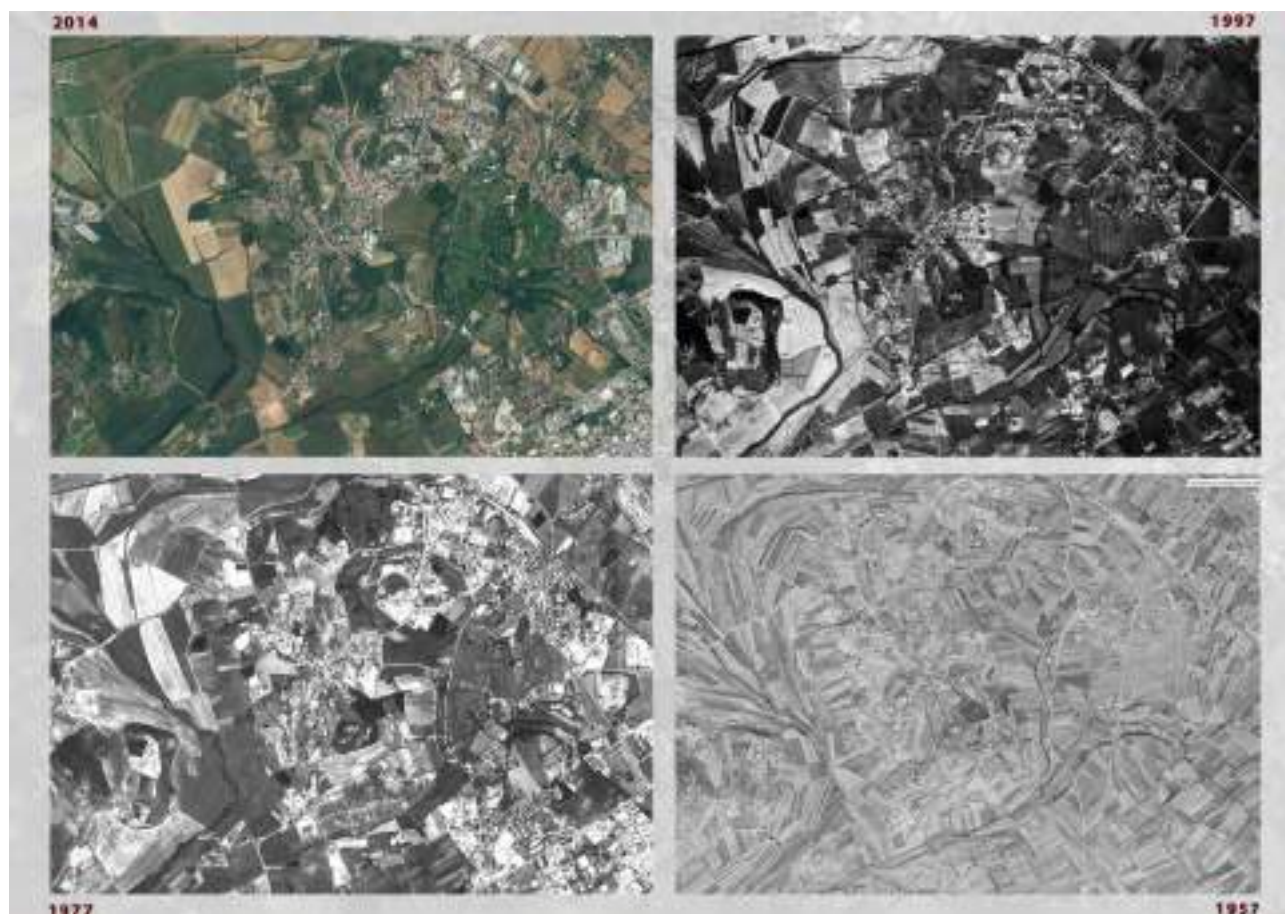
I segni della storia si perpetuano nel tempo, con ritrovamenti [11, 12, 13, 14] anche importanti come il noto carro di San Mariano scoperto nel 1812 [12, 15, 16, 17, 18], collegati a ipotesi sull'antica viabilità della via Amerina [19, 20, 21] che si protraggono dagli anni Trenta [22, 23] a oggi [24][25], con la correlata centuriazione dei territori in parte sopravvissuta [26][27], e il riutilizzo del tracciato in età medievale [28] e all'interno dell'itinerario bizantino [29][30]. L'area dove insiste il nuovo centro commerciale, posta in un piano bonificato nel Duecento [31], ingloba una struttura a torre, poi trasformata in colombaria [31], appartenente alla nota famiglia perugina degli Sciri [32], proprietari terrieri [28][33] legati alla prospiciente Chiugiana [34][31][4].

Figura 1. Il comparto rurale fra San Mariano e Solomeo.



Le terre agricole, legate alle origini intono all'anno 1000 al monastero di Farfa [33] e successivamente in mano al ceto magnatizio [33][35] fino al Novecento [36], per l'orografia piano-collinare sono denotate da terreni di buona redditività [36], ambiti attrattivi anche per il valore dei suoi beni culturali come la Villa del Colle del Cardinale [37] e la Pieve del Vescovo [38], un "paesaggio sistemato" che dal Quattrocento che arriva ai giorni nostri [31], riconosciuto nel 2010 dalla Presidenza del Consiglio dei Ministri quale "destinazione turistica d'eccellenza" per il turismo rurale [39].

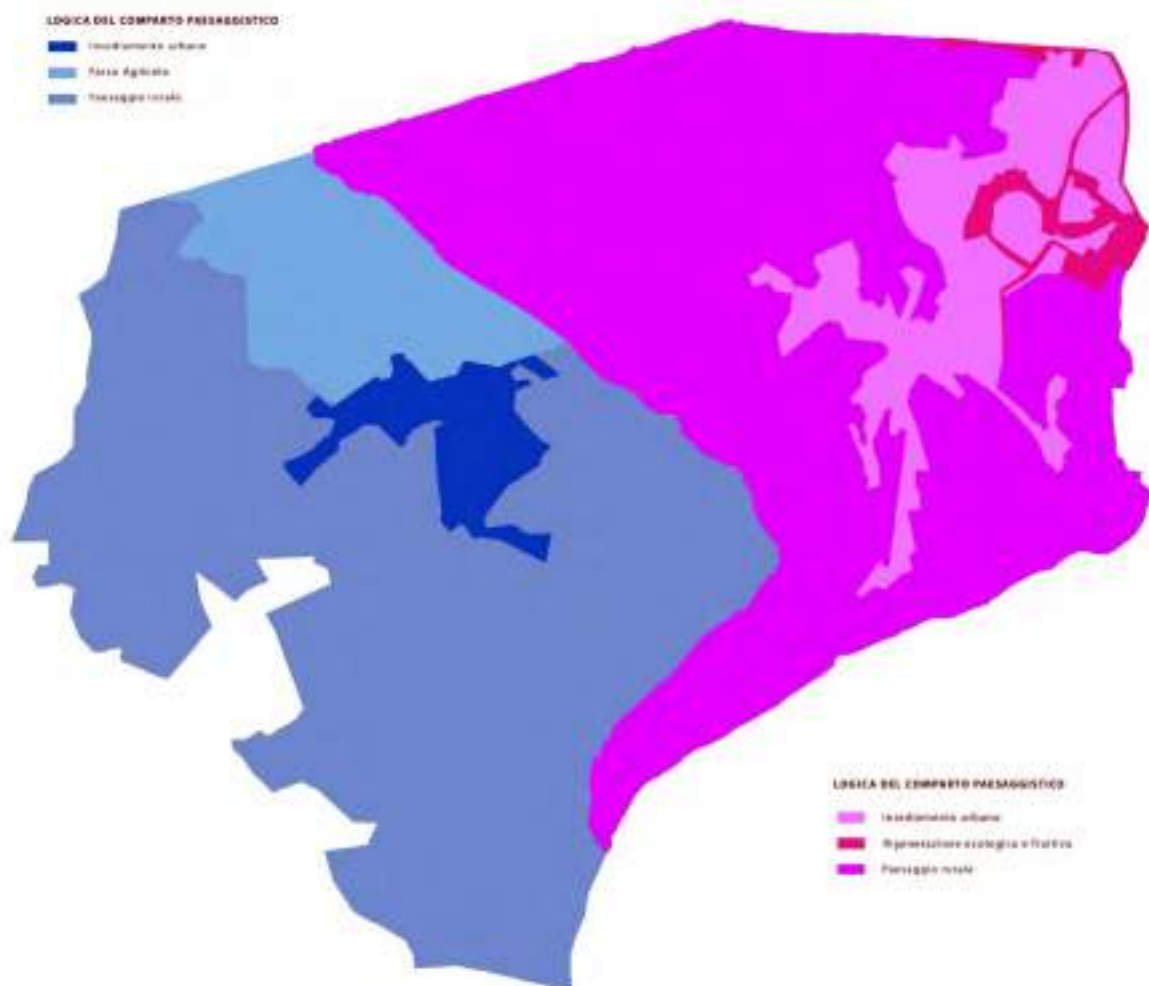
Figura 2. L'evoluzione del territorio nel tempo.



In particolare, l'abitato di San Mariano [40], a cavallo dei due citati tracciati, nell'ultimo ventennio ha assunto un ruolo nevralgico segnando un'inusuale crescita continua in termini di popolazione e, di pari passo, dell'edificazione. È interessante, ai fini della comprensione dell'area, evidenziare la crescita della popolazione che passa da 7726 del 1971, a 11123 del 1981, a 13090 del 1991, 15256 del 2001, 20255 del 2011, confrontando in particolare tale dato con il trend di crescita della vicina Perugia che cresce nello stesso periodo del 25%. Il dato paradigmatico riguarda la crescita di San Mariano da 2881 abitanti nel 1991 a 7566 nel 2008 [41][42][43][44] che, contiguo al raccordo autostradale rivolto verso Firenze, ha la forma urbana disegnata anche dal tracciato ferroviario [45] che ne raccoglie l'immagine [46], con la stazione, oggi fuori dalla logica urbana, che venne inaugurata nel 1866 [47], snodo con il tracciato ferroviario Ellera-Tavernelle [48] ideato a inizio Novecento, inaugurato nel 1953, chiuso all'esercizio nel 1960, dismesso nel 1965 [49]. La dominante logica della zonizzazione [50] ha portato all'ideazione di quartieri distinti per funzioni: dalla cima di quello che il Crispolti definiva "un sito

naturale tutto di scogli e di pietre” [51] in conformità alla geologia del territorio [52], dal “castello” [53] e la chiesa [54] presenti già nelle elencazioni del 1282 [28], l’aggregato urbano si è espanso attraverso concentrate lottizzazioni residenziali partendo da una prima previsione di 1.000.000 mc, ridotta dal PRG del 2007 a 740.000 mc. [55]. Nascono così negli anni Settanta e Ottanta i quartieri del Girasole e del Parco dei Tigli, legati alle infrastrutture moderne e ai primi spazi produttivi, antitetici strutturalmente e concettualmente rispetto allo sviluppo storico [4] documentato dalle prime mappe catastali [54] e iniziato nell’Ottocento nel versante che giunge alla chiesa di Monticelli [54].

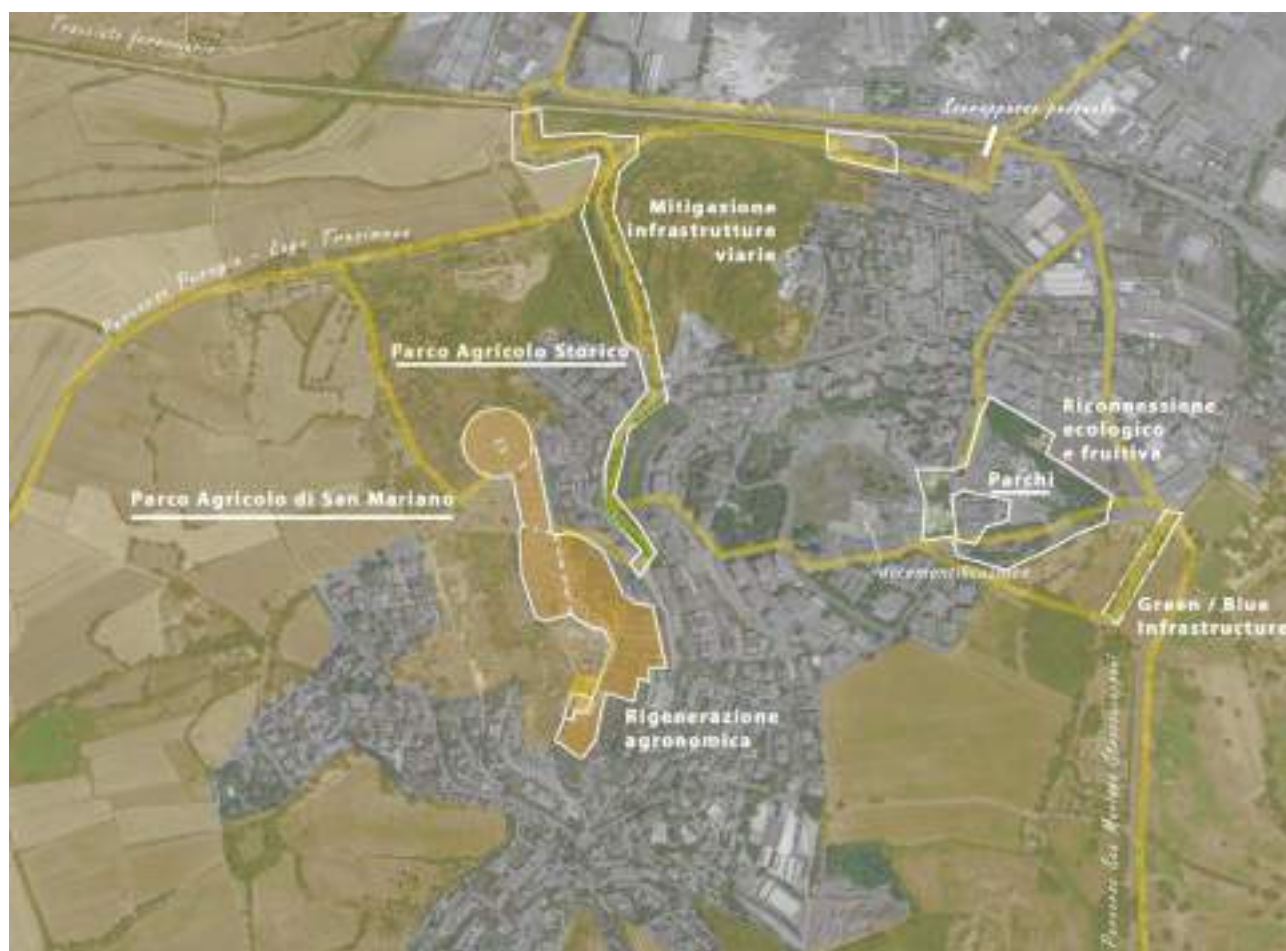
Figura 3. Interpretazione delle logiche insediative fra Solomeo e San Mariano.



Il riconoscimento del valore aggiunto delle qualità ambientali, esplicito nella tutela del prospiciente Monte Malbe come ZPS e ZCS [56][57], si connette agli sforzi intrapresi dal Comune nel tentare di cambiare rotta per la politica sociale e ambientale, condizione che ha portato all’esigenza di promuovere due proposte al bando europeo LIFE+ nel 2012 [58] e nel 2013 [59]. Tali ricerche progettuali si sono interessate dell’ideazione di un polo per la promozione ambientale, con un parco sensoriale vocato all’accessibilità ubicato fra la ferrovia e l’altura del monte trasformato a bosco urbano. Preservando così dall’edificazione di una strada prevista nel PUM l’unico versante ancora

parzialmente intatto, sormontato da un castelliere, la proposta si è poi sviluppata nell'anno successivo in una struttura verde di corridoi con il Lago attraverso la valorizzazione del reticolo idrografico, con azioni combinate volte alla conservazione della biodiversità. Sin da allora si è iniziato a riflettere sui temi del paesaggio, dell'immagine, della percezione, sul valore della naturalità. Successivamente nel 2017 il comune è stato coinvolto come stakeholders nel progetto Multinet coordinato in alcune azioni da chi scrive ed è stata anche redatta una prima proposta sottomessa alla Regione Umbria sempre per un bando del Piano di Sviluppo Rurale. Sulla base di tali studi, facendo seguito ad un nuovo protocollo di studio del 2019, nasce la presente proposta, elaborata in un progetto definitivo dall'Ufficio Tecnico comunale e dalla società dalla società Relevo s.r.l. di Perugia.

Figura 4. Master Plan degli interventi proposti.

