



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA
DIPARTIMENTO DI IMPIANTI E PRINCIPI DI INGEGNERIA CHIMICA
“I. SORGATO”

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN
INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI**

**PIANIFICAZIONE STRATEGICA DELLE FILIERE DI
PRODUZIONE DI BIOETANOLO:
OPZIONI TECNOLOGICHE
E IMPATTO SULLE RISORSE IDRICHE**

Relatore: Prof. Fabrizio Bezzo

Correlatore: Ing. Sara Giarola

Laureando: ANDREA BERNARDI

ANNO ACCADEMICO 2010-2011

Riassunto

I biocarburanti, e in particolare il bioetanolo, sono ritenuti una delle migliori alternative disponibili, almeno per quanto riguarda il breve e medio periodo, per ottenere un sistema di trasporti ecosostenibile. Il passaggio a un sistema di trasporti basato sui biocarburanti deve però tener conto di molteplici aspetti ambientali, tra cui lo sfruttamento delle risorse idriche. Nel lavoro di Tesi è stato sviluppato un modello, basato su tecniche di programmazione lineare mista a variabili intere (MILP), che possa essere utilizzato come strumento per la pianificazione strategica di filiere di produzione di biocarburanti, in particolare di etanolo di prima e seconda generazione. Il modello adotta un approccio multiobiettivo, prendendo in considerazione sia l'ottimizzazione economica, che ambientale in termini di consumo delle risorse idriche (*water footprint*). Il modello è stato applicato alla produzione di etanolo nel nord Italia. Tra i risultati ottenuti, in termini di water footprint e di scelte tecnologiche effettuate, non si evidenziano situazioni di grave stress idrico, anche se si evidenzia che il metodo utilizzato per il calcolo dei consumi idrici può influenzare notevolmente il tipo di risposte ottenibili dal modello.

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 – Problematiche energetiche	3
1.1. SITUAZIONE ENERGETICA ATTUALE	3
1.2. ENERGIA DALLE BIOMASSE.....	5
1.2.1. Biocarburanti di prima generazione	6
1.2.2. Biocarburanti di seconda generazione.....	8
1.3. IL BIOETANOLO: STORIA A PROCESSI PRODUTTIVI.....	9
1.3.1. Storia del bioetanolo.....	10
1.3.2. Produzione del bioetanolo di prima generazione	10
1.3.3. Produzione del bioetanolo di seconda generazione.....	13
1.3.4. Processi ibridi	15
1.4. NUOVI DUBBI SULL’UTILIZZO DEL BIOETANOLO	15
CAPITOLO 2 – SCM modellazione MILP e MoMILP	19
2.1. TECNICHE SCM E ANALISI LCA.....	19
2.2. MODELLI E APPROCCI ALGORITMICI	22
2.2.1. Definizione della superstruttura e modello di ottimizzazione.....	22
2.2.2. Metodi risolutivi per sistemi MILP	23
2.2.2.1. Rilassamento dei problemi LP	24
2.2.3. Modellazione multi obiettivo	26
2.2.3.1. Metodo ϵ -constrained.....	28
2.2.3.2. Combinazione lineare	29
2.3. PRODUZIONE DI BIOETANOLO	31
2.4. METODI USATI NELLA TRATTAZIONE	32
2.4.1. Programma utilizzato	33
CAPITOLO 3 – Il consumo di risorse idriche: water footprint	35
3.1. WATER FOOTPRINT: DEFINIZIONE E TIPI DI RISORSE IDRICHE	35
3.1.1. Blue, green e grey water.....	36
3.2. CALCOLO DELLA WATER FOOTPRINT	37
3.2.1. Water footprint di uno step di processo	38
3.2.1.1. Blue water footprint	38
3.2.1.2. Green water footprint.....	40
3.2.1.3. Grey water footprint.....	40
3.2.2. Water footprint di un prodotto	41
3.2.2.1. Chain-summation approach	42

3.2.2.2. Stepwise accumulative approach	43
3.2.2.3. Metodo di espansione	45
3.2.3. Indici di stress idrico	45
3.3. LA WATER FOOTPRINT DELLA FILIERA DI PRODUZIONE DEL BIOETANOLO	47
3.3.1. Definizione del problema	47
3.3.2. Esempi di letteratura	47
3.3.3. Confini del sistema e tipo di acqua	48
3.3.4. Dati per l'analisi LCA	49
3.3.4.1. Produzione biomassa	49
3.3.4.2. Trasporto	50
3.3.4.3. Produzione bioetanolo	50
3.3.4.4. Crediti	51
3.3.4.5. Scenari ottimizzati	51
CAPITOLO 4 – Modello multi obiettivo per la pianificazione di filiera	53
4.1. INTRODUZIONE	53
4.1.1. Formulazione matematica	54
4.1.2. Modello economico	56
4.1.3. Capacità produttiva di etanolo	58
4.1.4. Linearizzazione dei costi	60
4.1.5. Modello ambientale	62
4.1.5.1. Fattore di stress idrico	62
4.1.5.2. Crediti e fattore di allocazione	63
4.1.6. Condizioni logiche	64
4.2. CONCLUSIONI	65
CAPITOLO 5 – Ottimizzazione economico ambientale per la produzione di bioetanolo nel nord Italia	67
5.1. PARAMETRI DEL MODELLO	67
5.1.1. Coltivazione della biomassa	68
5.1.2. Trasporto della biomassa	68
5.1.3. Produzione bioetanolo	68
5.1.4. Fattore di allocazione e crediti	71
5.1.5. Fattori di stress idrico	72
5.2. RISULTATI	72
5.2.1. Metodo dell'espansione dei confini del sistema senza crediti	72
5.2.1.1. Ottimo economico	74
5.2.1.2. Ottimo ambientale	75
5.2.1.3. Impianto ibrido	77

5.2.2. Metodo dell'espansione dei confini del sistema con i crediti	79
5.2.2.1. Ottimo economico.....	80
5.2.2.2. Ottimo ambientale.....	80
5.2.2.3. Impianto ibrido.....	81
5.2.3. Metodo dell'allocazione.....	81
5.3. INDICI DI STRESS IDRICO.....	82
5.4. CONCLUSIONI	84
CONCLUSIONI	85
APPENDICE A – SOMMARIO DEI PROGRAMMI SVILUPPATI.....	89
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	91

Introduzione

L'aumento previsto della produzione di biocarburanti, e in particolare di bioetanolo dovuto all'adozione di nuove politiche atte a realizzare un sistema di trasporti che sia sostenibile dal punto di vista delle emissioni di gas serra ha messo in luce nuovi problemi di carattere ambientale. In particolare lo sfruttamento delle risorse idriche è ritenuto uno degli aspetti più critici e pochi sono gli studi svolti finora sull'argomento. In letteratura, non esiste ancora un metodo standard per il calcolo dei consumi idrici di una filiera di produzione di un certo prodotto. In questa Tesi si è voluto sviluppare un modello che andasse a calcolare i consumi idrici di una filiera di produzione di bioetanolo di prima e seconda generazione che serva come utile strumento alla pianificazione strategica della filiera. Il modello sviluppato permette di comparare approcci diversi al calcolo della *water footprint* e tiene conto anche degli aspetti economici. In particolare, il modello cerca di massimizzare la redditività della filiera minimizzando contemporaneamente gli impatti di quest'ultima sulle risorse idriche. Il problema di ottimizzazione è un problema di ottimizzazione multi obiettivo che in generale ammette più di una soluzione ottimale. L'insieme delle soluzioni è una curva di Pareto, ove i diversi minimi delle funzioni obiettivo considerate corrispondono a diverse configurazioni della filiera di produzione.

La Tesi è strutturata come segue. Nel primo capitolo, dopo un'introduzione in cui si parla della situazione energetica attuale, viene spiegato cosa sono i biocarburanti. In particolare viene descritto in modo più approfondito il processo di produzione del bioetanolo di prima e seconda generazione.

Nel secondo Capitolo vengono spiegate le tecniche di ottimizzazione di filiera e vengono descritti gli algoritmi principali su cui si basano i modelli sviluppati per risolvere il problema.

Nel terzo Capitolo viene introdotto il concetto di *water footprint* e vengono spiegati gli approcci generali di calcolo. La definizione di *water footprint* è stata applicata poi al caso in esame, ovvero la produzione di bioetanolo, indicando le fonti dalle quali sono stati tratti i dati necessari al calcolo. Viene, inoltre, introdotto il concetto di fattore di stress idrico.

Nel quarto Capitolo viene descritto il modello sviluppato, indicando le relazioni logico-matematiche che permettono al programma di individuare la soluzione ottimale, tra tutte quelle ammissibili.

Nel quinto Capitolo vengono riportati i risultati ottenuti dalle simulazioni per quattro scenari considerati, utilizzando tre diversi metodi per il calcolo della *water footprint*. Per ognuno dei casi considerati vengono riportati e descritti i punti Pareto ottimali individuati.

La Tesi è conclusa da alcuni commenti finali e da un'analisi dei possibili sviluppi di ricerca futuri.

Capitolo 1

Problematiche energetiche

In questo capitolo dopo una breve panoramica sulla situazione energetica attuale viene affrontato il tema delle energie da biomassa. In particolare, viene fatta una descrizione delle materie prime e delle tecniche di produzione dei biocarburanti seguita da una trattazione più approfondita sul bioetanolo di prima e seconda generazione, che sarà l'argomento trattato in questa Tesi. Verranno descritti i principali processi produttivi ed esposti alcuni dei dubbi legati all'utilizzo del bioetanolo come sostituto della benzina.

1.1 Situazione energetica attuale

Il mondo dell'energia affronta una fase di incertezza senza precedenti. La crisi finanziaria del 2008-2009 ha portato grandi sconvolgimenti nei mercati energetici internazionali e le prospettive energetiche future dipenderanno essenzialmente dalla velocità di ripresa dell'economia globale. Ma saranno sicuramente i governi, e il modo in cui risponderanno alla doppia sfida del cambiamento climatico e della sicurezza energetica, a delineare il futuro dell'energia a lungo termine.

Preoccupazioni legate all'aumento del prezzo del petrolio, all'arrivo del picco del petrolio e al riscaldamento globale stanno portando alla ricerca di nuove fonti di energia che siano sostenibili dal punto di vista ambientale. Nel *World Energy Outlook* del 2010, l'Agenzia Internazionale dell'Energia (IEA), ribadisce il concetto che il quadro energetico mondiale futuro dipenderà dall'azione politica dei governi, e dal modo in cui questa azione influenzerà la tecnologia, i prezzi dei servizi energetici e il comportamento dei consumatori finali. Lo scenario principale considerato in questo *Outlook*, detto Scenario Nuove Politiche, considera gli impegni presi e le politiche annunciate dai vari paesi. In questo scenario la domanda energetica globale sale del 36% tra il 2008 e il 2035, da circa 12300 milioni di tonnellate di petrolio equivalenti (Mtoe) a oltre 16700 Mtoe. In Figura 1.1 vengono riportate le variazioni della domanda energetica globale divisa per paese e per fonte energetica. Si può notare come la domanda di carbone e petrolio cali nei paesi dell'*Organization of Economic Cooperation and Development* (OECD), che comprendono trenta paesi tra cui gli Stati Uniti d'America e l'Europa, ma cresca molto negli altri paesi determinando un aumento della domanda complessiva.