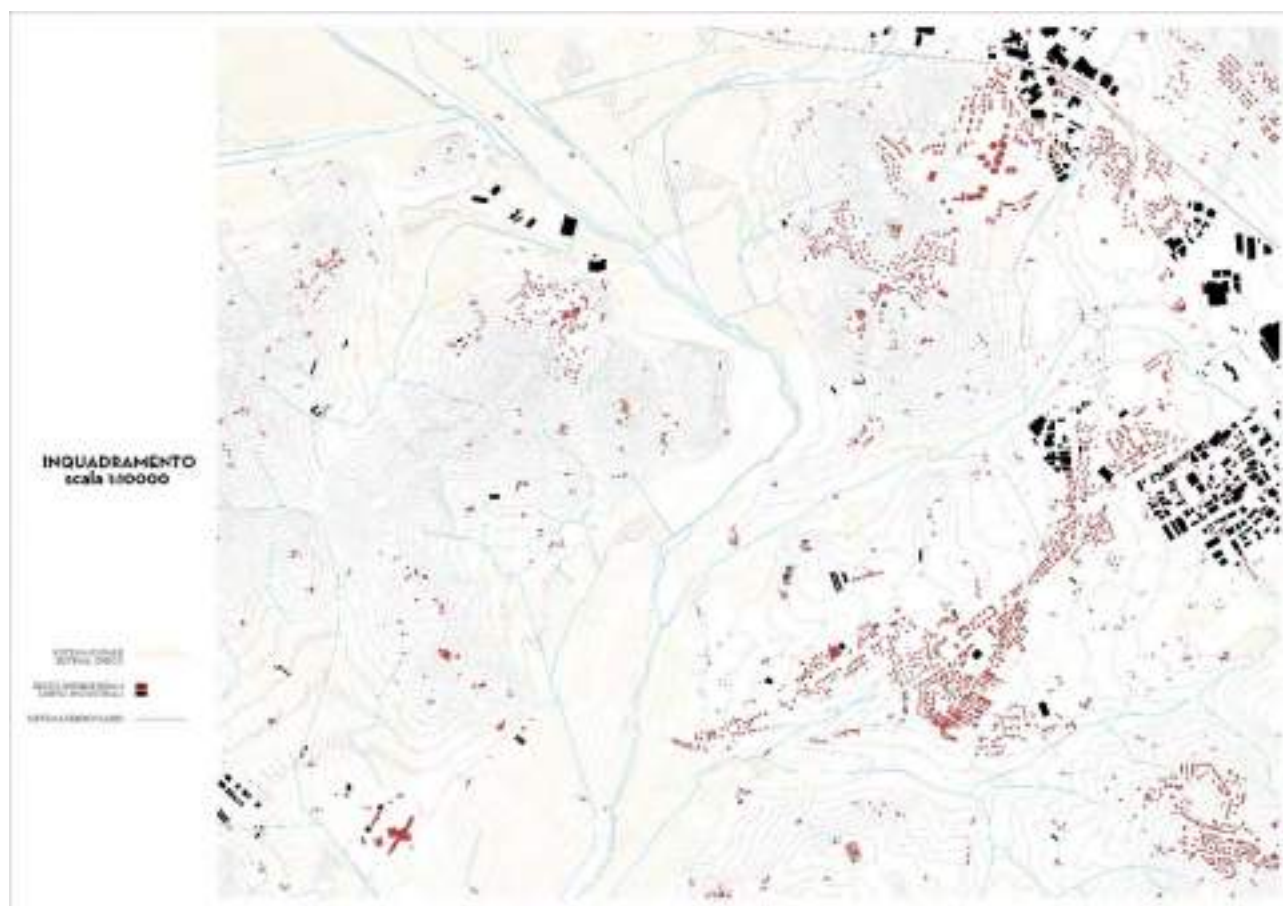


3. La proposta progettuale

La rigenerazione urbana promossa nasce dal ripensamento dell'immagine e delle percezioni, nell'ipotesi di ricucire la frammentarietà palesemente presente attraverso nuove connessioni, si caratterizza sia ecologico, sia ciclopedonale, sia informativo e percettivo. Si vogliono così rafforzare le relazioni formali con la contigua area di Solomeo, già soggetta a processi di forte trasformazione dello spazio periurbano rurale che legano però al protagonismo della figura di Brunello Cucinelli. La contiguità formale dei paesaggi rurali tradizionali contermini ai due poli urbani, si perde nell'aggregato

più popolare di San Mariano, un luogo certamente già caratterizzato da una forte attrattività residenziale, ma palesemente dominato da logiche insediative di consumo di suolo.

Figura 5. Analisi del territorio nei suoi elementi strutturali.



L'area analizzata, incentrandosi nelle proprietà comunali, è pienamente fruita dai suoi cittadini, che trovano molteplici spazi verdi, frutto però di logiche parcellizzate, di progressive urbanizzazioni. Lo spazio pubblico vuole essere valorizzato come elemento di riconnessione, per essere messo a servizio delle molteplici esigenze e desideri insiti nell'abitare i luoghi, secondo una politica rivolta al sociale che porta all'innalzamento del valore del patrimonio immobiliare per tutti i cittadini.

Al fine di ripensare le relazioni fra città e campagna, la proposta ha cercato di protrarre interventi integrati. In primo luogo, per rafforzare la continuità con il paesaggio rurale, è stata proposta l'istituzione in un parco agricolo storico in un'area straordinaria ma anche sconosciuta di proprietà sempre comunale di un oliveto a impianto circolare, nell'adiacente collina dominante il quartiere del Girasole. Parimenti si è promosso un intervento di ricongiunzione dei parchi urbani sconnessi siti presso le scuole, ridisegnati anche con percorsi ciclopeditoni per creare un sistema di verde strutturato. Si vuole così intervenire anche nella connessione ecologica per valorizzare quei servizi ecosistemici che la natura fornisce per l'uomo e per la sua salute, invertendo la logica insediativa privatistica di consumo di suolo a vantaggio della qualità urbana. Con la piantumazione di quasi 3.000 alberi e piante lungo tutta l'area interessata, si creano nuovi percorsi per promuovere la mobilità lenta e l'attività fisica, restituendo fruizione e decoro urbano ai margini attualmente abbandonati.

Figura 6. Il ridisegno del parco agricolo storico degli olivi dall'impianto circolare

Il cuore del progetto è la nuova piazza con la quale si vuole rigenerare l'area compresa tra il Centro Commerciale e i poli delle scuole e della chiesa, un luogo di connessione, sostenibile e innovativo, che vuole essere connotato da una forte presenza di naturalità, sostituendo l'attuale lastricato di cemento degradato senza perdere strutturalmente la necessaria funzione di parcheggio. In particolare, domani lo spazio architettonico il ripensamento degli stilemi della tradizione in chiave contemporanea protratto sul tema delle staccionature, paradigma del paesaggio rurale. La sua interpretazione si lega al ridisegno di totem ed installazioni attraverso strutture reciproche frutto di una modellazione generativa. Con tali elementi si è indentificati tutto il sistema di percorsi e i loro accessi garantendo una continuità formale che si basa sulla rigenerazione della sua immagine anche con elementi formali di innovazione.

Figura 7. Il ridisegno degli spazi pubblici attraverso la rigenerazione degli spazi irrisolti.

La ricerca è posta allora come traino dello sviluppo del territorio. Si tratta in realtà solo di un primo passo, che apre a molteplici progettualità integrate, già insite nella proposta progettuale che vede fra l'altro l'integrazione di processi di informatizzazione digitale e la partecipazione piena dei cittadini e dei diversi stakeholders. Rimane comunque al centro dell'interesse il valore dell'alleanza strategica fra innovazione, sostenibilità e governo del territorio, prima dimostrazione del rapporto fra Amministrazioni locali e centri di ricerca per incidere realmente sulla rigenerazione dei nostri territori.

Figura 8. La nuova piazza con la reinterpretazione parametrica dei segni architettonici.



Bibliografia

1. Astengo, G., Documentazione sull'applicazione della 167: Alessandria, Novara, Novate Milanese, Gorgonzola, Trieste, Padova, Rovigo, La Spezia, Savona, Piacenza, Arezzo, Prato, Pistoia, Pisa, Perugia, Taranto. *Urbanistica*, 41 (1964) 9–64.
2. Coppa, M., Giannetti, F., Grossi, G., & Zevi, B., *Piano Regolatore Generale del Comune di Perugia, approvato dal Decreto del Presidente Repubblica del 12/11/1958* (Perugia, 1958).
3. *PRG 1964, Comune di Perugia, Secondo Stralcio di Variante al Piano Regolatore Generale del Comune di Perugia, approvato dal Decreto del Presidente Repubblica del 29/04/1964* (Perugia, 1964).
4. Collesi, R., *Memorie storiche e amministrative del comune di Corciano* (Corciano: Immagine, 1990).
5. *DM 1971, Decreto Ministeriale del 10/03/1971, pubblicato nella Gazzetta Ufficiale 73 del 17/03/1972.*
6. Raspadori, P., Storie di imprese. In S. Sacchi, ed., *Corciano nella Gd. trasformazione da comune Rural. ad area Ind. 1950-1990* (Roma: Ediesse, 2008), pp. 105–145.
7. Pazzaglia, F., Barchi, M. R., Buratti, N., Cherin, M., Pandolfi, L., & Ricci, M., Pleistocene calcareous

- tufa from the Ellera basin (Umbria, central Italy) as a key for an integrated paleoenvironmental and tectonic reconstruction. *Quaternary International*, 292 (2013) 59–70. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2012.11.020>.
8. Petronio, C., Argenti, P., Caloi, L., Esu, D., Girotti, O., & Sardella, R., Updating Villafranchian molluscs and mammal faunas in Umbria and Latium (Central Italy). *Geologia Romana*, 36 (2004) 369–387.
 9. Cherin, M., Systematic, paleoecological and biochronological study of some Quaternary mammal faunas from central Umbria, Università degli Studi di Perugia, 2013.
 10. Cherin, M., Bizzarri, R., Buratti, N., Caponi, T., Grossi, F., Kotsakis, T., Pandolfi, L., Pazzaglia, F., & Barchi, M. R., Multidisciplinary study of a new Quaternary mammal-bearing site from Ellera di Corciano (central Umbria, Italy): preliminary data. *Rendiconti Online della Società Geologica Italiana*, 21 (2012) 1075-1077.
 11. Bruschetti, P. & Trombetta, A., eds., *Antiquitates. Testimonianze dal territorio di Corciano* (Perugia: Effe Fabbri, 2002).
 12. Bruschetti, P., *Corciano. Testimonianze archeologiche* (Perugia: Quattroemme, 2003).
 13. Bruschetti, P. & Trombetta, A., eds., *Corciano Antiquarium: guida all'esposizione* (Perugia: Effe Fabbri, 2009).
 14. Bruschetti, P., Il territorio di Sa Mariano: archeologia e popolamento. In P. Bruschetti, & A. Trombetta, eds., *I Principes di Castel San Mariano. 1812-2012 due secoli dopo la scoperta dei bronzi etruschi* (Perugia: Effe Fabbri, 2013), pp. 15–19.
 15. Hockmann, U., *Die Bronzen aus dem Furstengrab von Castel San Mariano bei Perugia* (München: Beck, 1982).
 16. Emiliozzi, A., *Carri da guerra e principi etruschi : catalogo della Mostra : Viterbo, Palazzo dei Papi, 24 maggio 1997-31 gennaio 1998* ("L'Erma" di Bretschneider, 1997).
 17. Cipollone, M., ed., *I carri etruschi di Castel San Mariano* (Perugia, 2002).
 18. Bruschetti, P. & Trombetta, A., eds., *I Principes di Castel San Mariano: 1812-2012: due secoli dopo la scoperta dei bronzi etruschi* (Perugia: Effe Fabbri, 2013).
 19. Martinori, E., *La via Cassia e le sue deviazioni* (Roma: Sansaini, 1930).
 20. Frederiksen, M. W. & Perkins, J. B. W., The ancient road systems of the central and northern ager faliscus. (notes on southern etruscia, 2). *Papers of the British School at Rome*, 25 (1957) 67–203. <https://doi.org/10.1017/S0068246200007017>.
 21. Coarelli, F., Perugia e la via Amerina 101. In G. Buonamente, ed., *Augusta Perusia. Stud. Stor. e Archeol. sull'epoca del bellum Perus.* (Perugia: Editrice Pliniana, 2012), pp. 101–105.
 22. Banti, L., Contributo alla storia ed alla topografia del territorio perugino. *Studi Etruschi*, X (1936) 123–127.
 23. Paoletti, A., Perugia. Delimitazione del territorio archeologic. *BDSPU*, XXX (1932) 119–141.
 24. Trombetta, A., Le vie di comunicazione. In P. Bruschetti, & A. Trombetta, eds., *Antiq. Testimonianze dal Territ. di Corciano, P. Bruschetti* (Perugia: Effe Fabbri, 2002), pp. 99–104.
 25. Caponi, T., La via Amerina nel tratto Perugia Chiusi, Sapienza Università di Roma, 2014.
 26. Caponi, T., Terreni apparentemente centuriati nella pianura di Monte Melino: un caso di studio.

Thiasos. Rivista di Archeologia e architettura antica, 3 (2014).

27. Caponi, T., The ancient Amerina route in the territory near Perugia: early road system and centuriation. *Abstr. poster, Sess. Archaeomorphology as Landsc. Archaeol. new approaches Perspect. Poster Landsc. Archaeol. Conf.* (Roma, 2014).
28. Grohmann, A., *Perugia. Le città nella storia d'Italia* (Roma-Bari: Laterza, 1981).
29. Menestò, E., ed., *Il Corridoio bizantino e la via Amerina in Umbria nell'alto Medioevo* (Spoleto: Centro italiano di studi sull'alto Medioevo, 1999).
30. Melelli, A. & Fatichenti, F., Evoluzione e condizioni attuali dell'ambiente naturale e antropogeografico del "corridoio Bizantino" (settore umbro). In E. Menestò, ed., *Corridoio Biz. e la via Amerina Umbria nell'alto Medioev.* (Spoleto: Centro italiano di studi sull'alto Medioevo, 1999), pp. 315–366.
31. Riganelli, G., *Vicende insediative e assetto del territorio nell'età di mezzo : una ricerca sull'attuale Comune di Corciano* (Perugia: Effe Fabbri, 1997).
32. Roncalli di Montorio, F., Nicolini, U., & Nucciarelli, F. I., eds., *Perugia e le sue torri viste da un filologo. Mura e torri di Perugia* (Roma: Istituto Italiano dei Castelli, 1989), pp. 79–153.
33. Riganelli, G., *L'economia rurale nel Medioevo. Un'indagine sulle comunità dell'attuale territorio di Corciano* (Perugia: Effe Fabbri, 1999).
34. Belforti, G. & Mariotti, A., *Memorie storiche de' castelli e ville del territorio di Perugia, Porta Sant'Angelo (sec. XVIII)* (Perugia: CM295 in Archivio Storico del Monastero di San Pietro di Perugia (ASSP), 1780).
35. Riganelli, G., Una comunità rurale nell'età di mezzo. In F. Giordano, ed., *San Marian. Fram. di Stor.* (Perugia: Futura, 2003), pp. 57–75.
36. Covino, R., La grande trasformazione di un comune rurale: il caso di Corciano. In S. Sacchi, ed., *Corciano nella Gd. trasformazione da comune Rural. ad area Ind. 1950-1990* (Roma: Ediesse, 2008), pp. 15–39.
37. Bianchi, A., ed., *Tenuta del Cardinale. La storia, l'archivio, la cartografia* (Perugia: Soprintendenza archivistica per l'Umbria, 2012).
38. Mancini, F. F., ed., *Pieve del vescovo: una residenza fortificata nel territorio di Perugia* (Perugia: Edilprom, 2003).
39. Ginetti, N., Nuovo riconoscimento della Presidenza del Consiglio dei Ministri: Corciano-destinazione turistica europea d'eccellenza, comunicato stampa del 10 luglio 2010. (n.d.). [www.comune.corciano.pg.it/\[2014\]](http://www.comune.corciano.pg.it/[2014]).
40. Giordano, F., ed., Il "territorio" di San Mariano in età antica. *San Marian. Fram. di Stor.* (Perugia: Futura, 2003), pp. 29–55.
41. Barro, M. & Levi, G., Corciano a confronto: 10 anni di trasformazione economico-sociale. Rapporto di ricerca. 24 giugno 2013. (n.d.). [www.comune.corciano.pg.it/\[2014\]](http://www.comune.corciano.pg.it/[2014]).
42. Sacchi, S., Imprese e sviluppo locale in un comune satellite del capoluogo regionale: Corciano 1951-2001. In S. Sacchi, ed., *Corciano nella Gd. trasformazione da comune Rural. ad area Ind. 1950-1990* (Roma: Ediesse, 2008), pp. 41–55.
43. Barbieri, G., Modernizzazione economica e trasformazione sociale: alcuni elementi di analisi. In S.