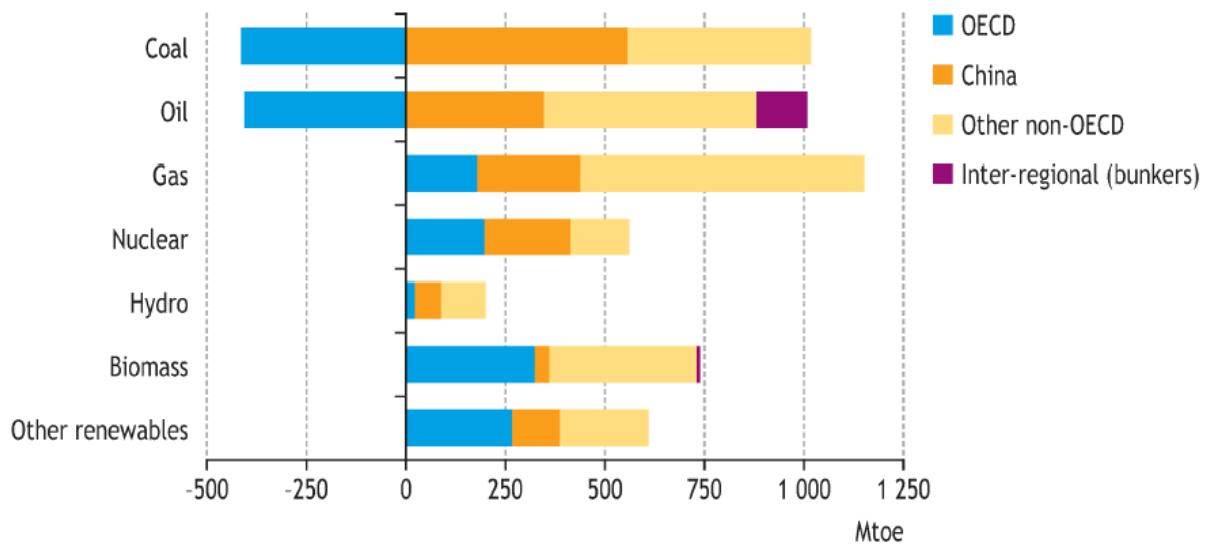


Figura 1.1 *Variazione della domanda energetica globale tra il 2008 e il 2035. I risultati sono divisi per fonte di energia e per paesi. In particolare vengono indicate le variazioni nei paesi OECD, in Cina e nel resto del mondo.*

Particolarmente critico risulta essere il settore dei trasporti. Si prevede infatti un rapido aumento del numero di veicoli presenti al mondo dovuto soprattutto al fatto che nei paesi emergenti, principalmente India e Cina, con l'aumento della ricchezza media della popolazione sempre più persone potranno permettersi un'automobile. Sempre nel WEO del 2010 viene riportato un diagramma con l'andamento del numero di veicoli previsti fino al 2035 (Figura 1.2).

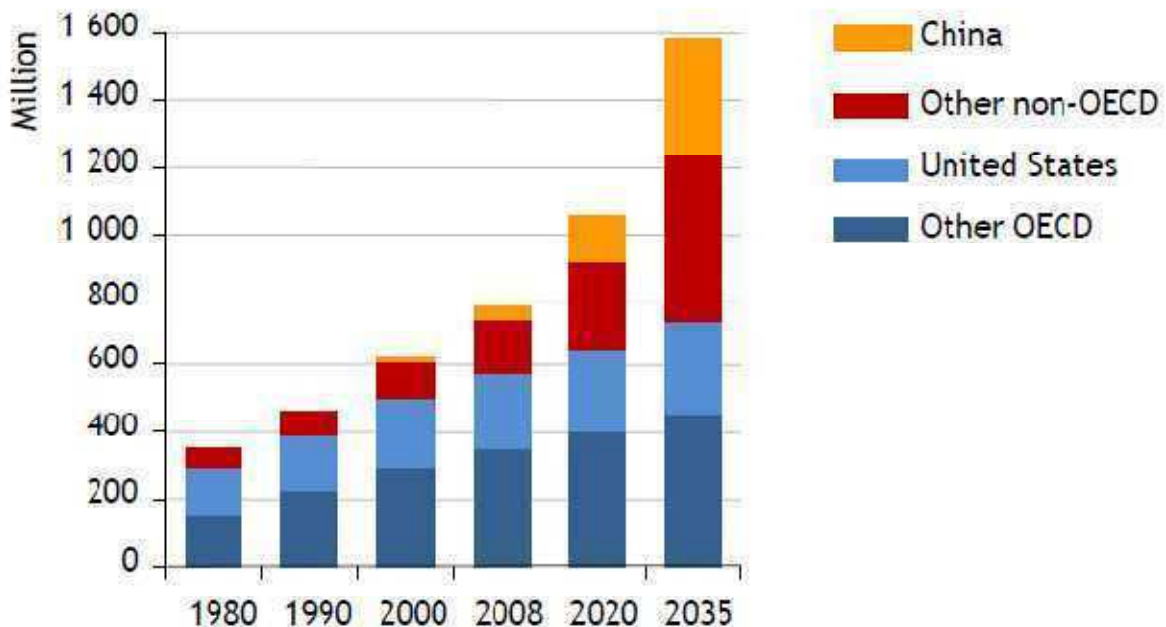


Figura 1.2 *Numero di automobili al mondo durante il periodo di previsione del World Energy Outlook 2010.*

Per quanto riguarda il settore dei trasporti una delle alternative ai combustibili fossili ritenute più valide sono i biocarburanti e negli ultimi anni politiche favorevoli hanno portato al rapido aumento della loro produzione. L'aumento dei finanziamenti a favore del settore delle bioenergie è confermato dalle previsioni nel periodo che va dal 2008 al 2035 sia nel settore della produzione dell'energia elettrica, sia nel settore dei biocarburanti. L'aumento dei finanziamenti porterà ad un aumento della produzione globale di biocarburanti che nel 2035 costituiranno l'8% dei carburanti utilizzati per il trasporto su ruota (in aumento rispetto all'attuale 3%). In Figura 1.3 viene riportata la variazione dei finanziamenti fino al 2035.

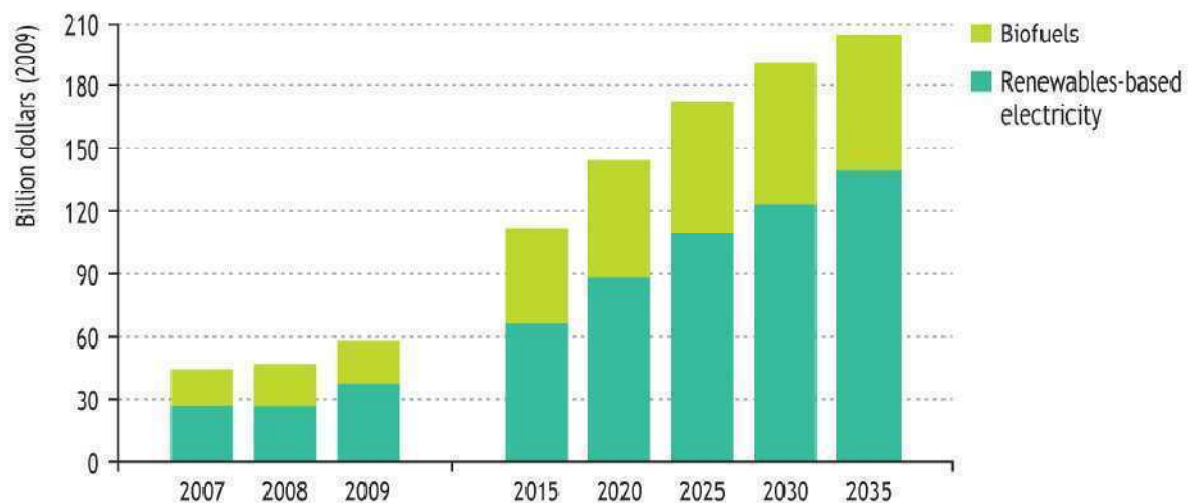


Figura 1.3 Finanziamenti al settore delle bioenergie in dollari del 2009 nel periodo che va dal 2007 al 2035.

Il lavoro di questa Tesi si occupa della produzione di biocarburanti, in particolare di bioetanolo di prima e seconda generazione. Nelle sezioni successive vengono descritti in modo più approfondito i processi per la produzione del bioetanolo che saranno considerati in questa Tesi.

1.2 Energia dalle biomasse

Con il termine biomassa si intendono tutte le sostanze organiche di origine animale o vegetale, non fossili, che possono essere utilizzate per produrre energia.

Le biomasse a seconda delle loro caratteristiche possono essere utilizzate per produrre:

- Energia elettrica e termica (per combustione diretta o previa trasformazione in biocombustibili);
- Biogas;
- Biocarburanti.

I biocarburanti, che saranno l'oggetto di studio di questa Tesi, sono combustibili liquidi che possono essere utilizzati per l'autotrazione e vengono ricavati da biomasse di origine vegetale.

Attualmente esistono tre tipi principali di biocarburanti:

- Prima generazione: biocarburanti derivanti da biomasse tradizionalmente utilizzate a scopi alimentari e ricche di zuccheri semplici, amido o olio;
- Seconda generazione: biocarburanti (principalmente bioetanolo) derivanti da materie prime non alimentari (es.: materiali lignocellulosici);
- Terza generazione: biocarburanti (principalmente biodiesel) derivanti da alghe o altri tipi di biomassa che non richiedano per la loro produzione l'uso di terreni coltivabili.

In questa Tesi verranno considerati biocarburanti di prima e seconda generazione, che verranno ora descritti in modo più dettagliato.

1.2.1 Biocarburanti di prima generazione

I biocarburanti di prima generazione si dividono in due categorie principali. Il bioetanolo che viene ottenuto per fermentazione di zuccheri semplici o amidi e il biodiesel che viene ottenuto per trans esterificazione di oli vegetali (o animali).

Uno dei vantaggi dei biocarburanti è che rappresentano un sostituto diretto dei combustibili fossili impiegati nel settore dei trasporti e possono essere integrati rapidamente nei sistemi di distribuzione del carburante. Nonostante in generale i loro costi siano ancora più elevati di quelli dei combustibili fossili, il loro utilizzo è in aumento in tutto il mondo grazie anche alla spinta di misure politiche, spesso attuate attraverso programmi di incentivazione.

Una delle prime critiche mosse nei confronti dei biocarburanti è legata ai dubbi riguardanti il contrasto tra *food-for-food* e *food-for-fuel*. All'aumento di produzione di biocarburanti viene attribuita infatti una diminuzione della produzione di cereali destinati alla nutrizione. Le coltivazioni a scopo energetico, infatti, vanno a sottrarre terreni alle coltivazioni a scopo alimentare. Questo è ritenuto da molti la principale causa dell'aumento dei prezzi dei prodotti cerealicoli, che va a penalizzare i paesi più poveri, incapaci di affrontare tale situazione. Per questo motivo i biocarburanti di prima generazione non vanno considerati come una soluzione definitiva quanto piuttosto come un apripista per i biocarburanti di seconda generazione.

Una seconda critica che viene fatta ai biocarburanti è quella di avere un NEB (*Net Energy Balance*, ovvero energia contenuta meno quella fossile fornita), negativo. Questo implica che sarebbe più conveniente utilizzare direttamente i combustibili fossili, piuttosto che utilizzarli per produrre biocarburanti.

Tale obiezione può essere vera solo se non si considerano i sottoprodotti del processo produttivo o il completo ciclo di vita del prodotto (LCA, *Life Cycle Analysis*), dalla fase agricola alla distribuzione del carburante.

Nella produzione di etanolo a partire da mais, ad esempio, si ottiene come sottoprodotto il DDGS (*Distillers' Dry Grain with Solubles*, ovvero mangime per bovini). Un corretto calcolo del NEB dovrà pertanto tener conto che l'impiego del DDGS come mangime comporta un risparmio energetico considerevole non essendo più necessaria una sua creazione apposita. In figura 1.4 vengono riportate le valutazioni del NEB effettuate, sia per il bioetanolo che per il biodiesel, sia considerando i sottoprodotti che considerando il carburante da solo.

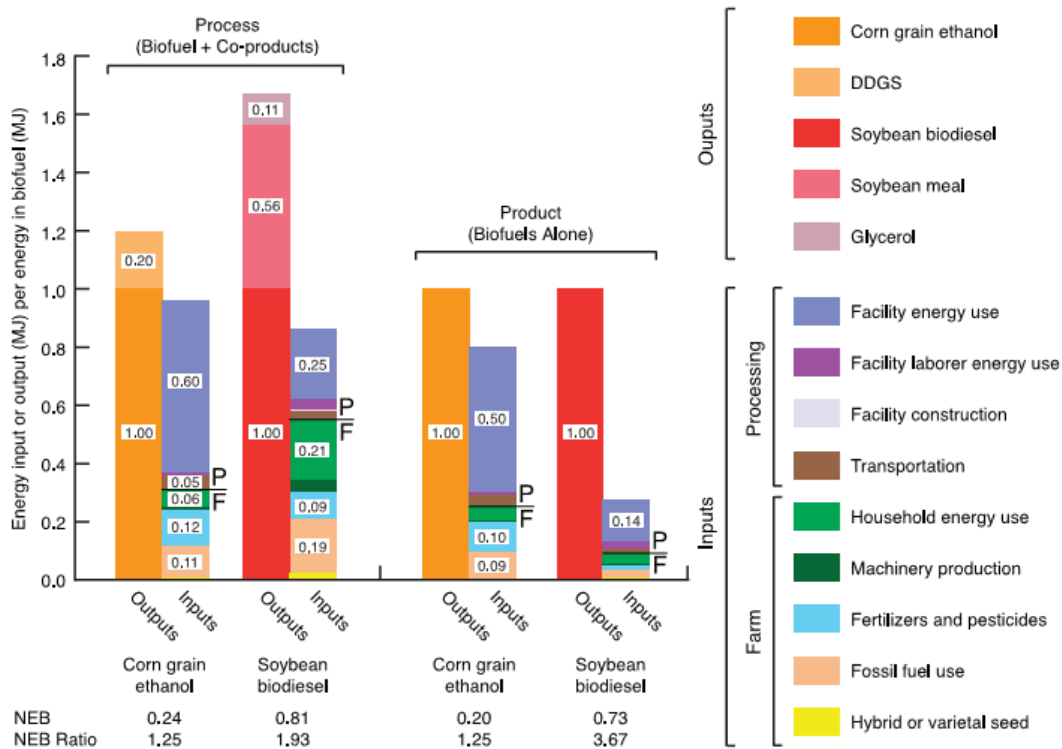


Figura 1.4 Istogramma indicante la composizione del NEB per bioetanolo e biodiesel. Valutazione eseguita considerando prodotti e sottoprodotti (sinistra) e solo i biocarburanti (destra). Tratto da Hill et al. (2006).

Dall'istogramma in Figura 1.4 si può notare che il biodiesel presenta un NEB maggiore rispetto al bioetanolo. Questo è dovuto al fatto che i consumi energetici della fase di purificazione dell'alcol etilico per raggiungere il grado di purezza necessario agli usi motoristici sono molto elevati.

Un'ulteriore possibile critica che può essere mossa contro i biocarburanti è il fatto che considerando l'intero ciclo di vita non ci sia una reale riduzione delle emissioni di gas serra. Il lavoro di Hill et al. (2006) dimostra il contrario. Esso considera tutti i contributi in GHG nelle varie fasi del ciclo di vita, compresi quelli legati alla produzione di pesticidi e fertilizzanti. In Tabella 1.1 vengono riportati i risultati ottenuti nell'articolo.

Tabella 1.1 Emissioni di gas serra per vari combustibili per megajoule di potenza sviluppata (Hill et al., 2006).

	Bioetanolo	Benzina	Biodiesel	Diesel
GHG (g _{co2} /MJ)	89.4	96.9	49.0	82.3

Si può notare che la riduzione legata al passaggio da diesel a biodiesel è molto maggiore rispetto a quella legata al passaggio dalla benzina al bioetanolo. In particolare il fattore di GHG emessi dal biodiesel è nettamente inferiore a quello del bioetanolo. Ciò è dovuto al maggior consumo di pesticidi e fertilizzanti legati alla produzione delle biomasse per la produzione dell'etanolo.

Nonostante il bioetanolo sia peggiore del biodiesel, sia per quanto riguarda il suo NEB sia per quanto riguarda le emissioni di gas serra, esso ha finora riscosso maggior successo. La spiegazione di questo fatto è legata alle rese agricole delle coltivazioni per produrre i due biocarburanti. Le coltivazioni utilizzate per produrre il bioetanolo sono infatti molto maggiori di quelle delle coltivazioni per produrre biodiesel. La produttività per l'etanolo risulta essere circa 3.5-4 t/ha, mentre quella del biodiesel è di soli 0.9-1.5 t/ha (Garbero, 2008).

L'etanolo di prima generazione, in particolare quello prodotto a partire da mais, sembra essere la migliore soluzione a breve termine per la sostituzione parziale della benzina nei motori a combustione interna, come sostenuto da Zamboni *et al.* (2009).

1.2.2 Biocarburanti di seconda generazione

Con biocarburanti di seconda generazione ci si riferisce all'etanolo prodotto da biomassa priva di utilizzi alimentari, in particolare a partire da biomasse lignocellulosiche. Queste biomasse possono essere scarti di produzioni agro-industriali ma esistono anche specie vegetali, dette generalmente *energy crops*, coltivate esclusivamente per scopi energetici.

Il vantaggio di partire da materiali di scarto è che non si entra in alcun modo in competizione con le coltivazioni alimentari. Se si utilizzano degli *energy crops* si può avere competizione indiretta con le coltivazioni alimentari in quanto i terreni utilizzati per la loro produzione tolgono spazio a quelli dedicati alle coltivazioni alimentari. Tuttavia, si cerca di selezionare biomasse in grado di crescere in terreni marginali, non adatti alle coltivazioni alimentari in modo da non avere competizione indiretta e allo stesso tempo valorizzare dei terreni che spesso sono in stato di abbandono e degrado.

Un altro vantaggio comune ai materiali di scarto e agli *energy crops* è il minor impatto ambientale legato alla produzione delle biomasse in quanto la lavorazione e le quantità di concimi e fertilizzanti richieste sono molto minori di quelle necessarie alle coltivazioni di biomasse come il mais o il frumento. In questa Tesi verrà considerato un materiale residuale della coltivazione del mais ovvero lo *stover* (stocchi di mais), che attualmente viene lasciato

nei campi dopo la raccolta del grano. Ci sono dei limiti alla quantità di stover che può essere prelevata dovuti a due motivi principali: conservazione del livello di carbonio nel terreno e erosione del suolo. Il quantitativo di fertilizzanti necessario a reintegrare i nutrienti sottratti attraverso il prelievo dello stover dipende dal quantitativo di stover prelevato ma le quantità in gioco sono in genere minori di quelle legate alla produzione di mais (Zamboni *et al.* 2009b). Lo svantaggio del bioetanolo di seconda generazione è che il processo di produzione è molto più complesso e la tecnologia più acerba rispetto a quella per produrre biocarburanti di prima generazione. Di conseguenza i costi legati alla produzione di etanolo di seconda generazione sono molto più elevati. Maggiori dettagli sul processo vengono riportati nella sezione §1.3.3.

1.3 Il bioetanolo: storia e processi produttivi

Il bioetanolo è un alcol (alcol etilico o etanolo) ottenuto mediante fermentazione di prodotti agricoli ricchi di amido (mais, frumento, etc.) o materiali lignocellulosici.

Il vantaggio di usare etanolo nella miscela combustibile dei motori a scoppio deriva essenzialmente dal suo elevato numero di ottano, pari a 113. Il numero di ottano rappresenta il potere antidetonante di un combustibile e più elevato è il suo valore minore è la tendenza del combustibile ad incendiarsi per semplice compressione.

Nei motori a scoppio è importante che l'accensione non avvenga nella fase di compressione, cioè prima della scintilla della candela, perché altrimenti si ha un calo del rendimento termico del motore stesso. Per evitare il problema dell'accensione anticipata si è da subito ricorsi all'utilizzo di sostanze antidetonanti. Inizialmente, veniva usato il piombo tetraetile, il quale fu poi sostituito nella benzina "verde" dal benzene per i problemi ambientali legati all'uso del piombo. A metà degli anni novanta, dimostrato il fatto che il benzene fosse un potente cancerogeno, esso è stato sostituito dall'MTBE, attualmente ritenuto un sospetto cancerogeno. Sostituire l'MTBE con l'etanolo o con l'ETBE (etil t-butil etere, ottenuto facendo reagire etanolo ed isobutene) appare dunque una buona soluzione per ridurre i rischi per la salute svincolandosi parzialmente dalla dipendenza dal petrolio.

Uno dei problemi legati all'utilizzo dell'etanolo è legato alla sua maggior aggressività nei confronti delle materie plastiche. Nei motori a scoppio infatti ci sono molte componenti polimeriche che entrano in contatto con il combustibile e servono a ridurre il peso, e quindi i consumi, delle autovetture. Questo problema è stato parzialmente risolto grazie all'utilizzo di materiali resistenti all'etanolo. I motori che utilizzano questi materiali prendono il nome di motori *flex fuel* e possono essere alimentati con benzina, etanolo puro o qualsiasi miscela tra i due combustibili. Questo tipo di motori sono adottati dalle maggiori case automobilistiche quali Ford, Fiat, General Motors, Volkswagen e Saab. Il bioetanolo oltre che nelle vetture stradali viene utilizzato anche per alcune competizioni su pista, come ad esempio nella *Indy Car Series* a Indianapolis.