- Sacchi,ed., *Corciano nella Gd. trasformazione da comune Rural. ad area Ind. 1950-1990* (Roma: Ediesse, 2008), pp. 52–72.
44. Storelli, M., Dall'agricoltura all'industria: gli assetti territoriali. In S. Sacchi,ed., *Corciano nella Gd. trasformazione da comune Rural. ad area Ind. 1950-1990* (Roma: Ediesse, 2008), pp. 73–103.
 45. Bianconi, F., *Tracciati della modernità : l'evoluzione dell'Umbria attraverso un secolo di immagini* (Foligno: Viaindustriae, 2011).
 46. Filippucci, M., Dalla forma urbana all'immagine della città. Percezione e figurazione all'origine dello spazio costruito, Sapienza Università di Roma, **2012**.
 47. Ranieri di Sorbello, U., *Perugia della bell'epoca. 1859-1915* (Perugia: Volumnia, 1970).
 48. Cioci, A., *Due ferrovie, una storia: Terontola-Foligno, Ellera-Tavernelle* (Bastia Umbra: Kronion, 1986).
 49. *DPR 1965, Decreto del Presidente della Repubblica 12/04/1965, n. 675, in materia di "Soppressione della linea ferroviaria Ellera Corciano-Tavernelle Val Nestore."*
 50. Barattucci, C., *Zoning/mixité : alle radici dell'urbanistica italiana e francese, 1870-1945* (Officina, 2013).
 51. Crispolti, C., *Perugia augusta descritta da Cesare Crispolti perugino...appresso gli Eredi di Pietro Tomassi, & Sebastiano Zecchini* (Perugia, 1648).
 52. Boila, P., Geologia del territorio di San Mariano. In F. Giordano,ed., *San Marian. Fram. di Stor.* (Perugia: Futura, 2003), pp. 13–27.
 53. Cruciani, V., Il Castello di Sa Mariano dopo la ricostruzione trecentesca. In F. Giordano,ed., *San Marian. Fram. di Stor.* (Perugia: Futura, 2003), pp. 109–121.
 54. Brozzi, M. L. & Fiandrini, M., Le strutture religiose di Sa Mariano tra medioevo e età moderna. In F. Giordano,ed., *San Marian. Fram. di Stor.* (Perugia: Futura, 2003), pp. 85–98.
 55. *PRG 2003, Comune di Corciano, Piano Regolatore Generale del Comune di Corciano, approvato con delibera del Consiglio Comunale n. 183 del 28 Ottobre 2003, pubblicata sul Bollettino Ufficiale della Regione Umbria parte terza n. 50 del 9 dicembre 2003.*
 56. *DRG 2005, Deliberazione della Giunta Regionale n. 139 del 04/02/2005, Linee di indirizzo per la predisposizione dei Piani di gestione dei siti Natura 2000".*
 57. *DRG 2010, Deliberazione della Giunta Regionale n.161 del 08.02.2010, Piani di Gestione dei siti Natura 2000. Adozione delle proposte di piano e avvio della fase di partecipazione.*
 58. *LIFE 2012, Proposta LIFE12 ENV/IT/001112. ECO-NatA LIFE PARK _ the green for all as strategy for reconnecting urban places in Corciano (PG). Comune di Corciano (beneficiario coordinatore), Regione Umbria, Dipartimento di Scienze Agrarie e Ambientali. Resp.*
 59. *LIFE 2013, Proposta LIFE12 ENV/IT/001112. ECO-NatA LIFE PARK _ the green for all as strategy for reconnecting urban places in Corciano (PG). Comune di Corciano (beneficiario coordinatore), Regione Umbria, Dipartimento di Scienze Agrarie e Ambientali. Resp.*

Didascalie

1. Il comparto rurale fra San Mariano e Solomeo.
2. L'evoluzione del territorio nel tempo.

3. Interpretazione delle logiche insediative fra Solomeo e San Mariano.
4. Master Plan degli interventi proposti.
5. Analisi del territorio nei suoi elementi strutturali.
6. Il ridisegno del parco agricolo storico degli olivi dall'impianto circolare
7. Il ridisegno degli spazi pubblici attraverso la rigenerazione degli spazi irrisolti.
8. La nuova piazza con la reinterpretazione parametrica dei segni architettonici.

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

DTM to NURBS-A parametric approach to landscape modeling

Domenico D'Uva ^{1,*}, Federico Eugeni ²,

¹ Politecnico di Milano, DASTU Milano, Italy domenico.duva@polimi.it

² Università degli Studi dell'Aquila L'Aquila, Italy federico.eugeni@graduate.univaq.it

* Author to whom correspondence should be addressed. E-Mail: domenico.duva@polimi.it

Abstract: The aim of this research work is the automated generation of a three-dimensional Nurbs model from a series of data on a territorial scale. The difficulty of working with this type of procedure is the sectorialisation of technical skills among the technicians who deal with design at the architectural scale and those who works at territorial scale. The undertaken methodology is to establish a workflow that can export data from a GIS tool and import it into a three-dimensional modeler. To do this you need an intermediate tool, a parametric software. The explained procedure aims to have maximum freedom of processing of model geometries; therefore, the geometry has been based on Nurbs mathematical models. The case study where the methodology of this research has been applied is the territory of Ortona, Italy, the Adriatic coast. Starting from the cartographic data of the Abruzzo Region, the three-dimensional model has been realized as in the forecast. This working methodology ensures efficient results with a low amount of human iteration to generate the final model. Some of the limitations of the procedure have been explained in detail, mainly due to the structure of the used components .

Keywords: Parametric; Modeling; GIS; Nurbs;

1. Introduction

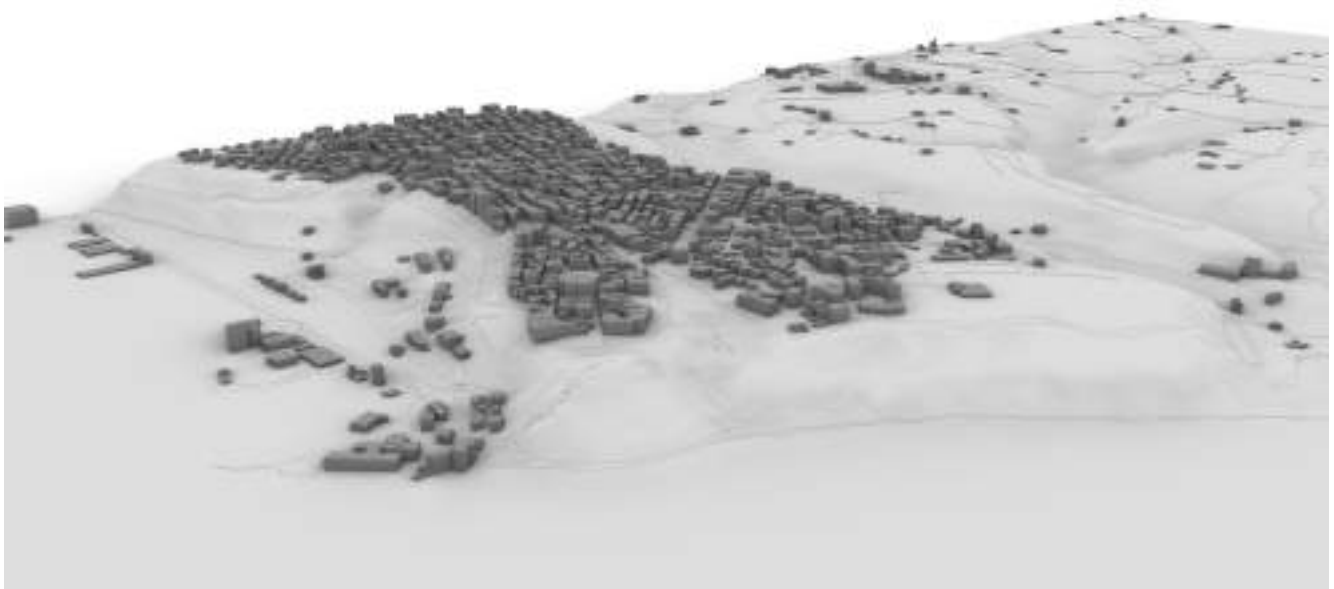
The of data processing explained in this work aims to facilitate the manipulation and analysis of specific areas, starting from territorial cartographic data to get a three-dimensional model. The work has been developed within the Department of Architecture and Urban Studies of Politecnico di Milano, in collaboration with the Department of Civil, Building, Environmental Engineering and Architecture of Università degli Studi di L'Aquila.

The scientific literature regarding the undertaken work is not yet consolidated; it illustrated methodologies, even if apparently similar to the one under discussion, presented substantial differences in result analysis. In particular, (Zhong, D. et al, 2008) focuses on the use of DTMs for the digital reconstruction of parts of the territory in order to perform hydroelectric engineering analysis. The methodology presented by the authors, in that case, reasons on a construction of a three-dimensional mesh model, starting from a DTM, using algorithms that exploit the Delunay triangulation. The contour lines are subsequently extracted at a certain interval and a NURBS surface is interpolated from them. The result suffers, however, from the lack of data excluded from interpolation due to the sampling performed for the extraction of contour lines.

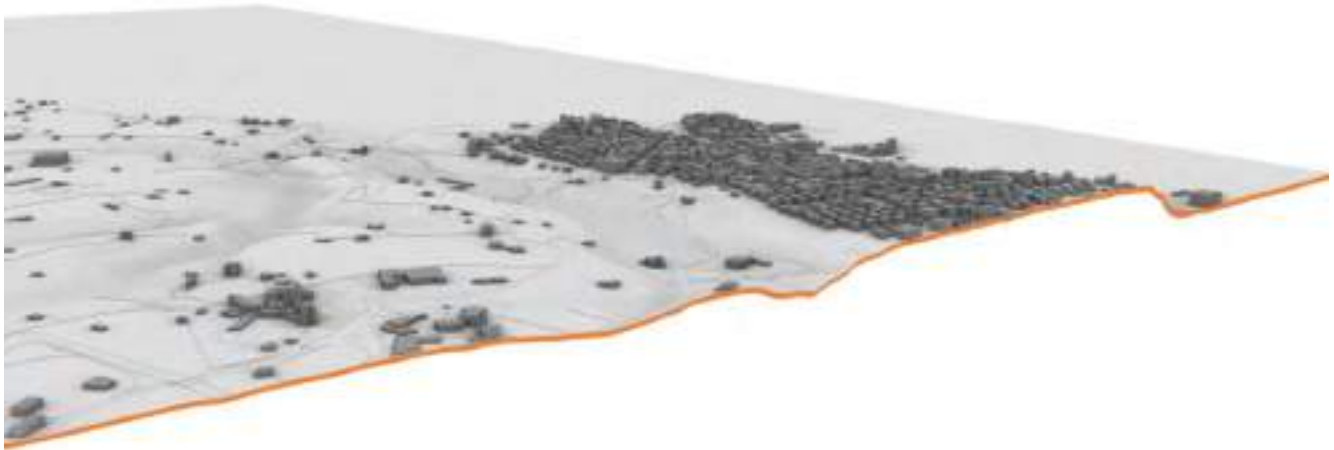
The methodology discussed in this paper makes use of tools belonging to the GIS family and those typical of generative parametric modelling have been used. The working methodology apply the elaboration of a territorial raster data - the Digital Terrain Model (DTM) - which is discretized into a two-dimensional grid of points, whose pitch corresponds to the precision of the DTM itself. Each coordinate of the DTM is associated with an elevation z that transforms the grid into a three-dimensional network of points. The final product of the methodology is a set of three-dimensional Nurbs vectors where different type of geometrical editing can be applied. The methodology described above has been applied on the city of Ortona, which was chosen as the study area.

2. Research

In order to create the parametric 3D model of the case-study area, data were found by selecting them in the Open Data cartographic database of the Abruzzo Region (<http://opendata.regione.abruzzo.it/>). In particular, the data relating to the raster DTM (Digital Terrain Model) were used. DTMs represent the trend of the surface of the soil cleaned of all anthropogenic and vegetational elements. Digital terrain models are used to represent the morphology of the territory; they are structured in grids where each point is determined by its interpolated height. The grid of the DTM used is square and each element measures 10 x 10 meters; this allowed to have sufficiently accurate data as a starting point. The processing of these data required a rather complex procedure; in fact, it was necessary to vectorize the geotiffs, in a GIS environment. Among different tools to transform raster into vectors it was used a GRASS script (r.to.vect) that made possible to translate them into a shapefile consisting of as many points as the number of angles of each element of the square mesh 10x10 from which they are composed. In this way it is possible to obtain a mesh of equidistant points on the plane. To add the information related to the altimetric altitudes above the sea level of each point it was necessary to modify the table of attributes of the shapefile obtained using another script in QGIS "z(start_point(\$geometry))": thanks to this tool you can enrich the information of the shapefile by creating a column in the attributes table that expresses the position z of each point by extracting the information from the so-called derived data. The other databases used were those of the D.B.T.R. (Regional Territorial Database) in 1:5000 scale, containing informations and geometries about: geodesy; technological networks; administrative limits; areas of relevance, hydrography, orography; vegetation. Those data are georeferenced with the reference system UTM-WGS84, aligned with the DTM.

Figure 1. NURBS model obtained from DTM raster.

The vectorial data have been imported into QGIS and suitably cut in order to frame the case-study area. In this way, all the initial datasets can be processed. To manage this amount of data in three dimensions, the use of Grasshopper, a Rhinoceros plugin designed for a visual scripting language, was paramount. It was used a Grasshopper plugin to manage the shapefiles, called @it, which provides the user with a set of tools that makes possible to generate geometries and features in Grasshopper starting from shapefiles. The geo-localized data contained in them are imported into Grasshopper and displayed in Rhinoceros as ordered points of a list. For the realization of the three-dimensional model of the territory, the data representing the altimetric heights of each point were extracted from the dataset. With the "move" component, it is possible to set an instruction within the algorithm that moves each point at once, in this case in the Z direction, and places it at its real height, previously associated in QGIS to each point. In this way, the procedure gets as an output, a cloud of georeferenced points in elevation that faithfully represents the portion of territory. For this purpose, it has been chosen the mathematical model commonly known as NURBS (Catmull, Clark, 1978). This procedure is able to generate a surface passing through each point of the three dimensional grid; this decision was due to the inner strength of a Nurbs modeler as Rhino, which base his strength and operational efficiency on the generation and manipulation of entities of mathematical type. The amount of information required for the NURBS representation of a geometric element is far less than the amount of information required to represent the same geometry by mesh approximations (L. Piegl, 1991). Furthermore, mesh approximation is made by polygonal shapes, which are not compatible with natural forms. The representation of landscape is more coherent with organic forms, mainly made of curved shapes. One of the examples of the flexibility of NURBS architecture is the possibility to extract curved contour lines from a landscape; while applying the same transformation to a mesh surface, the result will be polygonal.

Figure 2. Section of the NURBS model perpendicular to waterfront

It was chosen the use of component "Surface From Points", in Grasshopper, which allows to obtain a desirable result, although some input data are missing to complete the operation. The software requires, in fact, the value "u", as a coordinate of the relative cartesian system where surface points are located. To calculate it, a chain of components has been used, the operation of which is described below. In order to calculate "u" it is necessary to know the number of elements for each line of the generated grid of points in elevation; the problem is that the points are ordered in a numerical list in which the indexes are increasing (from 0 to n where n is equal to the total number of points). The idea is, therefore, to divide the list of points into sublists so that each of them contains only points with the same x-value and then calculate how many elements are present in each (the sublists will all be of equal length because the mesh of points is inscribed in a rectangle). The coding definition in Grasshopper is as follows: with the component "Deconstruct Point" the x-values of each point in the list are extracted, with the component "Create Set" a list of x-coordinates is generated and then with "Equality" component, the equality between the outputs of the two previous components is tested. In this way it is possible to get a list containing boolean variables (True / False) that describe an exclusion pattern that it is possible to use with the component "Cull Pattern". In this way a list of lists is obtained, each of which contains the same values of x. Since the indexes of each "point" element are the same as their respective x-coordinates, the points themselves will also be organized in the lists accordingly. At this point it is possible to apply a query to the list and get the number of elements contained in each sublist. This value can be used to generate the final surface, through which it is possible to get the NURBS surface. The procedures used for the representation of the other vectorial data (buildings, urban perimeters, railways, roads, sheep tracks, ski resorts) are similar to those described above. Some steps of this procedure have peculiar cues for further elaborations and researches. In particular, in the structuring of the algorithm aimed at displaying the buildings, after importing the points and creating first-degree interpolation lines between them, the problem encountered was obtaining vertical closed extrusions of a value equal to the exact height of the buildings. This request became indispensable because the case-study area was the subject of an energy analysis based on geometric data of individual buildings. In order to solve the first problem, the geometries' centroids were extracted by means of the Grasshopper component "Area" and projected onto the Nurb. Subsequently, the geometries were translated vertically along the vector that connects the centroids to their projections

and then extruded by a value equal to their real height from the data associated with each geometry (contained in the attribute table of the initial shapefile).