1.3.1 Storia del Bioetanolo

L'uso di carburanti di origine vegetale per autotrazione, in particolare di etanolo, risale ai primi del '900 quando lo stesso Henry Ford ne promosse l'utilizzo, tanto che nel 1938 gli impianti del Kansas producevano già 18 milioni di galloni all'anno di etanolo (circa 54000 t/anno). L'interesse americano per l'etanolo scemò dopo la seconda guerra mondiale in conseguenza dell'enorme disponibilità di olio e gas, ma negli anni '70, a seguito del primo *shock* petrolifero, si ricominciò a parlare di etanolo e, alla fine del decennio, diverse compagnie petrolifere misero in commercio benzine contenenti il 10% di etanolo, il cosiddetto *gasohol*, avvantaggiandosi del cospicuo sussidio fiscale connesso all'etanolo stesso. Più recentemente, si pensò che i programmi di sviluppo per l'etanolo potessero ricavare una buona spinta dall'approvazione, da parte del Congresso Americano, degli emendamenti del *Clean Air Act* (1990) che imponevano un contenuto minimo di ossigeno nelle benzine destinate alle aree metropolitane più inquinate. Ma le cose non andarono nel senso voluto dagli "etanolisti" per la contemporanea presenza sul mercato di un competitore più forte sia dal punto di vista economico che prestazionale, l' MTBE (*Methyl-Tertiary Butyl Ether*). Oggi però, per una controversa questione ambientale nata da casi di contaminazione delle falde acquifere, il mercato americano sta cercando di metter fuori legge l'MTBE e così l'etanolo ripropone la sua candidatura, spinto anche dalla necessità sempre più pressante per la politica mondiale di ridurre le emissioni di CO₂.

1.3.2 Produzione del bioetanolo di prima generazione

Come accennato nella sezione §1.2.1 il bioetanolo di prima generazione è ottenuto per fermentazione di biomasse ad elevato contenuto zuccherino, come canna e barbabietola da zucchero, o biomasse ricche di amido, come mais e frumento.

Se si parte da cereali il processo di gran lunga più utilizzato è il *Dry Grind Process* che porta alla produzione di etanolo e del sottoprodotto DDGS.

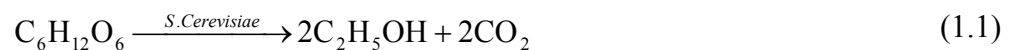
In figura 1.5 viene riportato lo schema a blocchi del processo DGP. Il processo può essere diviso in cinque sezioni principali:

- Macinazione, cottura e liquefazione;
- Saccarificazione e fermentazione;
- Distillazione e disidratazione;
- Evaporazione e riciclo dell'acqua;
- Essiccazione della frazione non fermentabile.

Nella prima sezione la granella di mais viene macinata a granuli di diametro inferiore ai 2 mm, per facilitare la penetrazione dell'acqua, aggiunta in rapporto 1.63:1 (Franceschin *et al.* (2008)). Lo *slurry* così ottenuto viene cotto utilizzando vapore a 4 bar a 110°C che ha la duplice funzione di sterilizzare lo *slurry* e rompere la struttura cristallina dell'amido,

favorendo adsorbimento dell'acqua. Con l'aumento della temperatura i granuli di amido si gonfiano e vanno incontro al processo di gelificazione. La gelificazione comporta un aumento della viscosità e lo slurry assume una consistenza gelatinosa. La successiva fase di liquefazione serve a ridurre la viscosità dello slurry. Essa viene realizzata mediante l'aggiunta di enzimi α -amilase, aggiunti in concentrazione pari a 0.082%_w (rispetto al mais), che servono a rompere i legami α -1,4 glucosidici e amilopectidici. Prima di entrare nella sezione successiva lo slurry viene raffreddato a 35°C (Franceschin *et al.* (2008)).

Nella seconda fase viene aggiunto l'enzima glucoamilase (in concentrazione 0.11%_w) e lo slurry viene inviato al fermentatore. Una volta all'interno del fermentatore lo slurry prende il nome di *mash*. Le due operazioni di saccarificazione e fermentazione avvengono in simultanea nello stesso reattore (*Simultaneous Saccharification and Fermentation*, SSF). Nel reattore gli oligosaccaridi vengono idrolizzati dalla glucoamilase a glucosio, che viene immediatamente convertito in etanolo e anidride carbonica dal lievito *Saccharomyces Cerevisiae* secondo la reazione:



Oltre alla reazione principale avvengono altre reazioni secondarie che portano alla formazione di prodotti indesiderati quali metanolo, acetaldeide, butanolo, acido acetico e glicerolo.

L'anidride carbonica che si forma nel reattore SSF viene in gran parte spurgata dal reattore mentre quella che rimane disciolta nella birra viene rimossa da un degasatore a valle del reattore. Lo spurgo è sottoposto ad un trattamento di *scrubbing* che serve a recuperare le tracce di etanolo presenti in esso e l'acqua, con il prodotto viene riciclata a monte.

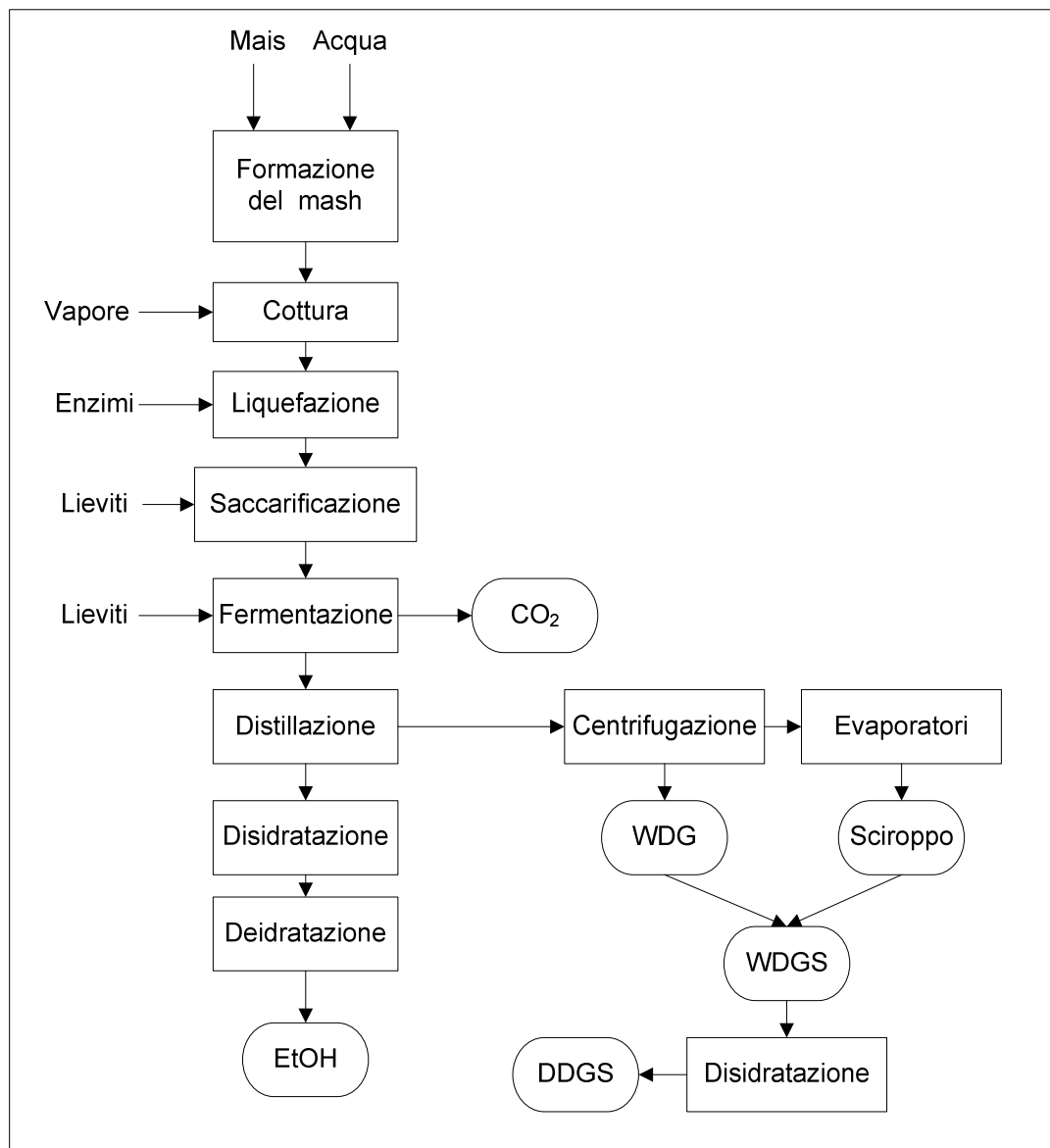


Figura 1.5 Schema a blocchi di un processo Dry Grind Process per la produzione di bioetanolo a partire da mais.

Il brodo di fermentazione presenta una concentrazione di etanolo pari a circa il 15% in volume. Nella successiva fase di distillazione e disidratazione l'etanolo viene dapprima sottoposto a una distillazione frazionata fatta con più colonne energeticamente integrate, quindi viene sottoposto ad un trattamento su setacci molecolari per raggiungere la purezza richiesta per impieghi motoristici (pari al 99.8%_w).

I residui solidi non fermentabili sono sottoposti a centrifugazione per ottenere uno slurry chiamato *Wet Distillers Grains* (WDG) e una sospensione di solidi detta *thin stillage*. Il thin stillage viene inviato ad una serie di evaporatori a multiplo effetto che portano alla formazione di uno sciroppo contenente il 35%_w di solidi sospesi che viene di nuovo mescolato con il WDG. L'ultima fase consiste nell'essiccare il tutto fino a raggiungere un'umidità

complessiva del 10% ottenendo il DDGS, che può essere usato come mangime per i bovini (Franceschin *et al.*, 2008).

1.3.3 Produzione di bioetanolo di seconda generazione

Come accennato nella sezione §1.2.2 il bioetanolo di seconda generazione viene prodotto a partire da materiali lignocellulosici.

Questo tipo di biomasse è formato da tre principali componenti: la cellulosa, l'emicellulosa e la lignina, di cui i primi due sono composti da catene di molecole zuccherine. Per ottenere l'etanolo da questi materiali, i carboidrati devono essere idrolizzati a zuccheri monometrici che vengono poi inviati alla fermentazione. In questa fase la biomassa può essere sottoposta a due tipi di processo: l'idrolisi acida e l'idrolisi enzimatica. Quest'ultima deve essere preceduta da una fase di pretrattamento per rendere il materiale lignocellulosico adatto all'attacco enzimatico.

Esistono diversi processi che differiscono per il tipo di pretrattamento utilizzato il processo considerato in questa Tesi, che verrà ora descritto con maggior dettaglio è il processo DAP (*Dilute Acid Prehydrolysis*), il cui diagramma a blocchi è riportato in figura 1.6. In questo processo possiamo individuare tre fasi principali:

- pretrattamento della biomassa;
- saccarificazione e fermentazione;
- la distillazione e disidratazione.

La fase di pretrattamento consiste in due operazioni principali: la macinatura e la preidrolisi. La macinatura serve a ridurre la dimensione della biomassa e facilitare l'operazione successiva. Ridurre le dimensioni della biomassa fa infatti aumentare l'area specifica e questo fa diminuire i tempi di permanenza richiesti. La preidrolisi consiste nel trattare la biomassa con una soluzione diluita di acido solforico (1.1%) ad elevata temperatura (190°C) per un tempo che varia tra i 2 e i dieci minuti a seconda della biomassa (Aden, *et al.*, 2002). Lo scopo di questa operazione è quello di trasformare l'emicellulosa in zuccheri solubili, principalmente xilosio, mannosio, arabinosio e galattosio, e di solubilizzare la lignina esponendo così la cellulosa all'attacco enzimatico che verrà realizzato nella fase successiva. In questa fase si producono anche alcuni sottoprodotti indesiderati, quali acetaldeide, acido acetico, e altre sostanze potenzialmente dannose alla fase di fermentazione, che vengono rimosse attraverso un flash posto subito dopo il reattore di preidrolisi. L'acido solforico viene rimosso aggiungendo della calce che va a neutralizzarlo promuovendo la formazione di gesso che viene separato per filtrazione.

La seconda fase consiste nell'idrolisi enzimatica (o saccarificazione) e nella fermentazione dello slurry che avvengono separatamente. L'idrolisi enzimatica ad opera dell'enzima cellulase avviene in cinque reattori in serie e serve a convertire la cellulosa in glucosio. La

fermentazione degli zuccheri ad etanolo avviene in cinque fermentatori anaerobici in serie ad opera del lievito *Zymomonas Mobilis* in grado di convertire il glucosio e lo xylosio in etanolo. Al termine della fase di saccarificazione e fermentazione il brodo di fermentazione, che contiene circa il 6%_w di etanolo, viene inviato alla fase di purificazione (Aden, *et al.*, 2002). La sezione di purificazione dell'etanolo è identica a quella del processo DGP ed è stata già descritta nella sezione §1.3.2.

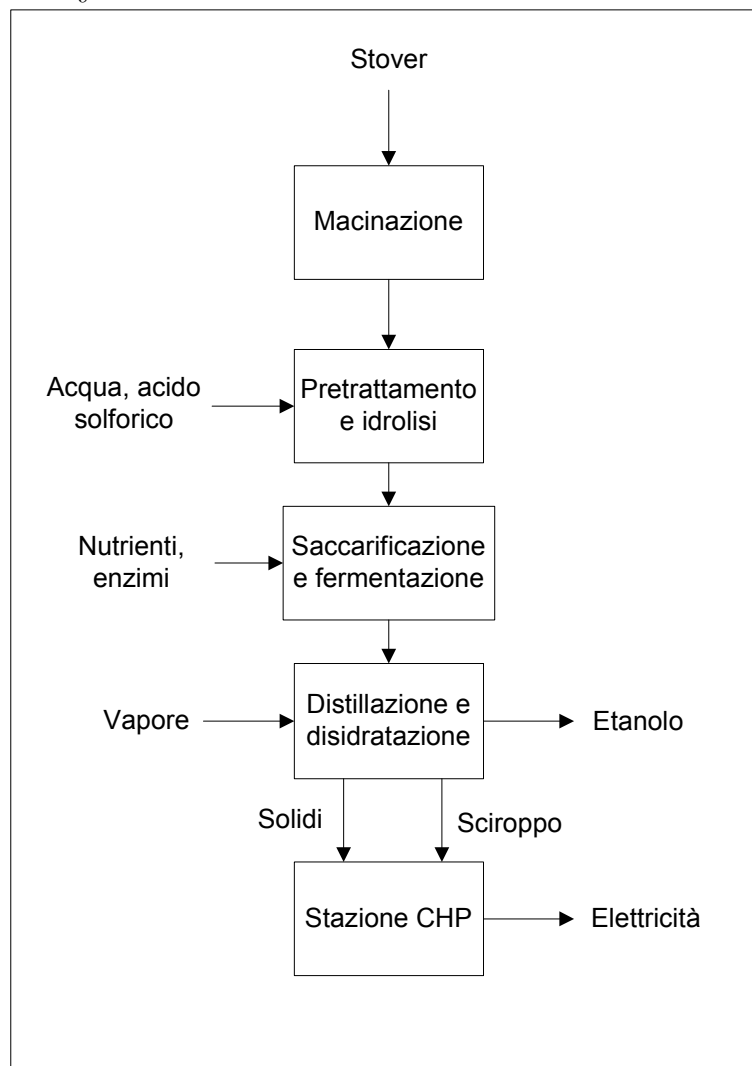


Figura 1.6 Schema a blocchi del processo DAP per la produzione di bioetanolo a partire dallo stover.

I residui solidi composti principalmente da lignina vengono bruciati in una stazione CHP (Combined Heat and Power) di cogenerazione di vapore ed energia, che riesce a produrre tutto il vapore e l'energia elettrica richiesta dall'impianto determinando anche un eccesso di elettricità che può essere venduta alla rete nazionale.

1.3.4 Processi ibridi

Tra le possibili alternative per la produzione di etanolo esistono anche delle tecnologie dette ibride che utilizzano contemporaneamente biomasse ricche di amido e materiali lignocellulosici. Il processo che viene considerato in questa Tesi utilizza mais e stover ed è descritto in Wallace *et al.* (2005). Esso consiste in una prima parte in cui mais e stover sono trattati separatamente: il primo attraverso un processo DGP descritto nella sezione §1.3.2 e il secondo attraverso un processo DAP descritto nella sezione §1.3.3. Il brodo di fermentazione dei due processi viene quindi inviato allo stesso treno di distillazione e successiva disidratazione. I due processi sono integrati dal punto di vista energetico e l'energia elettrica richiesta dal processo DGP viene ricavata dall'eccesso di energia del processo DAP. Le alternative che saranno considerate nella Tesi differiscono per il rapporto tra mais e stover utilizzato e per la destinazione finale del DDGS che può essere venduto come mangime o impiegato come combustibile per la stazione CHP. In particolare, in questa Tesi si assumono tre diversi rapporti mais/stover che sono 1:1, 1:2 e 1:3.

1.3 Nuovi dubbi sull'utilizzo del bioetanolo

L'utilizzo del bioetanolo come carburante alternativo a quelli di origine fossile è stato oggetto di numerose critiche. Oltre questioni sulle problematiche etiche (food-for-food vs. food-for-fuel) ed energetiche (problema del NEB) che sono state esposte nella sezione §1.2.1 la produzione su larga scala di bioetanolo ha recentemente messo in evidenza un ulteriore problema: quello dell'aumento dello sfruttamento delle risorse idriche (Evans & Cohen, 2009).

L'acqua spesso non viene considerata quando si parla di produzione di biocarburanti. Tuttavia, essa è una risorsa rinnovabile, ma limitata, specie in certe aree geografiche. In figura 1.7 viene riportata una mappa del pianeta terra dove viene indicato stato per stato il valore dei metri cubi d'acqua disponibili all'anno per ogni persona. Zone in cui il valore di questo indice sia inferiore ai 1300 m³/(anno·persona) sono zone in cui si ha una situazione di carenza idrica.

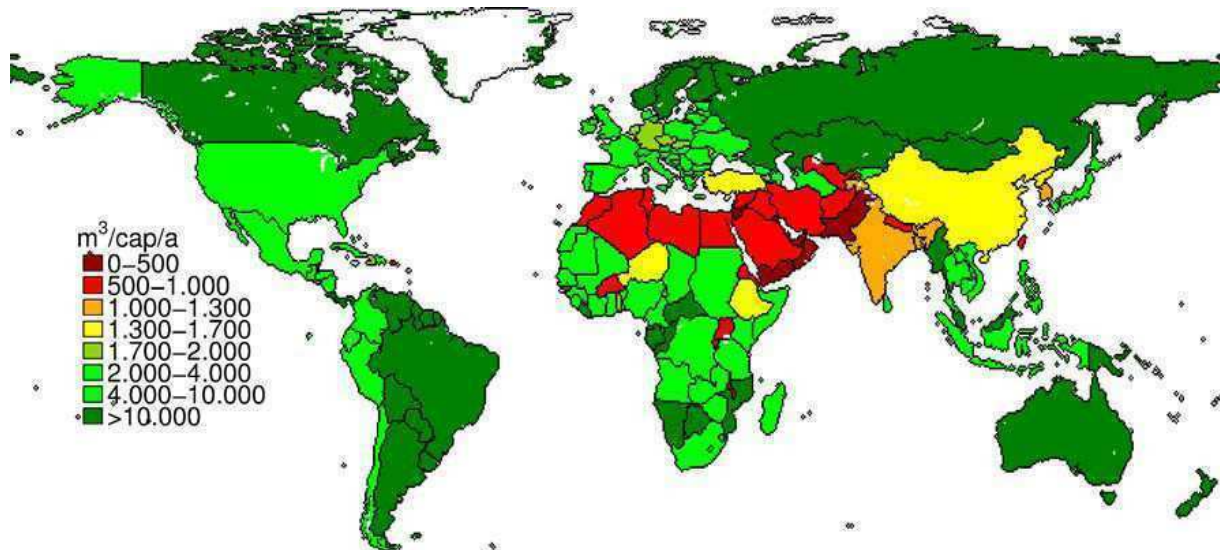


Figura 1.7 Il colore di ciascuno stato dipende dal volume d'acqua pro capite disponibile in un anno. Valori minori di $1300 \text{ m}^3/(\text{anno-persona})$ determinano una situazione di carenza idrica. (Falkenmark et al., 2009).

La crescente domanda di energia porterà ad un crescente consumo idrico per produrla. Nel lavoro fatto da Wu *et al.* (2009) vengono calcolati i consumi idrici legati alla produzione della benzina, a partire da diversi tipi di greggio, e del bioetanolo di prima e seconda generazione. Per quanto riguarda la produzione della benzina i risultati sono riassunti nel grafico a barre di Figura 1.8 nel quali vengono riportati i consumi idrici legati alla fase di estrazione del petrolio e a quella di raffinazione della benzina.

Si può notare che i consumi idrici legati alla produzione di benzina variano, a seconda del tipo di greggio, tra i 2.6 e i 6.6 $\text{l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$. È importante osservare che non c'è una grossa differenza tra i consumi richiesti dalla produzione di benzina dal greggio convenzionale e quelli richiesti per la produzione della benzina da sabbie bituminose.