3. Issues and future development

There are some issues connected with this procedure, which is worth to examine. The first shrewdness is the check of system coordinate in GIS for the element to be imported into Grasshopper. Built into the Import component there is an universal converter into WGS84 Coordinate Reference Systems (SR), but different experimentations have proved this function to be not completely reliable. Therefore, a correct procedure is the verification that all of the imported element have the same SR. For the purpose of this work the export procedure from the GIS system was accomplished from a single file with a single SR to avoid any ambiguity.

The second issue is a limit of the chosen Grasshopper component, because the generation of the surfaces passing through points works only if these are in a rectangular or square array. If any points are beyond this limit the procedure doesn't work and therefore it is necessary to manually delete these elements. In the specific case of this experimentation, where surface represents portion of a terrain, the easiest solution is mending each Nurbs with the nearby. A future development in this workflow is the definition of a boundary curve, which include all the points that will be imported into the algorithm. Once this curve has been defined, a culling procedure should be activated, so that the outside points will be automatically deleted.

4. Conclusions

With the proposed methodology, the three-dimensional maps and models have been elaborated and they represent only one step which highlights the effectiveness of the procedure. A first simple step forward is the possibility to coordinate the three-dimensional model with a georeferenced texture of the territory, to get a photorealistic model of the landscape whose precision is limited only by the DTM mesh pitch. The explained procedure is provided with a certain degree of automation, because it only needs in input the raster shapefile of DTM to provide the three dimension terrain model. It is an important result because of the barrier which separates architectural and urban/territorial world. The application of this parametric design method to the territory could change its trajectory from a research tool that is difficult for non-experts to understand for software in common use by part of the actors of urban, territorial and regional transformations.

References

1. Woodbury, R. Elements of Parametric Design. Oxon: Routledge, 2010.
2. Burry, M., Scripting Cultures: Architectural Design and Programming, John Wiley & Sons, 2011
3. D'Uva, D. Preface in D. D'Uva. Handbook of Research. Form and Morphogenesis in Modern Architectural Contexts, IGI Global Hershey, PA, USA, 2017
4. Carpo, M. Lemerle F., Perspective, Projections and Design: Technologies of Architectural Representation, Routledge, 2008

5. Catmull, E. & Clark, J. Recursively Generated B-spline Surfaces on Arbitrary Topological Meshes, *Computer Aided Design*, 1978, 10(6), 350–355.
6. Tedeschi, A., AAD _ Algorithms-Aided Design, Le Pensur Publisher, Brienza (Potenza), Italia, 2014
7. Les Pieg, "On NURBS: A Survey", Jan 01, *IEEE Computer Graphics and Applications*, Vol. 11, No. 1, pp. 55 - 71
8. Zhong, D., Liu, J., Li, M., Hao, C., NURBS reconstruction of digital terrain for hydropower engineering based on TIN model, *Progress In Natural Science*, Vol. 18, pp. 1409-1415, 2008

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

NGH exploitation with sequestration of carbon dioxide: economic and financing perspectives

Roberto Fazioli

University of Ferrara - Department of Economics and Management

Author to whom correspondence should be addressed. E-Mail: Roberto.Fazioli@unife.it

Abstract: Policy Makers and Financial Institutions are searching for pragmatic solutions to achieve the objectives that have been set as priorities in the so-called New Green deal. In the face of the great potential deriving from scientific innovation, the issue of the ability to attract investments in an appropriate manner for times, quantities and, also, costs arises. The attraction of investments is crucial. In the case of the NGH exploitation strategy examined here, it is possible to promote this attractiveness if: (1) the prospect of the use of Natural Gas in place of the other fossil sources is widely understood as a coherent solution to the Paris Agreements, i.e. part of the New Green Deal and (2) if it is clarified, in the audience of policy makers, how much solution of the NGH exploitation and the simultaneous sequestration of carbon dioxide in a single process is actually attributable to a primary Sustainable Energy Source. So, the new perspectives for extraction of methane from marine NGH and the simultaneous sequestration of carbon dioxide in a single process could be a very good deal for Private Finance, but policy makers have to consider it as an environmental neutral solution, as a new alternative renewable energy source. NGH exploitation could become part of the New Green Deal, part of financial attractive strategy stemming from well pragmatically based environmental policies.

Keywords: NGH exploitation; sequestration of carbon dioxide; neutrality; sustainability; New Green Deal; financial attractiveness; Green Bonds; Carbon Pricing; Public and Private Investments; Natural Gas.

1. A pragmatic approach toward more sustainability of our quantitative growth: improve methane quota in energy mix.

The search for practical and pragmatic solutions to achieve the objectives that have been set as priorities in the Third National Climate Assessment in Paris is including areas of financial funding innovations, capital investment planning, development of engineering standards, etc.... To sustain

transformations in the energy sector toward a more sustainable energy mix, including the displacement of coal by natural gas along with policy actions at the national, regional, state, and local levels are reducing greenhouse gas emissions. The aim and the Label of such a political and cultural movement “is **“New Green Deal”**. With a surging global population, the world’s energy needs are going to continue to grow. Fossil fuels meet a vast majority of the earth’s energy needs, however, they produce dangerous levels of greenhouse gas (GHG) emissions that are harmful to the environment. Natural gas is widely accepted as one of the cleanest of the fossil fuels.

The awareness of the pragmatic benefit that derives from and will derive from a greater use of natural gas, compared to the current extensive use of coal, is widespread, at least among experts in the sector. Today, more than ever, energy powers human civilization. At the same time, the world needs to mitigate the threat of climate change by reducing greenhouse gas emissions. As populations continue to grow, natural gas can provide a cleaner energy solution for power generation than other energy resources.

Further, Natural gas is a relatively clean burning fossil fuel.

- Gas power market share from 18 to 29%
- Up to 3 to 1 ratio per calorific unity vs. oil (previously 5 to 1 with oil at 100). Gas-to-oil potentially feasible
- Re-coupling. Natural gas and LNG growing consumption as transportation fuels resuming (marginal) competition with oil
- Boosting energy intensive industry
- The petrochemical threat: up to 3 to 1 cost of production differential between European and US produced ethylene.

For example, natural gas fired power plants have significantly lower emissions, giving off between 40 and 60 percent less CO₂ than coal-fired power plants. Natural gas is also a cleaner-burning ally to renewable energy sources, like wind and solar, because natural gas-powered generators can be switched on much more quickly than other power sources when wind and sun are limited.

In addition to utilizing natural gas for power generation, it is important to find other ways to gain value from this abundant resource. Cleaner-burning liquid natural gas (LNG) for transportation is a great example. Natural gas can provide a cleaner source of power for the world’s small but growing fleet of electric vehicles and there is growing momentum and excitement about the potential of LNG in heavy vehicles, such as trucks, ships barges and trains.

The natural gas revolution offers the best, most promising opportunity we have today to make substantial, immediate progress toward a more sustainable global energy supply. With continued innovation and further advancements in technology, I’m confident natural gas will continue to play an increasingly important role in the sustainable global energy mix.

Burning natural gas for energy results in fewer emissions of nearly all types of air pollutants and carbon dioxide (CO₂) than burning coal or petroleum products to produce an equal amount of energy. About 117 pounds of carbon dioxide are produced per million British thermal units (MMBtu) equivalent of natural gas compared with more than 200 pounds of CO₂ per MMBtu of coal and more than 160

pounds per MMBtu of distillate fuel oil. The clean burning properties of natural gas have contributed to increased natural gas use for electricity generation and as a transportation fuel for fleet vehicles in the United States. Climate warming, however, could cause the hydrates to destabilize. Furtherly, the methane, a potent greenhouse gas, would escape unused into the atmosphere and could even accelerate climate change, so it's important to use it instead of loose it.

2. A classical question with up-to-date answer: availability.

The subsequent frequent objection concerns the availability of natural gas to fuel the growing demand for energy on Earth. The Over-Supply connected to the current development of the Unconventional Gas is also perceived as a transitory phenomenon, albeit relevant to the change in the scenario of prices and exchanges of raw materials. Perspectives of large scale NGH exploitation emphasizes Gas Oversupply also for the next decades. Such gas oversupply will not be met, at least in the short period, by a corresponding demand growth, but it is the derivative of the implementation of innovative solutions that descend either from basic research, first, and then applied, allowing for introduction of new technologies, tools, solutions for the increase of Unconventional Gas, in the wake of unconventional counterparts such as shale gas, etc ... Despite decades of extraction and use, the estimated size of the US natural gas resource has steadily risen since the 1990s, largely buoyed by the increased feasibility of extracting gas from unconventional deposits. Unconventional natural gas, which includes shale gas, tight gas, coal bed methane, and methane hydrates, has been more difficult and costly to exploit than conventional deposits, until recently. Methane hydrates are the most abundant unconventional natural gas source and also the most difficult to extract. While there is much uncertainty about the total size of the methane hydrate resource, it is conservatively estimated to be 4,000 times the amount of natural gas consumed in the United States in 2010.

A further important effects is to be stressed: NGH exploitation associated with sequestration of carbon dioxide in a single process is a topic solution and opportunity to increase over time, over M/L time, an oversupply of Natural Gas so to keep low and low its price, opening opportunities to convenient exploitation in a lot of crucial industrial sectors.

It is estimated that there could be more potential fossil fuel contained in the methane hydrates than in the classic coal, oil and natural gas reserves. Depending on the mathematical model employed, present calculations of their abundance range between 100 and 530,000 gigatons of carbon. Values between 1000 and 5000 gigatons are most likely. That is around 100 to 500 times as much carbon as is released into the atmosphere annually by the burning of coal, oil and gas. Their possible future excavation would presumably only produce a portion of this as actual usable fuel, because many deposits are inaccessible, or the production would be too expensive or require too much effort. Even so, India, Japan, Korea and other countries are presently engaged in the development of mining techniques in order to be able to use methane hydrates as a source of energy in the futur.

Huge amounts of methane are stored around the world in the sea floor in the form of solid methane hydrates. These hydrates represent a large energy reserve for humanity at lower and lower price, because, also over M/L time, it generates an oversupply of Natural Gas so to keep low and low its price, opening opportunities to convenient exploitation in a lot of crucial industrial sectors.

Low natural gas prices in the 1990s and early 2000s stimulated the rapid construction of gas-fired power plants. In 2003, natural gas passed coal as the energy source with the largest installed electricity generation capacity in the United States.

Natural gas-fired plants are currently among the cheapest power plants to construct. Historically, their operating costs were generally higher than those of coal-fired power plants because the fuel was more expensive.

Natural gas-fired plants have greater operational flexibility than coal plants because they can be fired up and turned down rapidly. Because of this, many natural gas plants were originally used to provide peaking capacity at times when electricity demand was especially high, such as the summer months when air conditioning is widely used. During much of the year, these natural gas “peaker” plants were idle, while coal-fired power plants typically provided base load power. However, since 2008, natural gas prices in the US have fallen significantly, and natural gas is now increasingly used as a base and intermediate load power source in many places.

A 2011 MIT study calculated that increased utilization of existing natural gas power plants to displace coal-fired power could reduce the electric sector's carbon emissions by 22 percent in the near term. Natural gas' contribution to electricity generation is growing rapidly: from only 17 percent in 2001 to 30 percent in 2012.

3. Environmental friendly innovations in NGH exploitation

It's all folks? No. A deeper innovation could be introduced in Energy System as a whole. Innovation able to face sustainability problem, global warming challenge through a sort of **environmental neutrality**. Indeed, if environmental issues may become a limiting factor also for Unconventional Gas expansion, on the contrary, NGH exploitation associated with sequestration of carbon dioxide in a single process could become a consistent part of the so-called New Green Deal, both for quantitative expected volumes and for its intrinsic ability to determine an environmentally neutral primary energy extraction solution. Indeed, could be possible to exploit the methane contained within the crystalline structure replacing it by carbon dioxide (possibly sequestered by industrial processes). The replacement is thermodynamically favorable. This process, known as CH₄CO₂ replacement, creates a unique opportunity to recover an energy resource, CH₄, while entrapping a greenhouse gas, CO₂. Hydrate reservoirs can hence function as both CH₄ sources and CO₂ storage sites, enhancing the idea of a carbon neutral fuel source. So, the extraction of methane from marine NGH and the simultaneous sequestration of carbon dioxide in a single process is neutral in terms of climate-changing emissions and therefore **equivalent to renewable energy sources**.

Just its adaptation as a chance in emission trading systems is actually an economic revolution: a chance to improve and extend efficiency in such a Market, both for improvements in natural gas supply and recovery, and for compensable technical opportunities to obtain natural gas recovery and a simultaneous massive carbon dioxide (CO₂) sequestration.

It's to be stressed, again, that NGH exploitation associated with sequestration of carbon dioxide in a single process could become a further opportunity to increase over time actual oversupply of Natural Gas so to keep low and low its price also in the next future, opening opportunities to convenient

exploitation in a lot of crucial industrial sectors: as an ingredient used to make fertilizer, antifreeze, plastics, pharmaceuticals and fabrics. It is also used to manufacture a wide range of chemicals such as ammonia, methanol, butane, ethane, propane, and acetic acid. Many manufacturing processes require heat to melt, dry, bake, or glaze a product, to generate electricity.

The electric power sector uses natural gas to generate electricity. In 2018, the electric power sector accounted for about 35% of total U.S. natural gas consumption, and natural gas was the source of about 29% of the U.S. electric power sector's primary energy consumption. Most of the electricity produced by the electric power sector is sold to and used by the other U.S. consuming sectors, and that electricity use is included in each sector's total energy consumption. The other consuming sectors also use natural gas to generate electricity, and they use nearly all of this electricity themselves.

The industrial sector uses natural gas as a fuel for process heating, in combined heat and power systems, and as a raw material (feedstock) to produce chemicals, fertilizer, and hydrogen. In 2018, the industrial sector accounted for about 33% of total U.S. natural gas consumption, and natural gas was the source of about 32% of the U.S. industrial sector's total energy consumption.

The fastest growing use of natural gas today is for the generation of electric power. Natural gas power plants usually generate electricity in gas turbines (which are derived from jet engines), directly using the hot exhaust gases of fuel combustion.

Single-cycle gas turbines generally convert the heat energy from combustion into electricity at efficiencies of 35 to 40 percent. Higher efficiencies of 50 percent or more are possible in natural gas "combined-cycle" (NGCC) plants. NGCC plants first use the combustion gases to drive a gas turbine, after which the hot exhaust from the gas turbine is used to boil water into steam and drive a steam turbine.

4. Global energy investment and growing sustainability concerns

Finally, in the face of the great potential deriving from scientific innovation, the issue of the ability to attract investments in an appropriate manner for times, quantities and, also, costs arises. In fact, when the risk and uncertainty of an investment perspective are perceived as not to attract private finance at all, or to be able to attract it only in the face of high IRR (Internal rate of Return), then the only viable financial means becomes that of Institutional Funding (public, in large part to a large extent). The attraction of investments therefore means promoting and making them understand their economic sustainability and the "keeping" of the underlying business line. In the case of the NGH exploitation strategy examined here, it is possible to promote this attractiveness if: (1) the prospect of the use of Natural Gas in place of the other fossil sources is widely understood as a coherent solution to the Paris Agreements, i.e. part of the New Green Deal and (2) if it is clarified, in the audience of policy makers, how much solution of the NGH exploitation and the simultaneous sequestration of carbon dioxide in a single process is actually attributable to a primary Sustainable Energy Source.

So, the new perspectives for extraction of methane from marine NGH and the simultaneous sequestration of carbon dioxide in a single process could be a very good deal for Private Finance, but policy makers have to consider it as an environmental neutral solution, as a new alternative renewable energy source. This is "the challenge".

To be clear, it is always possible to claim for Public Finance. It is, indeed, a coherent ask for a fully public financing. But Public Finance is more or less too stressed all over the world. So, faced with climate change, countries have to use both carbon pricing and green bonds to finance their transition to low-carbon economies. Carbon pricing, in the form of carbon taxes or emissions trading schemes, has been used since the 1990s, but poor results and very little efficacy make more complex financial action necessary.

Green bonds (or climate bonds) represent a more recent development in the policy toolkit for financing climate change mitigation, adaptation or conservation of natural capital. First created by the European Investment Bank and the World Bank together with the Swedish SEB in 2007/2008, green bonds are today issued by government agencies, multilateral institutions, and private businesses. Despite their exponential uptake since 2011-12, both instruments are still far too small for containing climate change: less than 5 percent of emissions covered under explicit carbon pricing initiatives is currently priced at a level that would be consistent with the Paris Agreement; and the financing needs for the low-carbon climate-resilient transitions are estimated in trillions per year rather than the cumulative 500 billion issued over the last decade. We have, therefore, to reviews the roles of both instruments, their optimal combination in scaling up mitigation and adaptation, using both the Gas Perspective as an actual pragmatic solution just existing and combining it with fiscal incentives for private M/L Term financial funds, more and more searching for affordable allocation of huge amount of cash, stemming also from decades of Monetary Quantitative Easing.

We have, also to adjust the fundamental purpose of carbon pricing policies with a more pragmatic aim: to implement a consistent solution both for the energy intensive economic growth and its quick time di alternative solution environmental sustainable. Indeed, Both Green Bond and Carbon Pricing could become insufficient, even if are able to make consumers and producers of polluting goods taking into account the costs imposed by this pollution on society as a whole. Carbon pricing policies, such as carbon taxes or emissions trading systems (ETS), can also be used in addition to green bonds to achieve both greater environmental effectiveness and lower overall cost of mitigation.

Otherwise? otherwise we must consider the fear of investors in the natural gas sector, due to the low prices induced by the Methane OverSupply, also and above all caused by the introduction of the Unconventionals. Indeed, infrastructure investments in the gas sector have experienced a slight decline in recent years. Global energy investment in Gas sector stabilised after ending three consecutive years of decline, as capital spending on oil, gas and coal supply bounced back while investment stalled for energy efficiency and renewables, according to the International Energy Agency's latest annual review. The findings of the World Energy Investment 2019 report's signal a growing mismatch between current trends and the paths to meeting the Paris Agreement and other sustainable development goals.

Global energy investment totalled more than USD 1.8 trillion in 2018, a level similar to 2017. For the third year in a row, the power sector attracted more investment than the oil and gas industry. Today, there are few signs of the substantial reallocation of capital towards energy efficiency and cleaner supply sources that is needed to bring investments in line with the Paris Agreement and other sustainable development goals.

“Energy investments now face unprecedented uncertainties, with shifts in markets, policies and technologies,” said Dr Fatih Birol, the IEA’s Executive Director. “But the bottom line is that the world is not investing enough in traditional elements of supply to maintain today’s consumption patterns, nor is it investing enough in cleaner energy technologies to change course. Whichever way you look, we are storing up risks for the future.”

The world is witnessing a shift in investments towards energy supply projects that have shorter lead times. In power generation and the upstream oil and gas sector, the industry is bringing capacity to market more than 20% faster than at the beginning of the decade. This reflects industry and investors seeking to better manage risks in a changing energy system, and also improved project management and lower costs for shorter-cycle assets such as solar PV, onshore wind and US shale.

Even though decisions to invest in coal-fired power plants declined to their lowest level this century and retirements rose, the global coal power fleet continued to expand, particularly in developing Asian countries.

The continuing investments in coal plants, which have a long lifecycle, appear to be aimed at filling a growing gap between soaring demand for power and a levelling off of expected generation from low-carbon investments (renewables and nuclear).

Without carbon capture technology or incentives for earlier retirements, coal power and the high CO₂ emissions it produces would remain part of the global energy system for many years to come. At the same time, to meet sustainability goals, investment in energy efficiency would need to accelerate while spending on renewable power doubles by 2030.

Among major countries and regions, India had the second largest jump in energy investment in 2018 after the United States. However, the poorest regions of the world, such as sub-Saharan Africa, face persistent financing risks. They only received around 15% of investment in 2018 even though they account for 40% of the global population. Far more capital needs to flow to the least developed countries in order to meet sustainable development goals.

Current investment trends show the need for bolder decisions required to make the energy system more sustainable. Government leadership is critical to reduce risks for investors in the emerging sectors that urgently need more capital to get the world on the right track

Shale remains dynamic, but the investment focus is shifting to conventional assets. The signs in 2019 are that the balance of spending is starting to shift again. In our assessment, the fastest growth in upstream investment this year is set to be in conventional projects, rather than in shale. This also means that some upstream markets that have been in the shadow of the United States in recent years are starting to move back into the limelight.

The reaction of the large, conventional operators to lower prices since 2014 has had four main components:

- Maximise revenue from existing operations; the share of brownfield spending has risen, up to 67% of the total in 2018 from less than 60% in 2016.
- Cut costs wherever possible.
- A greater focus on smaller assets that can be brought to market more quickly, notably shale.

- Defer spending on more complex new projects until they are redesigned and simplified to be competitive at lower prices.

These changes were reflected in the composition of upstream spending. Conventional oil and gas projects remain the predominant channel for investment, but their two-thirds share of the total in 2018 was a historical low. Shale assets have rapidly increased their weight in global upstream investment this decade, reaching 26% of the total in 2018. For 2019, we observed a marginal decline in this share, to 24%, as the reduction of investment anticipated by shale pure operators is only partially compensated by rising spending in shale basins announced by some of the majors.

Energy investment has a strong link with country-level financial conditions. Deep availability of capital from private institutions, liquid capital markets, and access to domestic and foreign sources, complemented by limited public finance, are hallmarks of a supportive enabling environment. In 2018, one-third of energy investment was concentrated in areas with both well-developed financial systems and good access to foreign capital (higher-level). This category includes markets such as the United States, a number of European countries, and Australia, where private credit, equity markets, and foreign sources of capital all play a relatively strong role in the economy.

We must therefore strengthen the attractiveness of investments in the sectors of technological innovation applied to sectors, such as those of the NGH exploitation, which can allow a rapid and effective implementation of solutions capable of re-proposing environmental neutrality and, therefore, the sustainability of in any case, a supply chain of activities necessary to feed the economic growth processes of the world economies. So, NGH exploitation could become part of the New Green Deal, part of financial attractive strategy stemming from well pragmatically based environmental policies.

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Geological material for synthetic methane hydrate experiments: comments and suggestion

Giorgio Minelli ^{1,*}, Massimiliano Barchi¹, Alba Zappone²

1 Dipartimento di Fisica e Geologia dell'Università di Perugia, Via Alessandro Pascoli, s.n.c.
06123 Perugia PG, Italia

2 ETH, Zurich, Sonneggstrasse 3, 8092 Zürich, Switzerland

* Author to whom correspondence should be addressed. E-Mail: giorgio.minelli@unipg.it

Abstract: Natural gas hydrate is ice-like mixture of gas (mostly methane) and water that is widely found in sediments along the world's continental margins and within and beneath permafrost and glaciers in a near-surface depth interval where the pressure is sufficiently high and temperature sufficiently low for gas hydrate to be stable. The methane contained within the crystalline structure could be potentially replaced with carbon dioxide possibly sequestered by industrial processes; the replacement is thermodynamically favorable, even though the process requires technological solution to be developed and optimized. Such a process would produce a carbon fuel neutral in terms of climate-changing emissions and therefore equivalent to renewable energy sources. Main objectives of this first phase of work were: i) analysis of core samples and measurements provided by OGS; and ii) individuation/proposition of the materials to use in the synthetic process, in order to properly develop laboratory experiment.

Keywords: Methane hydrate; CO₂; petrophysics, geomechanics

1. Introduction

The project “Geological characterization of synthetic of Methane recovery and carbon dioxide sequestration in methane hydrate reservoirs” (Prin 2017 has three relevant investigation objectives:

- i) Develop a device reproducing the simultaneous gaseous methane recovery and CO₂ injection into the sediments.
- ii) Quantitatively analyse the possibility for CO₂ to substitute the Methane Hydrate (MH), in order to achieve a significant Carbon sequestration;

- iii) Validate the possibility of applying this procedure for increasing the production of the MH for commercial use.

All these targets need a knowledge of the MH mechanical behavior and of the expected changes in MH mechanical behavior during the CO₂ injection and during the extraction processes.

In order to properly characterize the mechanical behavior of both natural and artificially produced samples of MH, in a first six months of project was plan to analyze available rock samples data collected by Istituto Nazionale di Oceanografia e Geofisica Sperimentale (OGS) in Antarctic Sea [1]. In the same period was to decide for a material well representing the present-day host rocks containing MH in order to run experiments. In the second year of project was plan to run laboratory test on

- a) Artificial samples of MH with no interaction with CO₂;
- b) Artificial samples of MH with different amount of CO₂ flux at different flux rate.

For both kinds of samples, the parameters to be measured are:

- 1) Permeability, porosity, density;
- 2) P-wave and S-wave velocity (V_p , V_s);
- 3) Stress-strain measurements test to know the behaviour and the deformation mechanism of MH at different boundary conditions.

All the lab tests will be performed at low temperature, ranging from + 5°C to -10°C, and at confining pressure ranging from 10 to 100 bar.

The main actions developed in the first six month of the project are:

- 1) Analyze the available samples and data from OGS in order to get useful constraints to run the lab experiments.
- 2) Characterize from the petrophysics and geotechnical point of view the rocks sampled by OGS in Antarctic region in order to get constraints for selecting the material to be used in lab experiments.
- 3) Select the proper material to develop experiments.
- 4) Plan the execution of the geotechnical test on synthetic hydrate samples.

1) Analysis of the available data and cores from OGS

1.1) Core sampling

The cores considered in this study were sampled in the frame of project run by OGS in 2003-2004 [1] and are presently stored in a cold room (-4°C) of the National Antarctic Museum in Trieste. The sampled intervals are detailed in table 1.

Table 1: samples from Antarctic cores

Core	Sample number	Top depth (cm)	Bottom depth (cm)
GC02 -part I	1	31,1	38,2
GC02 -part I	2	95	99,6
GC02 - part I	3	110,8	117,8
GC02 - part II	4	9,2	15,6
GC02 - part II	5	87,1	91,7
GC02 - part III	6	8,9	12,2
GC02 - part III	7	66,1	70,9
GC01	8	10,8	17,3
GC01	9	41,5	47,4
GC01	10	80,2	86,3

1.2) Core description:

The cores were cut in two halves along the axial direction and were stored in sample boxes, about 1 m in length. In the sample box, only one half is present (e.g. Fig. 1). As we can see in Figs. 1 to 4, the same cores have been sampled in the past to run several analyses (gas content and composition, micropaleontology, sedimentology, etc) and the absent fragments were substituted with polystyrene fragments. The total original length of the core GC01 was about 1 m (Fig.1); the core GC02 was about 3 m in total, divided in 3 pieces (part I, II, III, Figs, 2, 3 and 4, respectively). In Figs. 1 to 4, the sample location is also shown. As reported by [2], the cores are mainly consolidated clay with only few levels of very low grain size sand.

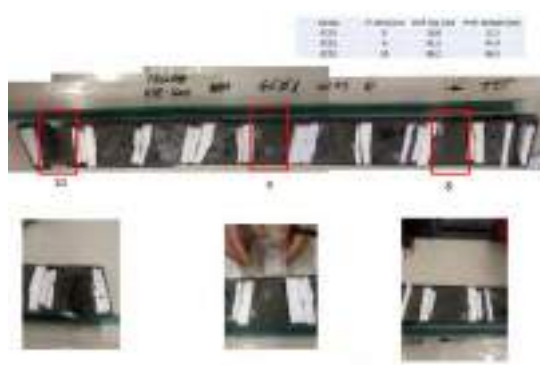
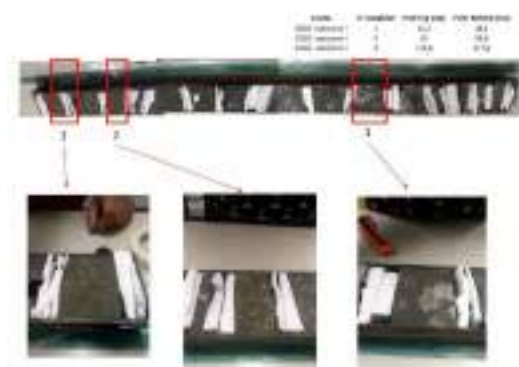
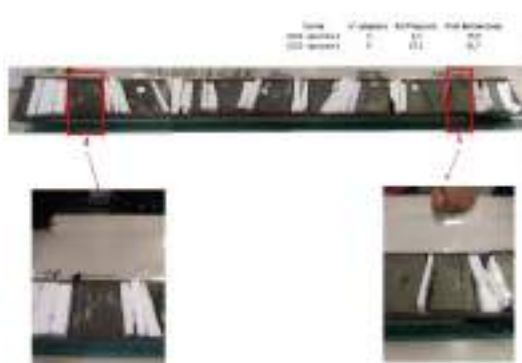
Figure 1: samples from core GC01**Figure 2:** samples from core GC02_part I

Figure 3: samples from core GC02_part II**Figure 4:** samples from core GC02_part III

2) OGS measurements

2.1) OGS V_p and density measurements

According to OGS reports, before cutting the cores, they were analysed by using CAT scan analysis (Computer Aided Tomography) and with a Multi Sensor Core Logger (MSCL). In Figs. 5 to 8, the density (blue density from CAT scan and black MSCL) and the measured compressional velocity (V_p) are reported.

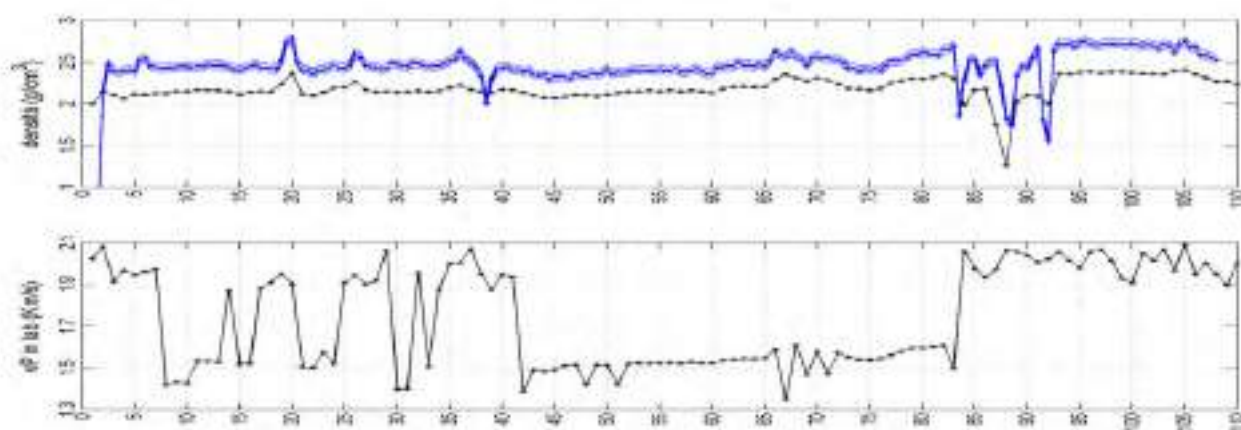
Figure 5. GC01 density and V_p measurement from MSCL, in blue is density measurements from CAT scan

Figure 6. GC02_part I: density and Vp measurement from MSCL, in blue is density measurements from CAT scan

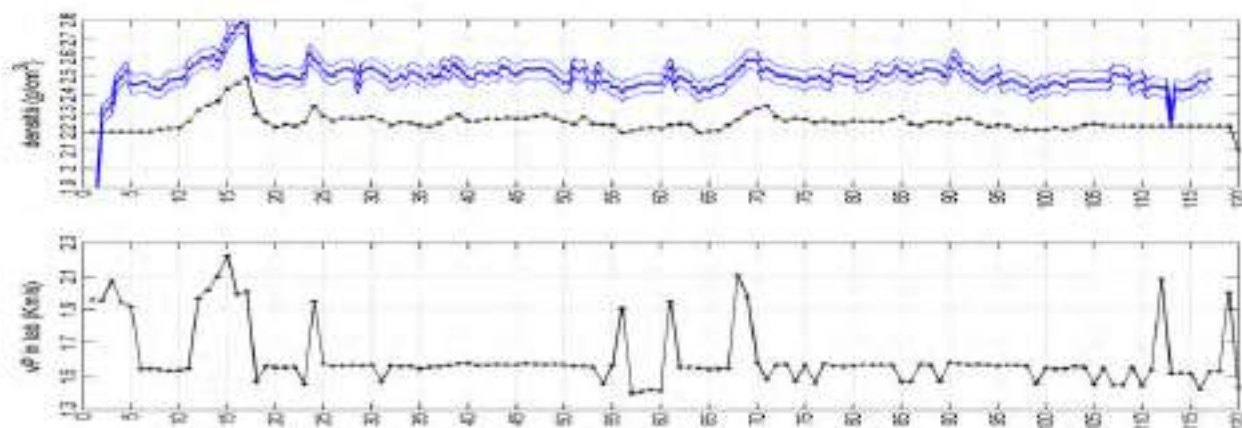


Figure 7. GC02_part II: density and Vp measurement from MSCL, in blue is density measurements from CAT scan