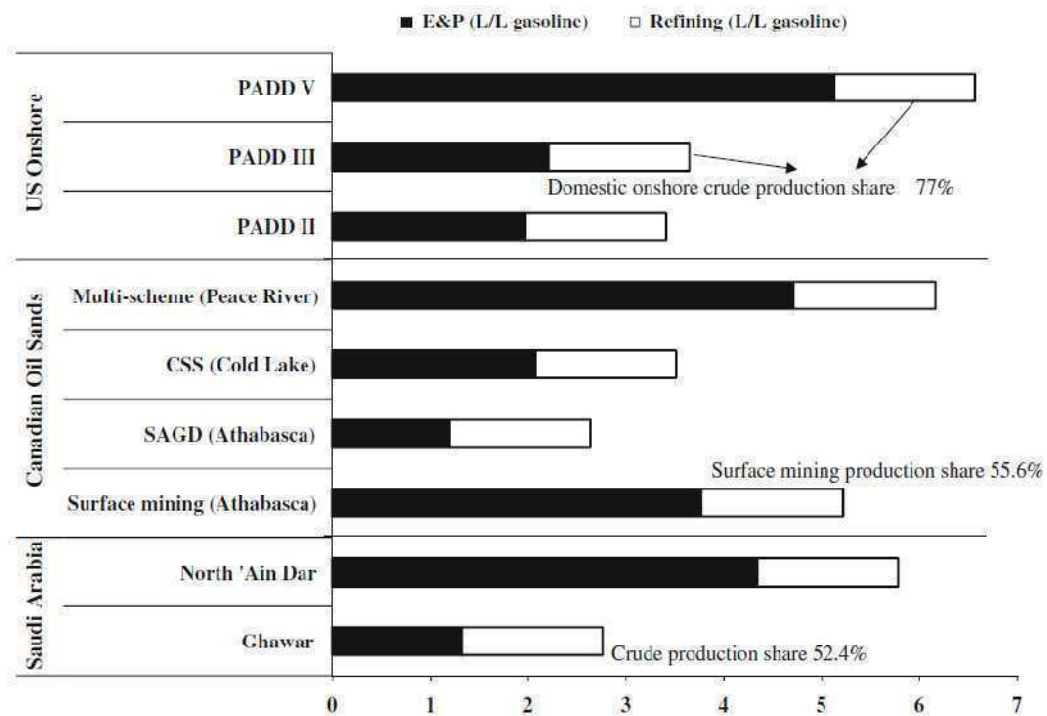


Figura 1.8 Consumi idrici legati alla produzione di benzina a partire da greggio convenzionale (proveniente dai pozzi americani e dell'Arabia saudita) e non convenzionale (sabbie bituminose) per i vari step produttivi (E&P indica la ricerca dei nuovi pozzi e l'estrazione del greggio). Tratto da Wu et al. (2009).

I consumi d'acqua legati alla produzione di bioetanolo calcolati nel lavoro di Wu *et al.* (2009) tengono conto solo dei consumi diretti, trascurando i consumi legati alla produzione degli input necessari ai vari processi che costituiscono la filiera di produzione del bioetanolo. Il consumo idrico per la produzione di bioetanolo di prima generazione varia tra i 10 e i 324 l_{H_2O}/l_{EtOH} . Una variabilità così elevata è dovuta principalmente alle diverse richieste irrigue legate alla produzione di mais a seconda del clima e del tipo di suolo della regione considerata. I consumi idrici legati alla produzione di bioetanolo di seconda generazione sono molto minori, dal momento che le biomasse utilizzate non necessitano di irrigazione, e la stima che viene ottenuta varia tra gli 1.9 e i 9.8 l_{H_2O}/l_{EtOH} a seconda del processo di produzione considerato.

Si può concludere quindi che il bioetanolo di prima generazione comporta un consumo idrico molto maggiore rispetto alla benzina per la sua produzione, mentre i consumi legati alla produzione di bioetanolo di seconda generazione sono confrontabili con quelli legati alla produzione di benzina. L'obiettivo di questa Tesi è quello di sviluppare un modello in grado di effettuare una pianificazione strategica di una filiera di produzione di bioetanolo di prima e seconda generazione considerando aspetti economici e ambientali. In particolare l'aspetto ambientale che si vuole considerare è lo sfruttamento, da parte della filiera, delle risorse

idriche. Per il calcolo dei consumi idrici della filiera è stato adottato un approccio di tipo LCA.

Capitolo 2

SCM modellazione MILP e MoMILP

In questo Capitolo vengono presentate le tecniche di ottimizzazione di filiera, illustrando i vantaggi che derivano dall'utilizzo di tali metodologie. Nella seconda parte del Capitolo vengono riportati alcuni esempi tratti dalla letteratura in cui le tecniche descritte vengono utilizzate per la pianificazione strategica delle filiere di produzione di biocarburanti e viene spiegato a quale scopo si intende applicare tali tecniche in questa Tesi.

2.1 Tecniche SCM e analisi LCA

L'incremento del costo dell'energia e la concorrenza dei paesi in via di sviluppo (in particolare Cina e India) ha evidenziato la necessità per le industrie di processo di aumentare l'efficienza andando ad agire, non solo sul processo di produzione, ma su tutto il ciclo di vita del prodotto, dall'acquisto delle materie prime alla distribuzione e vendita del prodotto finito. Spesso le industrie moderne sono industrie multi-prodotto, multi-impianto e con clienti internazionali. I rapporti fra industrie, fornitori e clienti formano una complessa rete di scambi di materia ed informazioni. In questo contesto, è risaputo che è necessario un approccio globale per ridurre i costi operativi e di capitale, aumentare l'efficienza della filiera e aumentare la velocità di risposta dell'azienda alla variazione della domanda. Nell'industria chimica e farmaceutica, ad esempio, la logistica rappresenta un fattore cruciale di competitività: basti pensare che incide per circa il 12% sul fatturato aggregato (Di Gregorio, 2008). Il miglioramento generale dell'efficienza logistica ha fatto sì che negli ultimi anni l'incidenza dei costi logistici sul fatturato delle imprese industriali pur essendo ai livelli sopra indicati sia praticamente dimezzata.

Solo aumentando l'efficienza dell'intera filiera produttiva è possibile per le industrie di processo italiane non andare fuori mercato rispetto ad aziende di altri paesi, dove il costo della manodopera è minore e le norme ambientali meno restrittive.

Una filiera produttiva (*Supply Chain*, SC) può essere definita come un processo in cui diverse entità lavorano assieme per acquisire le materie prime, convertire le materie prime nel prodotto finito, e consegnarlo al rivenditore (Beamon, 1998). Ogni filiera produttiva è caratterizzata da un flusso di materiali da monte a valle e un flusso di informazioni in verso opposto e può risultare molto complessa, come nell'esempio di Figura 2.1.

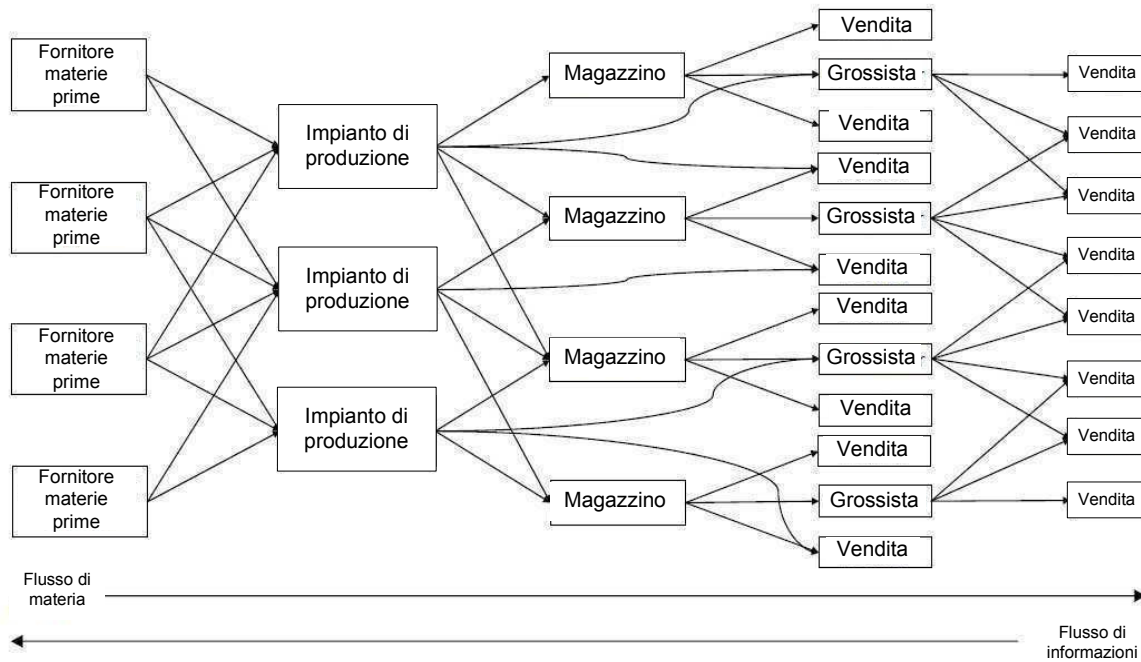


Figura 2.1 Rappresentazione di una generica filiera produttiva con la rappresentazione dei flussi di materia e di informazioni.

Vista l'estensione della rete di scambi di materia ed informazioni la pianificazione strategica di una filiera produttiva è un problema complesso,.

Il *Supply Chain Management* (SCM) si occupa della gestione di una filiera produttiva su vari livelli decisionali, a cui spesso è associato un preciso orizzonte temporale (Papegeorgiou, 2009):

- *Design and planning* ossia progettazione strategica della struttura logistica della filiera (orizzonte temporale di medio-lungo periodo);
- *Operational* cioè la programmazione delle attività e della distribuzione della filiera (su periodo medio-breve);
- *Scheduling* per la programmazione esclusivamente temporale delle attività di filiera ed in particolar modo dei livelli di stoccaggio (a breve termine).

Il design e planning serve a determinare la struttura ottimale della filiera di produzione e a decidere come usare i prodotti e a che mercati destinarli. Il livello decisionale più basso va a determinare come e quando produrre e distribuire i prodotti, una volta che la struttura è nota (essa è stata determinata al livello gerarchico precedente). La fase di scheduling serve infine a minimizzare la quantità di prodotto che si ha nei siti di stoccaggio, riuscendo al contempo a soddisfare in breve tempo le richieste dei clienti.

A seconda del problema considerato le decisioni che può prendere il *Supply Chain Manager* sono (Shah, 2005):

- Dove posizionare nuovi stabilimenti (siano essi impianti produttivi, siti di stoccaggio, etc.);

- Cambiamenti significativi agli stabilimenti esistenti (chiusura, aumento/diminuzione della produttività, etc.);
- Decisioni riguardanti il trasporto delle merci (che mezzi di trasporto utilizzare, dimensioni delle spedizioni, etc.)
- Decisioni riguardanti le materie prime (quali utilizzare, dove acquistarle, etc.);
- Allocazione dei prodotti (che prodotti produrre in un determinato impianto, che mercato fornire con quei prodotti, etc.)

La soluzione al problema non è unica, ma ci saranno diverse configurazioni che rispettano i vincoli imposti dai bilanci di materia ed energia a cui il problema è sottoposto e riesca a soddisfare le richieste dei clienti. La scelta non deve ricadere su una generica configurazione della filiera ma su quella che ottimizza uno o più aspetti ritenuti interessanti. L'efficienza della filiera risultante può essere misurata attraverso opportuni indici (Beamon, 1998), che possono essere utilizzati sia valutare le prestazioni di una filiera, sia per confrontare tra loro filiere diverse.

Delle misure adeguate sulle prestazioni di una filiera possono essere: (i) misure basate su flussi finanziari (minimizzazione dei costi, massimizzazione delle vendite, massimizzazione dei profitti, etc.); (ii) misure basate sulla felicità dei clienti (es.: minimizzazione dei tempi di consegna); o (iii) misure basate sugli impatti ambientali (minimizzazione delle emissioni di gas serra, minimizzazione dei consumi idrici, etc.).

Esistono due approcci possibili per affrontare il problema del SCM, utilizzare dei modelli *simulation based* o dei metodi *Mathematical Programming* (MP), e la scelta dipende dall'obiettivo che si vuole raggiungere. Il primo tipo di modelli viene utilizzato per analizzare nel dettaglio singole apparecchiature di un determinato processo, in cui le uniche incertezze sono sulle variabili operative (la configurazione del sistema deve essere nota e fissata). Il secondo tipo di modelli vengono usati per ottimizzare l'intera filiera la cui configurazione non è nota a priori e i singoli processi vengono trattati con modelli del tipo *black box* adottati in campo chimico per la progettazione di processo e per le reti di scambiatori (Pistikopoulos, Georgiadis, & Dua, 2008). In sostanza i primi sono modelli più accurati che vengono utilizzati per trattare problemi con pochi gradi di incertezza mentre i secondi, a scapito di una minor accuratezza, riescono ad affrontare sistemi più complessi in cui la configurazione non è nota. In particolare, come affermato da Kallrath (2000), i metodi *Mixed Integer Programming* (MIP) sono uno degli strumenti che meglio si adattano alla pianificazione strategiche di filiere produttive che siano ancora nelle prime fasi di sviluppo.

In questa Tesi si adotteranno tecniche MP e in particolare il modello sviluppato attua un'ottimizzazione multi obiettivo, la cui descrizione sarà l'oggetto della sezione successiva.

2.2 Modelli e approcci algoritmici

Gli approcci utilizzati per progettare e ottimizzare una filiera produttiva sono molteplici ma possono essere schematizzati tutti in questo modo:

- Per prima cosa viene postulata una “superstruttura”, ovvero un insieme di configurazioni che rappresenti tutte le opzioni rilevanti per la descrizione del problema reale.
- Una volta definita la superstruttura si va a formulare un modello di ottimizzazione
- Il modello viene risolto attraverso un algoritmo risolutivo opportuno portando all’individuazione della configurazione ottimale.

2.2.1 Definizione della superstruttura e modello di ottimizzazione

Per riuscire a definire la superstruttura della SC è necessario rappresentare attraverso un modello matematico il sistema considerato. Il modello non è altro che una serie di equazioni, disequazioni, relazioni logiche costituite da parametri e variabili che possono essere continue intere o binarie (Kallrath, 2000). Per determinare la configurazione ottimale del sistema si passa dalla definizione di una funzione obiettivo che deve essere minimizzata, rispettando i bilanci di materia ed energia ed eventuali condizioni logiche.

La funzione obiettivo rappresenta una misura delle performance della filiera e può tener conto di aspetti economici (costi, rischio finanziario, etc) piuttosto che ambientali (emissioni di gas serra, impatto sulle risorse idriche, etc).

In generale il problema può essere espresso nella seguente forma generale:

$$\begin{aligned}
 & \min f(\mathbf{x}) \\
 & \text{s.t. } h(\mathbf{x}) = 0 \\
 & \quad g(\mathbf{x}) \leq 0 \\
 & \quad \mathbf{x} \in \mathcal{R}^n
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

Dove $f(\mathbf{x})$ è la funzione obiettivo, $h(\mathbf{x})$ sono le equazioni che rappresentano il sistema (bilanci di materia ed energia, condizioni logiche), e $g(\mathbf{x})$ sono le disequazioni che definiscono l’insieme di condizioni logiche alle quali il sistema è soggetto. Il vettore \mathbf{x} è l’insieme di variabili continue il cui valore sarà determinato dalla soluzione del problema di ottimizzazione. Generalmente il vettore \mathbf{x} rappresenta l’insieme di variabili di stato che caratterizzano il sistema (portate dei vari prodotti, temperature, etc.).

In generale si parla di modelli deterministici se tutti i parametri del modello sono noti, viceversa si parla di modelli stocastici se vi è un’incertezza sul valore di uno o più parametri.

L’equazione (2.1) presenta solamente variabili continue. Tuttavia, spesso, per rappresentare correttamente una filiera produttiva si devono introdurre una o più variabili discrete (nella

maggior parte dei casi variabili binarie) che corrispondono a decisioni di tipo “sì”-“no” (riguardanti ad esempio la costruzione di un determinato impianto in una certa zona).

Di conseguenza l'equazione (2.1) assume la forma:

$$\begin{aligned}
 & \min f(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \\
 & s.t. \quad h(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 0 \\
 & \quad \quad g(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \leq 0 \\
 & \quad \quad \mathbf{x} \in \mathcal{R}^n, \mathbf{y} \in \{0,1\}^m
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

Dove \mathbf{x} è ancora l'insieme di variabili continue (di dimensione n) e \mathbf{y} è l'insieme di variabili discrete di dimensione m (in questo caso si sono assunte solo variabili binarie). Le variabili discrete rappresentano le variabili decisionali del problema.

Si consideri il seguente esempio: si vuole trasportare una certa quantità di un prodotto da una località ad un'altra scegliendo tra il trasporto su strada e quello su rotaia. La scelta tra i due mezzi di trasporto può essere rappresentata da una variabile binaria che assuma, ad esempio valore unitario se si decide di usare il trasporto su strada e valore nullo se si decide di utilizzare il trasporto su rotaia.

L'equazione (2.2) rappresenta un modello MIP (*Mixed Integer Programming*). Se le equazioni del modello sono tutte lineari si parla di modelli MILP (*Mixed Integer Linear Programming*), viceversa, se una o più equazioni sono non lineari si avrà un modello MINLP (*Mixed Integer Non-Linear Programming*). Le due tipologie di modelli hanno fondamenti teorici e algoritmi risolutivi diversi. Il modello sviluppato in questa Tesi è un modello MILP di conseguenza in questo capitolo verranno descritti alcuni degli algoritmi risolutivi per questo tipo di problemi. La trattazione dei metodi risolutivi per i problemi MINLP esula dagli scopi di questa Tesi.

2.2.2 Metodi risolutivi per sistemi MILP

Una volta postulata la superstruttura del sistema e costruito il modello di ottimizzazione, il problema deve essere risolto con un algoritmo di risoluzione adatto. La complessità dei sistemi trattati unita alla presenza di variabili discrete rende difficile trovare un algoritmo che risolva in modo efficiente tutti i tipi di problemi. Sono stati quindi sviluppati molti algoritmi diversi ognuno dei quali è ottimizzato per una certa tipologia di problemi. In questo Capitolo non si vogliono illustrare tutti i possibili algoritmi ma ci si vuole concentrare su quelli dedicati alla risoluzione dei problemi MILP, che verranno applicati in questa Tesi.

Tra i vari algoritmi risolutivi per i problemi MILP si vogliono ricordare (Grossmann, 2005):

- Metodo *branch and bound* introdotto per la prima volta da Land e Doig (1960) e successivamente formalizzato da Dakin (1965);
- Metodo *cutting planes* proposto da Gomory (1958);

- Metodo della decomposizione di Bender (Bender, 1962).

Tutti questi metodi si basano sulla stessa idea di partenza, ovvero quella di trasformare il problema MILP in tanti sottoproblemi LP a cui applicare il metodo del simplesso (e la sua versione rivisitata (Beale, 1968)).

Uno degli algoritmi più utilizzati è l'algoritmo *branch and bound*. L'idea di base è quella di generare delle soluzioni parziali al problema eliminando le regioni dello spazio delle soluzioni che l'algoritmo riesce a scartare a priori. In questo modo l'algoritmo riesce a partizionare il problema in un numero di sotto problemi LP limitato ma sufficiente a trovare la soluzione ottima.

2.2.2.1 Rilassamento dei problemi LP

Con il termine rilassamento del problema si intende la trasformazione del modello MILP in un modello LP in cui le variabili discrete diventano sia variabili reali appartenenti all'intervallo $[0,1]$.

Si consideri il problema MILP di equazione (2.2). Per ottenere il rilassamento del problema le m variabili binarie vengono convertite in variabili discrete appartenenti all'intervallo 0-1. L'equazione (2.2) diventa:

$$\begin{aligned}
 & \min f(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \\
 & \text{s.t. } h(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 0 \\
 & \quad g(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \leq 0 \\
 & \quad \mathbf{x} \geq 0, 0 \leq \mathbf{y} \leq 1
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

Si considerino ora due problemi rilassati, P_i e P_j , nei quali un numero k' e k'' di variabili binarie \mathbf{y}' e \mathbf{y}'' vengono fissate prima di rilassare il problema. I due problemi possono essere espressi come:

$$\begin{aligned}
 P_i \quad & \min f(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \\
 & \text{s.t. } h(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 0 \\
 & \quad g(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \leq 0 \\
 & \quad \mathbf{x} \geq 0, 0 \leq \mathbf{y} \leq 1 \\
 & \quad \mathbf{y}' \in K_i, \text{ fissato}
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

e:

$$\begin{aligned}
 P_j \quad & \min f(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \\
 \text{s.t.} \quad & h(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 0 \\
 & g(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \leq 0 \\
 & \mathbf{x} \geq 0, 0 \leq \mathbf{y} \leq 1 \\
 & \mathbf{y}'' \in K_j, \text{ fissato}
 \end{aligned} \tag{2.5}$$

dove valgono le seguenti proprietà: $K_i \subset K_j$ e $\dim\{K_i\} \leq m$. Sia f^* la soluzione del problema originario (equazione 2.2), siano f_i^* e f_j^* rispettivamente le soluzioni dei problemi P_i e P_j . Dal momento che maggiore è il numero di variabili fissate a priori, più grande sarà il valore ottimale della funzione obiettivo da minimizzare, allora devono valere le seguenti proprietà:

- Se P_i non è ammissibile, allora neanche P_j lo è;
- Se P_j è ammissibile, allora anche P_i lo è;
- Se P_j è ammissibile, allora $f_j^* \geq f_i^*$;
- Se qualche y tra le soluzioni di P_j è intera, allora $f_j^* \geq f^*$.

L'algoritmo branch and bound sfrutta queste proprietà per ridurre lo spazio delle soluzioni entro cui cercare la soluzione ottimale. Il processo iterativo viene descritto nel seguito con riferimento alla Figura 2.1.