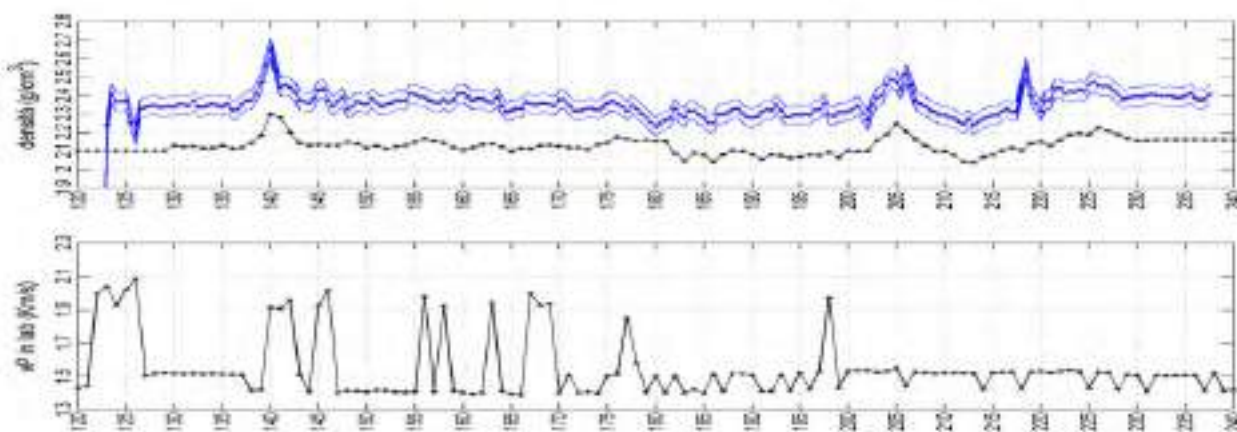
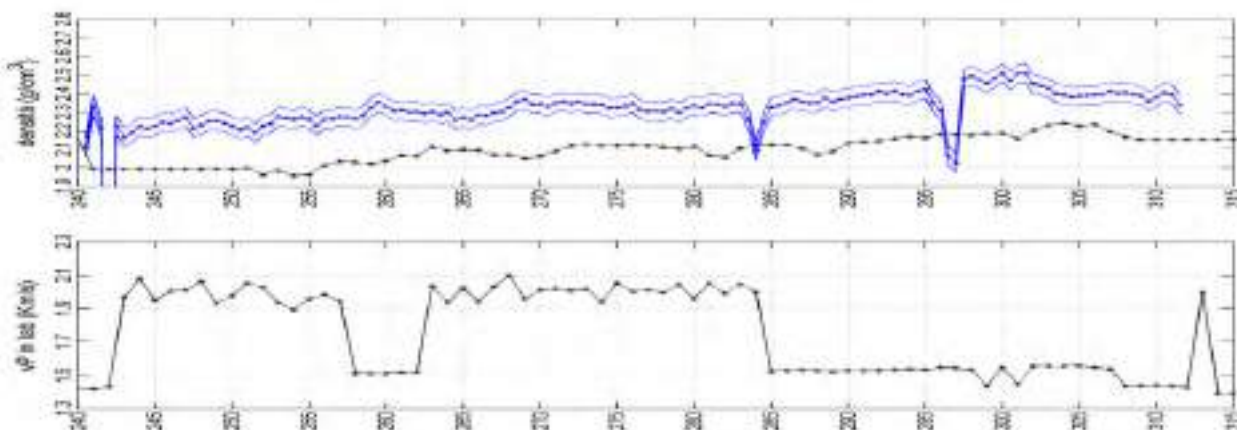


Figure 8. GC02_part III: density and Vp measurement from MSCL, in blue is density measurements from CAT scan



From the graphs in figs. 5 to 8, it is worth to note:

- 1) in the GC01 core, the average density and speed values are 2.17 g/cm^3 and 1.74 km/s , respectively; in the GC02 core, 2.16 g/cm^3 and 1.62 km/s .
- 2) the values "measured" with the CAT scan are on average all higher than the density measured on MSCL
- 3) Comparing the V_p from the densities with Brocher's formula [4], the V_p measured with the MSCL are very underestimated.
- 4) From the measurements made with the MSCL, in some cases there are increases in V_p in correspondence with decreasing in density.

2.2) OGS geotechnical characterization

From the geotechnical point of view, triaxial tests were performed in OGS laboratories on to two samples, one from core GC01 and another from GC02. Table 2 contains the final results of these tests, giving the values of the Young module and Poisson index for the two analysed samples. Unfortunately, the OGS report does not furnish any further information about boundary conditions, test diagrams or measured values of stress and deformation.

Table2. Young modulus (E) and Poisson index (ν) of the two-selected parts of the cores.

Sample	E (KPa)	ν
GC01	25000	0.29
GC02	30000	0.35

3) Petrophysics and geotechnical characterization of the OGS samples in UNIPG labs.

To get the geotechnical properties of the OGS samples, we originally planned to run triaxial test in UNIPG Geotech laboratory, but this was not possible mainly due to the samples size (too small for the available triaxial apparatus). In order to run measures of porosity on OGS consolidated clay samples a porosimeter is needed, not available at the moment.

3.1) Density measurements

The volumetric density (ρ) of OGS samples was measured at Dipartimento di Fisica e Geologia of Università di Perugia (Italy) by measuring the sample weight with a precision balance; subsequently, the sample volume was measured by immersing it in a known volume of distilled water in a graduated cylinder and measuring with a caliber the increase of level of water. After the measures of weight and volume, the volumetric density was calculated (Weight/Vol).

Table 3. hydrocarbons sampled in the pore space of the cores before cutting.

Sample number	Core	Dens (g/cm ³)
1	GC02_1	2,04
2	GC02_1	2,3
3	GC02_1	1,75
4	GC02_2	1,7
5	GC02_2	1,6
6	GC02_3	1,7
7	GC02_3	2,5
8	GC01	1,79
9	GC01	2,1
10	GC01	1,8
	Average density	2,14

The average density measured in the laboratory in UNIPG is approximately 2.14 g/cm³ and it is worth to note that the average measured density values are in good agreement with MSCL measurements, but not with the values from CAT scan.

4) Material to develop synthetic hydrate experiments

According to our observations and to the report [2], the cores we have analysed are mainly constituted of consolidated clay with few thin (few mm thick) intercalated levels of very fine grain silt.

Moreover, as resulting from the report [3], the amount of detected hydrate gas in the core GC01 is very low, from 2.34 ppm to 0.06 ppm respectively from top to bottom (-1 mt from the sea bottom), whilst hydrate gas is absent in core GC02. This suggests that the presence of velocity anomaly detected by OGS [1] is due to a sub seismic fracture system, conducting on surface the methane in gas form. The absence of significant amount of gas can be due to several factors: a) not correct core sampling for gas in host sediments (pressure coring technology as reported by [5]; b) not correct transportation and conservation (Not sealed and pressurised core box); c) no presence of large amount of gas because the very low effective porosity of the host rocks (possibly due to the absence of efficient sealing in the natural system).

Based on the papers by K. Yamamoto (2015) [5] and S. Chatterjee et al. (2014) [6], large amount of hydrates methane are usually detected only in high-permeability sand layer, with elevated saturations of gas hydrate and free gas within the sand. Therefore, taking also into account the lab experiments feasibility to reproduce the synthetic hydrate, we propose to use a sandy material with good porosity and permeability, able to be filled by the injected fluids in a suitable range of time (hours). In order to do this, we propose to use pure quartz sand, ranging in grain size from 90 to 150 μ m. If a smaller grain size will be needed, since grain size sand less than 90-150 μ m is not available on market, we will obtain it by sifting the 90-150 μ m sand.

5) Conclusions and recommendations

In conclusion, the material we suggest to use will be very different from material sampled in the Antarctic cores, mainly because the permeability of consolidated clay is too low to run experiments and because MH is detected worldwide mainly in sandy horizons [5, 6]. Moreover, it is well known that MH is present in consolidated clay only in fracture system [6] that are not possible to simulate in our experimental apparatus. With respect to planned geotechnical test on synthetic hydrate samples, to be performed at ETH Zurich, two possible scenarios can be envisaged.

Option 1

A uniaxial press equipped with a 100 KN load cell and a Hoek cell can be employed, to retrieve the mechanical behavior (axial stress-strain curves) of cylindrical samples with diameter < 25.4 mm. The whole equipment is placed in a temperature-controlled room at the requested environmental conditions.

Experimental conditions

Temperature	2-4 °C
Pressure	up to 300 bars

Option 2

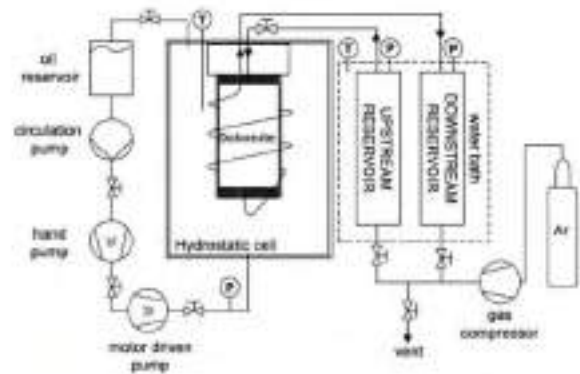
A state-of-the-art triaxial rock testing system for the geomechanical testing of soft and hard rocks can be employed to investigate the mechanical behavior of gas hydrate. The system will have the ability to achieve confining pressures up to 100 MPa and exhibit a minimum frame stiffness of 2.5×10^9 N/m. All tests will be adaptable to environmental conditions with temperatures ranging from -10 °C up to standard room temperature. Additionally, the system enables the user to install several different in-vessel emission sensors.

Experimental conditions

Temperature	-20-25 °C
Pressure	1000 bar
Material	Up to 1000 KN load cell

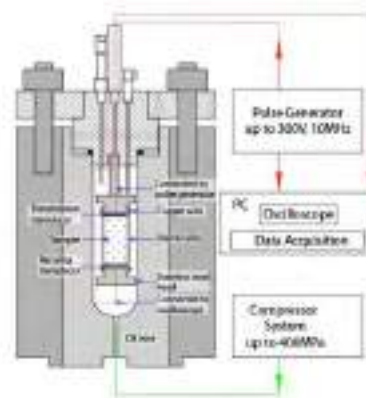
Following is a description of ETH laboratory available test apparatus

1) Permeability rig: permeameter based on the transient step technique: a sample is placed between two reservoirs; pressure differential is established in the reservoirs and the permeability of the sample is inferred from the time it takes the two reservoirs to equilibrate.

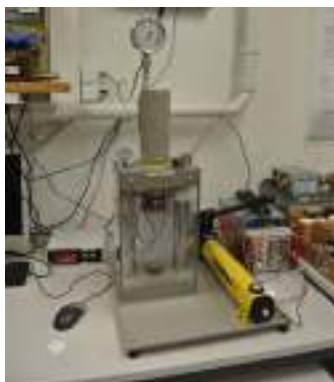
Figure 9. Permeability rig

2) V_p and V_s measurements: hydrostatic rig

Hydrostatic pressure vessel (oil confining medium), equipped with piezoelectric elements to transmit and receive waveforms through rock samples (Birch's method) allowing P and S seismic velocities measurements, up to 400 MPa and 150°C.

Figure 10. Hydrostatic rig

3) Axial press: This device consists of a simple hand pump press which has been equipped with a load cell and an LVDT. Samples can be compressed with forces up to 100 kN. The machine is equipped with multiple sensors which are sampled up to 1 kHz. These sensors are: Force (from Load Cell), Displacement (from LVDT) and two strain gages. Acoustic emissions can be monitored during the experiment using an independent computer.

Figure 11. Axial press

The dimension of the samples to test will be 2.54 cm in diameter with a minimum length of 2.54 cm.

Figure 12. sample to test dimensions

Acknowledgments

Our thanks to Umberta Tinivella and Michela Giustiniani who shared with us their knowledge and experiences about the geology of hydrated gases.

References

1. U. Tinivella , F. Accaino, B. Della Vedova (2006) Gas hydrates and active mud volcanism on the South Shetland continental margin, Antarctic Peninsula . Geo-Mar Lett.
2. U.Tinivella, A.Negri, C.Bonci, C.Morigi (2006): Stratigrafia delle carote GC01 e GC02 prelevate in prossimità di vulcani di fango antartici in aree interessate da gas metano idrato (Progetto BSR)
3. U.Tinivella, S.Predonzan,C.de Vittor, A.Esposito, F.Tamberlich, J.Falomo, A.Acquavita, P.del Negro, C.Fabbro, B.Cataletto (2006): Studio sulle caratteristiche biogeochimiche di sedimenti prelevati da vulcani di fango antartici in aree interessate da gas metano idrato. (Progetto BSR)
4. T. Brocher (2005): Empirical Relations between Elastic Wavespeeds and Density in the Earth's Crust. Bulletin of the Seismological Society of America 95(6):2081-2092
5. K.Yamamoto (2015): Overview and introduction: Pressure core-sampling and analyses in the 2012e2013 MH21 offshore test of gas production from methane hydrates in the eastern Nankai Trough Marine and Petroleum Geology 66 (2015) 296-309
6. S. Chatterjee, G. Bhatnagar, B. Dugan, G.R. Dickens, W. G. Chapman, G.J. Hirasaki (2014)The impact of lithologic heterogeneity and focused fluid flow upon gas hydrate distribution in marine sediments. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, DOI: 10.1002/2014JB011236

XX Congresso Nazionale CIRIAF

Sviluppo Sostenibile Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Renewable Fuels and Bioenergy IP8 Experience within the SET Plan Framework and Potential Impacts on Energy and Climate Policy

Mattia Manni ^{1,*}, Valentina Coccia ^{1,2}, Diletta Paoletti ³, Fabio Raspadori ³ and Franco Cotana ^{1,2}

¹ Interuniversity Research Center on Pollution and Environment “Mauro Felli”, via G. Duranti 67, Perugia

² Department of Engineering, University of Perugia, via G. Duranti 93, Perugia

³ Department of Political Sciences, University of Perugia, via A. Pascoli 20, Perugia

* Author to whom correspondence should be addressed. E-Mail: manni@crbnet.it

Abstract: At the dawn of a new European Green Deal, it is necessary evaluating the efficiency of the plans established during the last decades and eventually tuning priorities and targets according to this. The hereby research study focused on the Strategic Energy and Technology Plan (SET Plan) by providing information about its Implementation Plans (IP) and priorities (SET Plan Key Actions). In fact, up to ten SET Plan Key Actions had been defined in accordance to Energy Union priorities which refer to (i) technological leadership in renewables, (ii) smart consumer-centric energy system, (iii) efficient energy system, (v) sustainable transport, (vi) carbon capture storage and utilization, (vii) safety in nuclear energy. Furthermore, a description of the juridical framework in which SET Plan was instituted is outlined. This dissertation represented a good opportunity to assess the influences of such Implementation Plans on energy and climate policy at various level. In particular, the present study reported about the Renewable Fuels and Bioenergy IP8 experience and how Italian stakeholders have contributed to its development. Finally, guidelines carried out by Renewable Fuels and Bioenergy IP8 were utilized by the local government in Umbria region to align the objective of the Regional Strategy on Research and Innovation for Smart Specialization (RIS3) to the SET Plan targets.

Keywords: energy and climate policy; sustainable development; decision-making support; renewable fuels; bioenergy.

1. Introduction

The European Commission (EC) has set ambitious targets to face climate changes effects during the next decades. A share of 32% of renewable energy in gross final energy consumption in Europe should be achieved by 2030 together with a 32.5% improvement in energy efficiency and a reduction of greenhouse gases (GHG) emissions as high as 40%. Alongside these, EC agreed to make efforts to keep the increment of global temperature below the 2°C threshold while reducing European GHG gas emissions by at least 80%, by 2050. Within this framework, improving Research and Innovation (R&I) performances rapidly became an essential pillar to meet such goals, thus Junker Commission constituted the Energy Union Strategy which represents one of its flagship initiatives. This was established to coordinate the transformation process of the European energy supply systems through the enhancement of its sustainability, secureness, and competitiveness.

Table 1. Overview of the European energy priorities expressed as SET Plan Key Actions, Implementation Plans, and Energy Union R&I Priorities.

Key Actions	Implementation Plans	Energy Union R&I Priorities
▪ Performant renewable technologies integrated into the system ▪ Reduce costs of key technologies	▪ Solar Photovoltaic IP ▪ Solar Thermal Electricity / Concentrated Solar Power IP ▪ Offshore Wind IP ▪ Ocean Energy IP ▪ Deep Geothermal IP	Core priority: Technological leadership in renewables
▪ Create technologies and services for smart energy consumers ▪ Resilience, security, and smartness of the energy system	▪ Smart Solutions for Energy Consumers IP ▪ Towards Positive Energy Districts for Sustainable Urbanization IP ▪ Energy Systems IP	Core priority: Smart consumer-centric energy system
▪ New materials and technologies for buildings ▪ Energy efficiency for industries	▪ Energy efficiency in buildings ▪ Energy efficiency in industry	Core priority: Efficient energy systems
▪ Competitive in global battery sector (e-mobility) ▪ Renewable fuels	▪ Batteries for e-Mobility and Stationary Storage IP ▪ Renewable Fuels and Bioenergy IP	Core priority: Sustainable transport
▪ Carbon capture utilization and storage	▪ Carbon Capture Utilization and Storage IP	Additional priority: Driving ambition in carbon capture storage and use
▪ Nuclear safety	-	Additional priority: Increase safety in nuclear energy

A strategic approach to innovation was adopted by the European Union through the identification of the priorities of intervention. The Strategic Energy Technology Plan (SET Plan), that was endorsed to be the principal decision-making support tool for energy policy in Europe, has been determinant in this definition process. The SET Plan represents the technology pillar of the European Union energy and climate policy and it has confirmed its role as a platform for knowledge exchange as well as for partnership creation during the last decade, evolving and adapting to address low-carbon technologies holistically. Within the SET Plan framework. In 2015, 10 Key Actions were determined by SET Plan

Communication basing on Energy Union Research, Innovation and Competitiveness priorities. National governments, companies, and research institutions set different targets for each priority point which are expected to be met in the next years. Such actors were clustered into 13 Implementation Working Groups (IWGs) to cooperate in the definition of the Implementation Plans (IPs) with concrete actions to be proposed and agreed. IPs aim at sustaining technological leadership in renewables, implementing a smart consumer-centric energy system, developing and strengthening energy efficient systems, determining energy options for sustainable transport systems, and promoting carbon capture utilization and storage.

SET Plan can accelerate the development and deployment of low-carbon technologies, while enhancing new solutions and bringing down their costs. It is finalized to promote innovation partnerships across Europe by supporting the most impactful technologies that could contribute to the de-carbonization of the European energy system in the next future. In parallel, the European Energy Research Alliance (EERA) focused on aligning activities of the individual research organizations to SET Plan priorities, and to establish a joint programming framework at the European level.

This research study aims at presenting SET Plan activities and SET Plan Agenda 2018-2023 with a specific focus on the Renewable Fuels and Bioenergy IWG8 experience. Furthermore, flagship project and influences on the national and regional energy policies were investigated and discussed. The paper is structured in the following sections: a Background section describing the juridical context; a section entitled “SET Plan Agenda 2018-2023” in which the three pillars of the SET Plan are described; a section concerning topics and objectives of the different Implementation Plans; a section about the influences of the Renewable Fuels and Bioenergy IP8 at different levels; and a conclusions section where the main findings are summarized and the future developments described.

2. Background

Addressing the issue of the SET Plan and its potential impacts at territorial level entails, first of all, the need to outline the related juridical framework.

The Plan falls within the context of the European Union's energy actions. These actions – according to the division of competences – derive their legitimacy from Title XXI of the “Treaty on the Functioning of the European Union” (TFEU) [1].

The articulation of EU and national competences is governed by the so-called system of competences, within which the attribution principle operates: the EU acts exclusively within the limits of the competences that are attributed to it in the EU treaties [1]. The action carried out in Brussels can take on different degrees of intensity: in the case of exclusive competences, only the EU can legislate on some matters that the Treaties expressly attribute to it, while in the case of complementary or support competences, the EU intervenes only for the purpose of carrying out coordination and completion actions with respect to what the States have accomplished. Halfway, there are concurrent competences, those matters in relation to which both the EU and the Member States can take measures (but Member States can only adopt provisions if the EU has not effectively exercised its competence). Energy matter ranks among the competences shared between the Union and the Member States, along with other principal areas such as internal market, transport or consumer

protection. Moreover, energy area receives a relatively recent formalization in the founding Treaties: it is the Lisbon Treaty (signed in 2007 and entered into force in 2009) [2] to introduce, among other subjects, also energy among Brussels competencies.

Therefore, it is worth tracing an excursus of the European energy and climate policy. In 2007, it is the political input of European leaders to kick off and to indicate the need for an integrated approach to energy and environmental policy in order to counteract climate changes effects, increase the security of energy supplies, and strengthen competitiveness. Such a political direction is similarly implemented in 2007 by the European Commission with the Communication “An Energy Policy for Europe” [3]. It designs the emerging EU intervention referring to the energy field. The Communication is an act of guidance and solicitation, so it is not binding nor operative. However, the Communication outlines a roadmap to be followed with different measures, both normative and programmatic.

Consequently, the following year the European Commission proposes a package of binding acts for the achievement of the set targets. In 2009, the “Climate and Energy Package” [4] was also adopted. It identifies three main objectives: 20% reduction in GHG emissions (from 1990 levels), 20% of EU energy from renewables, and 20% improvement in energy efficiency. Such objectives converge into the Framework Communication from the European Commission “EUROPE 2020. A strategy for smart, sustainable and inclusive growth” [5], at the Climate-Energy target. The next year, 2011, it is the turn of the Communication from the European Commission “Energy Road map 2050” [6]: the European Union undertakes to reduce GHG emissions by 80-95% by 2050 compared to 1990 levels. Four pathways are selected by this act: de-carbonizing the energy system, increasing the share of renewable energy and using energy more efficiently, opting for low-carbon infrastructures, and developing an European approach compared to individual national schemes (common energy market).

A further step is taken with the “Framework for climate and energy 2030” foreseen in the Communication from the European Commission “A policy framework for climate and energy in the period from 2020 to 2030” [7]. In this act, corroborated by the agreement between heads of state and government at the European Council held in October 2014 [8], the objectives previously established by the 2020 Strategy are updated and made more ambitious: it is planned to reach by 2030 a 40% reduction in GHG emissions (from 1990 levels), 27% of EU energy from renewables, and 27% improvement in energy efficiency.

A crucial milestone in this path is represented by the Energy Union (2015) contained in the Communication from the European Commission “Framework Strategy for a Resilient Energy Union with a Forward-Looking Climate Change Policy” [9]. This new act creates an European Union Strategy with five mutually-reinforcing and closely interrelated dimensions designed to bring greater energy security, sustainability and competitiveness:

- Energy security, solidarity and trust;
- A fully integrated European energy market;
- Energy efficiency contributing to moderation of demand;
- Decarbonising the economy;
- Research, Innovation and Competitiveness.

Also, it deserves to be mentioned as an important step – in terms of policy – the Paris Agreement adopted at the Paris climate conference (COP21) in December 2015 [10], in the framework United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC). It is the first-ever universal, legally binding global climate change agreement. It is aimed at holding the increase in the global average temperature to well below 2°C above pre-industrial levels and pursuing efforts to limit the temperature increase to 1.5°C above pre-industrial levels, recognizing that this would significantly reduce the risks and impacts of climate change [10]. The Paris Agreement is perhaps the point of maturation of the concepts of “mitigation” and “adaptation”, applied to international and EU energy-environmental policies. The first one refers to the need to reduce as much as possible, up to avoid, the significant human interferences with the climate system. That is, to reduce emissions and stabilize the levels of greenhouse gases that trap heat in the atmosphere. This objective must be achieved in a period of time sufficient to allow ecosystems to adapt naturally to climate change, and must ensure that food production is not threatened and allow economic development to continue. sustainable way.

The term “adaptation” refers instead to the need to adapt to climate change phenomena already underway, facing its impacts. This means to act considering the current or future climate characteristics. The goal is to reduce the vulnerability of man and society to the harmful effects of climate change (such as sea level rise, more intense extreme weather events or problems in food supply).

The SET Plan, subject of this contribution, perfectly fits in the above mentioned evolution of the energy policy of the EU: it has confirmed its key role as the European energy research and innovation initiative aimed to the Energy Union goals. Since its starting point in 2007 [11], Europe has identified a strategic approach to innovation, capable to deal both energy supply necessities and their possible environmental negative consequences. The general aim was, and still remains, to speed up the energy transition. In 2015, 10 Key Actions were identified: integrating renewable technologies in the energy systems; reducing costs of technologies; new technologies and services for consumers; resilience and security of energy systems; new materials and technologies for buildings; energy efficiency for industry; competitiveness in global battery sector and e-mobility; renewable fuels and bioenergy; carbon capture and storage; nuclear safety. Then, national governments, industry and research actors, (up to 154 umbrella organizations representing 16,700 entities) have set ambitious R&I targets for each priority through a widely participatory process. The aim of such targets is to accelerate the decarbonization of the energy systems, by making technologies cost-effective and better-performing.

The SET Plan also fits in the new European Green Deal (EGD): the brand-new growth strategy for making the EU a competitive society, endowed of a modern and efficient economy, also concerning the exploitation of the energy resources.

In this context, the SET Plan occupies a prominent place to reach the new and ambitious goal that the EU has set itself with the European Green Deal: the total reset of climate-altering emissions by 2050. This means to make the EU the world's first climate neutral continent in the next 30 years.

This represent a political commitment to be translated into legally binding. The Green Deal is also an integral part of the Commission’s strategy to implement the wider United Nation’s 2030 Agenda and the Sustainable Development Goals (SDGs). In the EGD is it possible to find strong references to

the key role of the Energy sector: «to deliver the European Green Deal, there is a need to rethink policies for clean energy supply across the economy, industry, production and consumption, large-scale infrastructure, transport, food and agriculture, construction, taxation and social benefits». It identifies the need of supplying clean, affordable and secure energy (further decarbonizing the energy system, smart infrastructures; fighting the risk of energy poverty, making clean energy affordable for all), as well as building and renovating in an energy and resource efficient way (construction, use and renovation of buildings require significant amounts of energy and mineral resources).

Consequently, the SET Plan will continue to highly contribute to innovations necessary to achieve the European transition to climate-neutrality by 2050, by setting ambitious targets to be reached in the next decade(s) with the overall goal to place Europe at the forefront of the next generation of low-carbon energy technologies and of energy efficiency. This means fulfilling the Energy Union strategy and continuing to achieve, in a cost-effective way, a fundamental transformation of Europe's energy system, moving to more sustainable, secure and competitive ways of delivering energy affordably to consumers, enhancing the role of R&I.

A final observation in this background section is needed to the concept of multilevel-governance. The present contribution hits the mark when referring to the national, regional and local impacts of the EU Energy strategy: this belongs to the crucial concept of multilevel-governance. As stated in the Resolution of the Committee of the Regions on the Charter for Multilevel Governance in Europe [12], the European multilevel-governance is an approach based on coordinated action by the European Union, the Member States and regional and local authorities according to the principles of subsidiarity, proportionality and partnership, taking the form of operational and institutional cooperation in the drawing up and implementation of the European Union's policies.

This means the European legal system constantly co-operates in relations with the national, regional and local systems: it is true both referring to the adoption and implementation of laws and legally binding provisions, and to the European financing system (this is the case of the European Structural and Investment Funds ESIF, managed along the different levels of government).

Finally, one aspect that makes the SET Plan a particularly appropriate tool to help achieve the environmental and socio-economic objectives of the EGD is its marked multilevel structure. As mentioned, this approach generally characterizes the Union's mode of action. In fact, in general, the EU defines the regulatory or strategic framework of action, which is then primarily up to the States and the entities that operate within them to implement. The greater the involvement of internal public and private actors, the more satisfactory the objectives set can be expected. And in this sense, the SET-Plan, bringing together representatives from the world of research, industry, public and private bodies, has all the characteristics to operate at its best.

3. SET Plan Agenda 2018-2023

The SET Plan Agenda 2018-2023 proposes relevant tasks for implementing the SET Plan Key Actions over the next five years. In particular, tasks are embedded in three chapters: (i) implementation, (ii) funding of activities, and (iii) institutional strengthening and outreach.

Firstly, implementation-related activities include progress monitoring of the actions under the

different IPs and feeding such information to the Strategic Energy Technology Information System (SETIS). The execution of each IP is ensured by involving all relevant stakeholders in the activities of the corresponding IWG. In fact, IWGs enable, promote, facilitate, and monitor the execution of the identified R&I activities. However, the agenda pointed out the risk that these groups could become many closed clubs, while relevant actors should always be able to join the groups. The Agenda stated that the work of the IWGs and the IPs should be continuously evolving in order to match the sectoral developments. In that regards, a cluster of indicators in accordance with the National Energy and Climate Plans (NECPs) may be proposed. Also, each IWG has to identify eventual cross-cutting dimensions to avoid overlapping activities as well as to develop synergies with other IPs. This contributes to increasing the overall impact and reducing the global costs.

Secondly, funding tasks refer to co-programming and coordination activities at various levels for orienting and aligning the different funding calls. In the Agenda it has been underlined the importance of identifying the most suitable funding mechanisms and opportunities to implement the 10 Key Actions. In particular, each IWG is responsible for the coordination between public funding at the level of the European Union, SET Plan countries, and regions. Determining such synergies is fundamental for setting-up some transnational funding schemes and mobilizing consistent investments. The Agenda refers to this mechanism a “map and match” strategy which aims at “mapping” the interests and capacities of stakeholders and “matching” them with actual funding opportunities.

Thirdly, institutional strengthening and outreach tasks concern community involvement, visibility, and dissemination of achieved results. The programmatic document invites Member States to adapt to a new governance model by 2021 in order to implement energy and climate policies according to the Regulation of the Energy Union Governance. In parallel, they have to report regularly on their national R&I objectives and associated strategies. The NECPs can help in identifying adequate methodologies (see the aforementioned indicators) to make this process systematic and relate it to SET Plan progress. Furthermore, SET Plan countries and the EC pretend to develop synergies between IPs and remarkable international initiatives such as Innovation Challenges (ICs) of Mission Innovation (MI) for strengthening the impact of the achievements and enhancing their visibility. For example, R&I activities concerning smart grids, carbon capture, sustainable biofuels, and affordable heating and cooling buildings from MI perfectly match with IPs about energy systems, carbon capture and storage, renewable fuels and bioenergy, and energy efficiency solutions for buildings. When it comes to the communication strategy, the main objectives refer to informing key stakeholders on progress and achievements, increasing prominence of the SET Plan as a key dimension of the Energy Union, cooperating with decision makers in SET Plan countries to align R&I activities, disseminating results and showcase successes, and reaching out to international audiences to support the energy transition.

4. Implementation Plans

Implementation Plans are finalized to the enhancement of the EU energy system and they can be grouped basing on their aims and technology sectors. In particular, five clusters corresponding to the Energy Union R&I priorities were identified: Solar Photovoltaic IP, Concentrated Solar Power (or Solar Thermal Electricity) IP, Offshore Wind Energy IP, Deep Geothermal Energy IP, and Ocean Energy IP

should permit to sustain the technological leadership in renewables; Smart Solutions for Energy Consumers IP, Towards Positive Energy Districts for Sustainable Urbanization IP, and Energy Systems IP are included into the cluster pointing at implementing a smart consumer-centric energy system; Energy Efficiency in Buildings IP, and Energy Efficiency in Industry IP will lead to develop and strengthen energy efficient systems; Batteries for e-Mobility and Stationary Storage IP, and Renewable Fuels and Bioenergy IP⁸ allow identifying energy options for sustainable transport systems. Alongside these, there is also the Carbon Capture Utilization and Storage IP whose field of investigation represents the core of an additional Energy Union R&I priority. Ongoing R&I activities were mapped for each IP basing on the defined targets, then actions and flagship projects were identified.

When it comes to technological leadership in renewables, IPs focus on the implementation of advanced building-integrated photovoltaic application, the realization of concentrated solar thermal power plant, the development and optimization of interconnections among offshore wind energy grids, the integration of the geothermal energy source with other RES, and the definition of guidelines, standards, and certification protocols for tidal and wave energy. In particular, Europe is a world leader in ocean energy, and high-level activities for tidal and wave energy are assessed in the Ocean energy IP.

A smart consumer-centric energy system is pursued by permitting the access to different sources of data and offering real-time monitoring control. New ideas, solutions, and services will be carried out in order to support the replication of the pilot projects about positive energy districts for sustainable urbanization which are currently monitored. Also, developing and optimizing the European power grid as well as integrating local and regional energy systems is considered as a fundamental step to completely implement this Energy Union priority.

The development and strengthening of energy efficient systems is searched through the enhancement of energy efficiency in buildings and in industry. Such IPs focus on improving heating and cooling technologies while reducing primary energy demand. In particular, most of the actions concerning industry address the steel and iron sector, together with chemical and pharma.

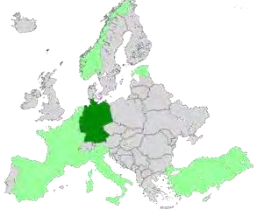
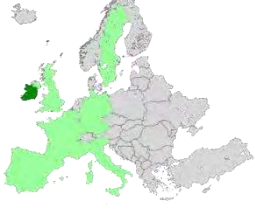
When referring to sustainable transport, R&I actions are mainly related to e-mobility batteries and renewable fuels. On the one hand, the European Battery Alliance is working on the development of batteries manufacturing since Europe currently produces less than 1% of global Li-ion battery cells. On the other hand, advanced biofuels for transport, other renewable fuels of non-biological origin, intermediate bioenergy carriers, renewable hydrogen and large-scale biomass combined heat and power are investigated and promoted.

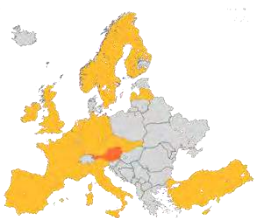
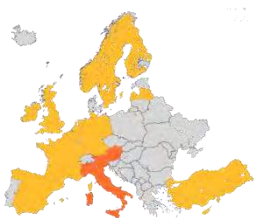
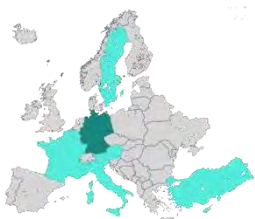
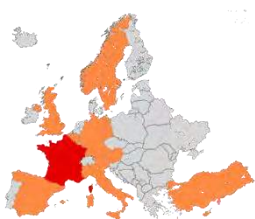
Finally, carbon capture utilization and storage represents an important set of technologies for the de-carbonization of power generation and energy-intensive industries.

The principal targets set by each IP are shown in Table 2 and mainly address the improvement of the efficiency, the reduction of the costs, and the extension of the technologies life-times. They also refer to the enhancement of the sustainability through the mitigation of GHG emissions, and the realization of demonstration project (i.e. concentrated solar power, positive energy districts). The leveled cost of energy is expected to be decreased when it comes to implementing renewable energy sources (i.e. offshore wind, ocean energy), while promoting step changes in performance combined

with mass production (or technology spread) when referring to innovative technologies (i.e. e-mobile batteries, photovoltaic systems).

Table 2. Implementation Plans and respective involved countries, targets, and mobilized investments.

Implementation Plan	Countries	Targets	Mobilized investments
<i>Technological leadership in renewables</i>			
Solar Photovoltaic IP		By 2030: - Higher efficiency; - Cost reduction; - Enhancing the lifetime; - Advancing manufacturing.	In total, EUR 530 million split as follows: 70 M EUR from private sector; 30 M EUR from EU funds; 430 M EUR from national programs.
Concentrated Solar Power / Solar Thermal Electricity IP		By 2020: 40% cost reduction; - New cycles with a first demonstration project ready.	In total, EUR 200 million split as follows: 100 M EUR from private sector; 95 M EUR from EU funds; 5 M EUR from national programs. The first demonstration project requires up to EUR 1 billion in addition.
Offshore Wind Energy IP		Reducing LCoE to less than: 12 CT€/kWh by 2025; 9 CT€/kWh by 2030.	In total, EUR 1,090 million split as follows: 375 M EUR from private sector; 268 M EUR from EU funds; 446 M EUR from national programs.
Deep Geothermal Energy IP		- Reducing exploration costs by 25% in 2025, and by 50% in 2050; - Reducing unit cost of drilling by 15% in 2020, 30% in 2030, and 50% in 2050; - Limiting up and down from 60-110% of nominal power.	In total, EUR 936.5 million split as follows: 456 M EUR from private sector; 14.5 M EUR from EU funds; 342 M EUR from national programs.
Ocean Energy IP		- Reducing LCoE for tidal stream energy to at least 15 CT€/kWh in 2025, and 10 CT€/kWh in 2030; - Reducing LCoE for wave energy to at least 20 CT€/kWh in 2025, 15 CT€/kWh in 2030, and 10 CT€/kWh in 2035.	In total, EUR 1,240 million split as follows: 411.5 M EUR from private sector; 409.5 M EUR from EU funds; 421.5 M EUR from national programs.
<i>Smart consumer-centric energy system</i>			
Smart Solutions for Energy Consumers IP		- Implementing interoperable reference architecture; - Improving of electricity consumption management; - Reduction of costs and increased penetration of users friendly tools; - Controlling through ICT at least 80% of the total energy consumption in 80% of the homes in Europe.	In total, EUR 859 million split as follows: 781.69 M EUR from EU funds; 77.31 M EUR from national programs.

Towards Positive Energy Districts for Sustainable Urbanization IP		Supporting the planning, deployment, and replication of 100 positive energy districts (PEDs) for sustainable urbanization by 2025.	In total, EUR 100,750 million split as follows: 30,000 M EUR from private construction investments in PEDs; 70,000 M EUR from private infrastructure investments in PEDs; 750 M EUR from initial IP investment (public, private, and EU funds).
Energy Systems IP		80% observability of networks at high and medium voltage level; 25% peak load reduction; 10% improved accuracy of forecasting for aggregated RES plant power production; 50-70% reduction of specific storage costs; - Beyond 100% RES use in the local or regional supply by linking different energy domains.	In total, EUR 4,500 million split as follows: 2,500 M EUR from private sector; 1,000 M EUR from EU funds; 1,000 M EUR from national programs.
Energy Efficiency in Buildings IP		<i>Energy efficient systems</i> For heating and cooling by 2025: 50% reduction of costs of both heat pumps and micro-combined heat and power; 25% increment of renewable heat in DHC; 25% improvement of energy storage. For materials by 2025: 60% reduction on average primary energy demand in buildings; - At least 10% decrement in costs of nZEB or positive energy buildings (PEBs); - Reducing differences between predicted and measured energy performance to at least 15%.	In total, EUR 1,100 million split as follows: 365 M EUR from private sector; 335 M EUR from EU funds; 400 M EUR from national programs.
Energy Efficiency in Industry IP		20% reduce energy consumption by 2025; 1/3 of the technical potential energy savings by 2030.	In total, EUR 3,400 million split as follows: 2,050 M EUR for iron and steel sectors; 450 M EUR for chemical and pharma sector; 550 M EUR for system integration and symbiosis; 350 M EUR for heat/cold recovery.
Batteries for e-Mobility and Stationary Storage IP		<i>Sustainable transportation</i> By 2030: - Energy density at cell level lower than 350 Wh/kg and 750 Wh/l; - Automotive battery pack cost 75 €/kWh; - Stationary energy storage cost 0.05 €/kWh per cycle; - Automotive manufacturing 50 GWh/year; - Stationary manufacturing 10 GWh/year.	In total, EUR 568 million split as follows: 240 M EUR for materials; 110 M EUR for manufacturing; 50 M EUR for fast-charge; 27 M EUR for second-use; 100 M EUR for recycling; 40.3 M EUR for other needs.

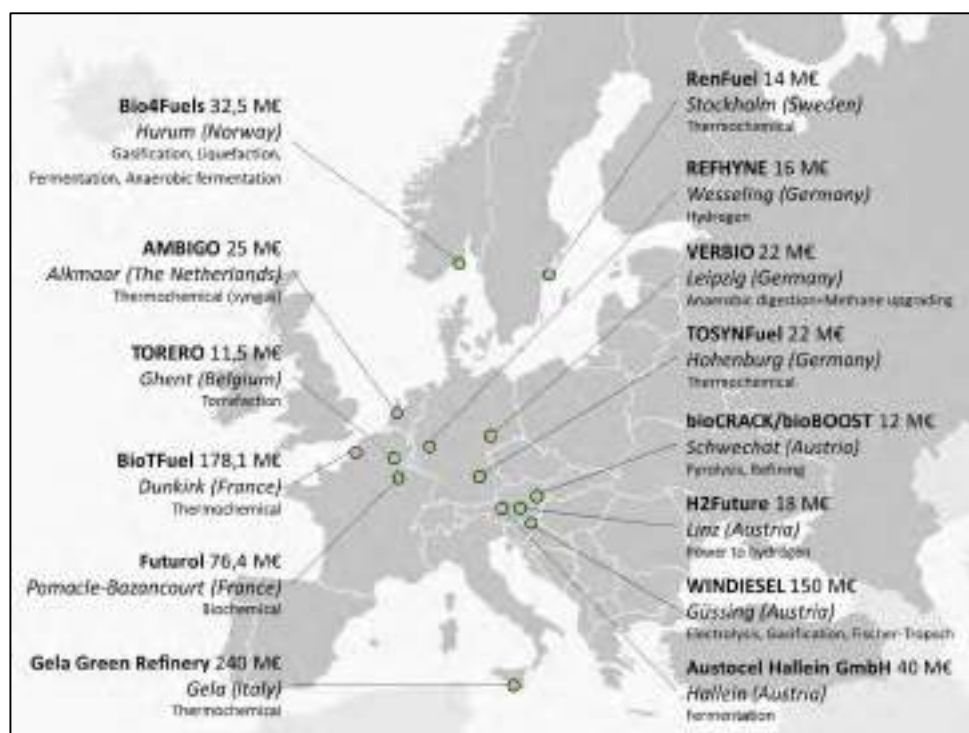
Renewable Fuels and Bioenergy IP		By 2030: 80% reduction in GHG emissions; 30% increment in performance of production; 20-30% reduction in conversion system costs. By 2050: 80% reduction in GHG emissions; 50% reduction in conversion system costs.	In total, EUR 2,330 million split as follows: 590M EUR from private sector; 590 M EUR from EU funds; 1,150 M EUR from national programs.
<i>Carbon capture storage and use</i>			
Carbon Capture Utilization and Storage IP		- Demonstrating and deploying on a commercial scale the CCUS value chain; - Reducing costs of carbon capture; - Demonstrating safe carbon storage.	In total, EUR 2,500 million split as follows: 200 M EUR from private sector; 300 M EUR from EU funds; 2,000 M EUR from national programs.

5. Influences of Renewable Fuels and Bioenergy IP8 at different levels

The work carried out by the Renewable Fuels and Bioenergy IP8 permitted determining joint actions to maximize the effectiveness of contributions from European Union and national R&I programs. Furthermore, the IP reported regularly on the progress in order to monitor the realization of the targets and correcting actions if necessary. In this context, the role of SET Plan Countries and stakeholders was to identify ongoing R&I activities which can contribute to meeting the targets (flagships or large-scale demonstration projects), as well as to define non-technological barriers and enablers.

Among the enablers, the principal ones refer to the creation of a long-term stable policy framework, the definition of well-established and agreed sustainability criteria for feedstock, the support of emerging technologies at low TRL, and promoting the integration of renewable fuels (and bioenergy) in different energy systems (i.e. power-to-gas, power-to-liquid). Regarding the barriers, restriction in current policy framework (i.e. grid fees for power-to-fuel), heavily restricted feedstock portfolio, lack of dedicated actions and policies to meet the demand for appropriate infrastructure and vehicles, and stricter view on sustainability criteria when applied to renewable fuels or bioenergy were recognized as the major ones.

Representatives of stakeholders and SET Plan Countries taking part to IWG on renewable fuels and bioenergy were asked to provide information on relevant flagships activities. A Flagship activity is a project or program considered as the best example of what R&I can achieve in a given sector. Such ongoing R&I activities are expected to contribute to the achievement of SET Plan targets. The innovation potential and the possibility of establishing a positive public image constitute the selection criteria. The major projects proposed by participants as flagships were reported in Figure 1.

Figure 1. Main flagship projects identified by Renewable Fuels and Bioenergy IP8.

According to the recommendations from the Renewable Fuels and Bioenergy IP8, a national working group has been established since 2016. This group was composed by representatives of the main Italian stakeholders in the field of bioenergy and sustainable transport. Such actors represent the Italian government, research institutions, and companies. Governmental delegates mainly come from the Italian Ministries for the Economic Development. The academic part of the group is composed of researchers from the Italian Energy Agency, which is principal investigator in bioenergy research field, and from the National Biomass Research Center (CRB Section of CIRIAF). Finally, representatives of the industrial stakeholders are employed in the most relevant Italian companies such as the Eni Group. In particular, companies have significantly contributed to the achievement of the IP objectives by managing and monitoring flagship projects. An overview of the Italian flagship projects evaluated within the Renewable Fuels and Bioenergy IP8 activities was reported in Table 3.

Table 3. List of Italian flagships (including budget) contributing to the objectives of the IWG8 on bioenergy and sustainable development.

Project NAME	Short description	Budget [M€]
Gela Green Refinery	Advanced liquid biofuels <i>Thermochemical processes</i>	240
Eni Refinery	Advanced liquid biofuels <i>Thermochemical processes: hydro-treatment</i>	2
Eni Refinery*	Advanced liquid biofuels <i>Thermochemical processes: hydro-treatment</i>	4
Eni Refinery	Advanced liquid biofuels <i>Biochemical processes: microbial fermentation and hydro-treatment</i>	4

CO ₂ Bio-fixation Incubator Plant	Algae-based Fuels <i>Lipid accumulation</i>	6
WASTE TO FUEL Gela Refinery	Intermediate bioenergy carriers <i>Hydro-thermal liquefaction</i>	10

** research and development project only*

By 2030, such flagship projects are expected to improve the net process efficiency of production pathways of advanced renewable liquid and gaseous fuels by at least 30% (compared to present values). Also, the volume of GHG emissions avoided thanks to the utilization of these advanced renewable fuels has to be reduced by 60%. In parallel, the costs of the other renewable fuels except hydrogen should be at least halved (to less than 50 €/MWh excluding taxes and feedstock cost).

When it comes to regional energy and climate policy, the contribution from the IWG on renewable fuel and bioenergy consisted of a cluster of guidelines to align the objective of the Regional Strategy on Research and Innovation for Smart Specialization (RIS3) to the SET Plan targets.

6. Conclusive Remarks and Future Developments

At the dawn of the European Green Deal, this research study highlighted the contributions of the SET Plan program, particularly of Renewable Fuels and Bioenergy IP8, to energy and climate policy at various levels, from the European to the regional. A description of the SET Plan and its IPs was presented along with an overview of the SET Plan Key Actions and the corresponding Energy Union priorities. The core as well as the set targets were also reported for each IP.

Activities from the temporary working group of Renewable Fuels and Bioenergy IP8 demonstrated to be in line with statements from the SET Plan Declaration of Intent document. The IWG was capable of creating synergies with other IPs and also enhancing international coordination activities such as the ones with the IEA and MI programs. Share of openness higher than 50% were observed in this IWG when it came to results spreading.

At national level, the creation of a roundtable where the principle stakeholders can provide their contributions to outline the future European energy system represented a fundamental achievement. This is expected to create adequate funding opportunities for those technologies which are worth being implemented. Furthermore, a programmatic document about research and innovation was compiled by the regional government in Umbria by aligning activities and objectives to the guidelines carried out by the IWG from Renewable Fuels and Bioenergy IP8.

However, the meeting among IWGs on the annual report identified room for improvement: monitoring metrics need to be renewed and targets should be updated since the European Green Deal turned out to be more ambitious than SET Plan. Also, linking funds to the achievements would permit determining if it is worth keeping the effort in the different projects or technologies. Finally, research activity priorities have to be tuned according to the progress state and the targets' evolving.

References

1. European Union 2016 Treaty on the Functioning of the European Union 1–388

2. European Union 2007 Treaty of Lisbon 1–229
3. European Parliament and Council 2007 An Energy Policy for Europe
4. European Parliament and Council 2009 Climate and Energy Package 2009
5. European Commission 2010 EUROPE 2020. A strategy for smart, sustainable and inclusive growth 1–37
6. European Commission 2011 Energy Roadmap 2050
7. European Commission 2014 A policy framework for climate and energy in the period from 2020 to 2030
8. European Parliament and Council 2014 Conclusions on 2030 Climate and Energy Policy Framework
9. European Commission 2015 Framework Strategy for a Resilient Energy Union with a Forward-Looking Climate Change Policy 1–21
10. United Nations 2015 Paris Agreement 1–27
11. European Commission 2007 A European Strategic Energy and Technology Plan (SET-Plan). Towards a Low-carbon Future 1–12
12. European Commission 2014 Charter for Multilevel Governance in Europe



XX CONGRESSO NAZIONALE CIRIAF

Sviluppo Sostenibile, Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana - Atti
Perugia, 16 e 17 aprile 2020, Università degli Studi di Perugia

Perugia: Morlacchi Editore University Press, 2020.
ISBN (online PDF) 978-88-9392-190-9

L'edizione digitale on-line del volume è pubblicata ad accesso aperto su www.morlacchilibri.com.

La presente opera è rilasciata nei termini della licenza Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0: <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>). La licenza permette di condividere l'opera, nella sua interezza o in parte, con qualsiasi mezzo e formato, e di modificarla per qualsiasi fine, anche commerciale, a condizione che ne sia menzionata la paternità in modo adeguato, sia indicato se sono state effettuate modifiche e sia fornito un link alla licenza.

© 2020 Morlacchi Editore University Press

Pubblicato da Morlacchi Editore University Press, Piazza Morlacchi 7/9, 06123 Perugia
www.morlacchilibri.com