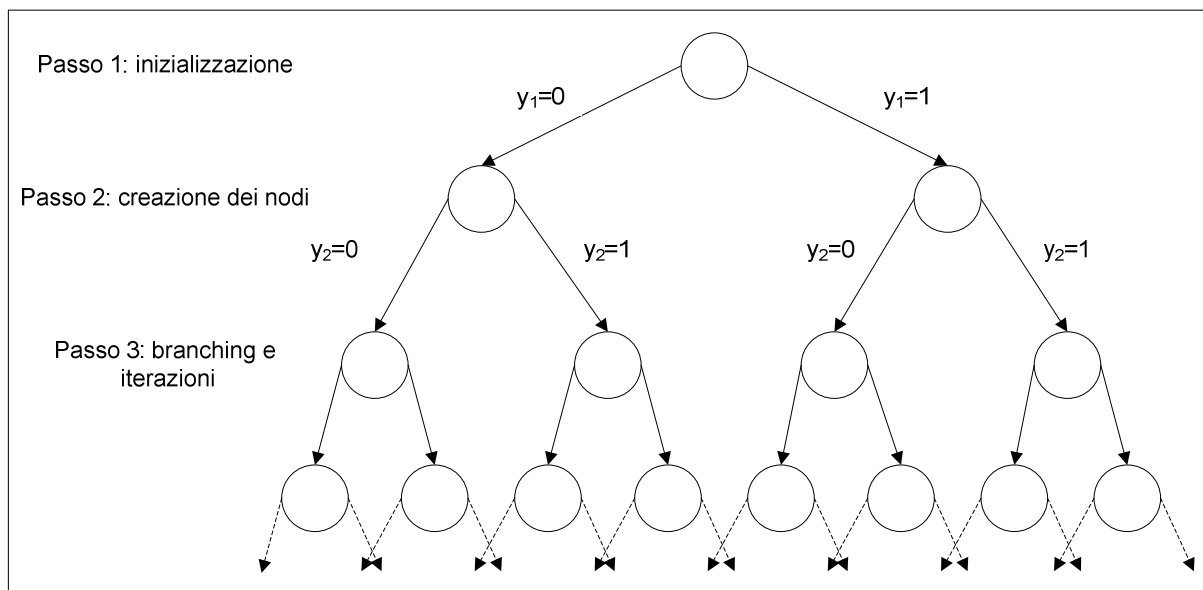


Figura 2.2 Rappresentazione del diagramma ad albero decisionale dell'algoritmo branch and bound.

L'inizializzazione viene fatta risolvendo il problema completamente rilassato, P_0 , definito dall'equazione (2.3). Senza fissare nessuna delle variabili discrete la soluzione del problema può portare a due situazioni: (i) f_0^* è la soluzione del problema se tutte le variabili binarie

risultano essere intere; altrimenti (ii) f_0^* rappresenta il più minimo limite inferiore dello spazio delle soluzioni (proprietà c).

Il passo successivo è quello di creare due sottoproblemi in cui ad una delle variabili binarie, y_1 , viene assegnato un valore intero. Le soluzioni di questi sottoproblemi danno due nuovi limiti inferiori per f^* ; ($f_1^*(y_1=0)$ e $f_1^*(y_1=1)$), il più piccolo dei due costituisce il nuovo lower bound del problema (f_{min}) (proprietà (c)). Se una delle y che non sono state fissate è intera, allora il valore della funzione obiettivo rappresenta un limite superiore per lo spazio delle soluzioni (proprietà(d)). Se la differenza tra il valore minimo e il valore massimo è inferiore ad una certa tolleranza allora la soluzione è stata trovata. Se la convergenza non è stata raggiunta allora:

- se una delle $f_1^*(y_1)$ è più grande di f_{max} , tutto il ramo che deriva da quel nodo può essere tagliato in quanto non porterà alla soluzione ottimale;
- se il valore della funzione obiettivo sta tra f_{min} e f_{max} , il nodo viene aggiunto alla lista dei nodi che si deve continuare ad analizzare.

Da ogni nodo rimasto si creano altri due sottoproblemi andando a specificare il valore di un'altra variabile binaria. Il procedimento viene iterato fino a quando non viene raggiunta la convergenza.

2.2.3 Modellazione multiobiettivo

Da quanto esposto finora appare evidente che la soluzione ottima di un problema MILP è in generale unica e coincide con la configurazione che rende minima la funzione obiettivo, che rappresenta un singolo criterio di ottimizzazione. Spesso gli aspetti che si vogliono ottimizzare sono però più di uno: ad esempio un investitore sarà interessato a minimizzare il rischio finanziario oltre che a massimizzare la redditività, un governo può essere invece interessato anche a minimizzare alcuni impatti ambientali come le emissioni di gas serra o lo sfruttamento delle risorse idriche, etc.

Se si desidera minimizzare due o più funzioni obiettivo il problema diventa un problema di ottimizzazione multiobiettivo (*Multiobjective MILP*, MoMILP), la cui caratteristica peculiare è quella di considerare due o più aspetti che devono essere ottimizzati simultaneamente.

Questa nuova caratteristica può essere espressa attraverso la cosiddetta formulazione MoMP (*Multi-objective Mathematical Programming*), secondo la quale vengono considerate k funzioni obiettivo simultaneamente:

$$\begin{aligned}
 & \min f_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}), \quad \forall j \in \{1, 2, \dots, k\} \\
 & s.t. \quad h(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 0 \\
 & \quad \quad g(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \leq 0 \\
 & \quad \quad \mathbf{x} \in \mathcal{R}^n, \mathbf{y} \in \{0, 1\}^m
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

A differenza dei modelli MILP, nei quali la soluzione, se esiste, è unica, i modelli MoMILP producono una matrice di soluzioni che sono tutte in un certo senso delle soluzioni ottimali. Solo in casi molto rari infatti tutte le funzioni obiettivo realizzano il loro minimo per la stessa configurazione della filiera. Ad esempio, se un investitore è interessato a massimizzare la resa di un certo investimento minimizzando il rischio, avrà a disposizione una serie di alternative ma quella con il rischio minimo non è mai quella con la redditività massima.

Con riferimento alla equazione (2.6), la soluzione di k funzioni obiettivo $f_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}): \mathcal{R}^{n \times m} \rightarrow \mathcal{R}^1$ è un sottoinsieme \mathbf{Z} dello spazio \mathcal{R}^k detto spazio delle soluzioni accettabili. Gli elementi di \mathbf{Z} , detti vettori obiettivo, rappresentano tutte le soluzioni sub-ottimali possibili. È necessario dare dunque una nuova definizione di soluzione ottimale. A questo proposito si da ora la definizione di Pareto efficienza (Miettinen, 1999):

Definizione 2.1: un vettore decisionale $(\mathbf{x}, \mathbf{y})^*$ è Pareto ottimale (o Pareto efficiente) se non esiste un altro vettore (\mathbf{x}, \mathbf{y}) tale che $f_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \leq f_i(\mathbf{x}, \mathbf{y})^*$ per ogni $i=1, \dots, k$ e $f_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}) < f_j(\mathbf{x}, \mathbf{y})^*$ per almeno una funzione obiettivo j . Altrimenti $(\mathbf{x}, \mathbf{y})^*$ non è ottimale.

In altre parole una soluzione è Pareto ottimale se non è possibile trovarne un'altra che riesca a migliorare una funzione obiettivo senza peggiorarne almeno una delle altre.

In generale un problema ammette molte soluzioni Pareto ottimali, e il loro insieme è detto curva di Pareto o superficie di Pareto. Tutti i punti appartenenti alla superficie di Pareto sono matematicamente equivalenti. La scelta “giusta” dipenderà dagli aspetti che interessa valorizzare maggiormente.

A seconda di quando si decide quali sono gli aspetti da tenere maggiormente in considerazione si possono distinguere tre famiglie di metodi di risoluzione:

- Metodi *a priori*;
- Metodi *interattivi*;
- Metodi *a posteriori*.

I metodi a priori sono accumulati dal fatto di attribuire un peso a ciascuna funzione obiettivo, andando così a definire una funzione obiettivo unica, prima di eseguire il modello di ottimizzazione. Il problema di questi metodi è che spesso è difficile decidere quali siano gli aspetti più importanti nella progettazione della filiera. I metodi interattivi presentano fasi alternate di dialogo con i decision makers e di calcolo in modo da individuare in poche iterazioni la soluzione migliore. Gli svantaggi maggiori di questi metodi sono due: prima di tutto richiedono un continuo scambio di informazioni con i decision makers; in secondo luogo i decision makers non hanno mai la visione dell'intero range di alternative possibili ma solo gli effetti delle loro preferenze in una certa fase del processo di ottimizzazione. I metodi a posteriori, infine, consentono di individuare l'intero set (o un numero rappresentativo) di soluzioni ottimali tra cui i decision makers potranno scegliere quella che ritengono migliore.

Lo svantaggio di questi metodi è che per sistemi molto complessi il costo computazionale per generare l'intero set di soluzioni ottimali potrebbe essere troppo elevato. Tuttavia, data la velocità attuale dei calcolatori i metodi a posteriori sono i più utilizzati.

2.2.3.1 Metodo ε -constrained

Tra i metodi a posteriori più utilizzati c'è il metodo ε -constrained. Con riferimento a un sistema con k funzioni obiettivo, il metodo si basa sull'idea di ottimizzare una sola delle funzioni obiettivo, aggiungendo al problema delle disequazioni che forzano le altre funzioni obiettivo ad essere minori di un certo valore. Il problema di partenza descritto dall'equazione (2.6) viene quindi riscritto nel modo seguente:

$$\begin{aligned}
 & \min f_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}), \\
 & \text{s.t. } f_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \leq \varepsilon_j, \quad \forall j \neq i; \\
 & \quad h(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 0 \\
 & \quad g(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \leq 0 \\
 & \quad \mathbf{x} \in \mathcal{R}^n, \mathbf{y} \in \{0,1\}^m \\
 & \quad \varepsilon_j \in [\varepsilon_j^L, \varepsilon_j^U], \quad \forall j \neq i \\
 & \quad j \in \{1, 2, \dots, k\}
 \end{aligned} \tag{2.7}$$

dove:

$$\begin{aligned}
 & \varepsilon_j^L = \min_{\mathbf{x}, \mathbf{y}} f_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}), \quad \forall j \in \{1, 2, \dots, k\} \\
 & \text{s.t. } h(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 0 \\
 & \quad g(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \leq 0 \\
 & \quad \mathbf{x} \in \mathcal{R}^n, \mathbf{y} \in \{0,1\}^m
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

mentre ad ogni soluzione il valore di ogni funzione obiettivo i viene memorizzato:

$$\varepsilon_{ij} = f_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \quad i = 1, \dots, k \tag{2.9}$$

Il limite superiore di ogni funzione obiettivo è il massimo valore di quella funzione tra tutte le soluzioni ottenute:

$$\varepsilon_i^U = \max_j (\varepsilon_{ij}) \quad i = 1, \dots, k \tag{2.10}$$

In letteratura, sono state proposte molte versioni del metodo ε -constrained per migliorarne le prestazioni ed adattarlo ad un particolare problema. In figura 2.2 viene riportato l'algoritmo proposto da Hugo e Pistikopoulos (2005) che verrà ora illustrato. Con riferimento alla figura 2.2 si può notare che esso comprende tre step preliminari: nel primo vengono risolti k problemi minimizzando un'unica funzione obiettivo per stimare l'intervallo dei valori degli

ε_j ; nel secondo viene formulato il problema con $(k-1)$ vincoli; nel terzo gli intervalli di variazione di ogni parametro ε_j vengono divisi in NQ sottointervalli. Il quarto step consiste nell'applicare il metodo ε -constrained a ciascuno degli $NQ^{(k-1)}$ intervalli definiti nello step precedente.

$$\begin{aligned}
& \min f_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}), \\
& s.t. \quad f_j(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \leq \varepsilon_j, \quad \forall j \neq 1; \\
& \quad h(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 0 \\
& \quad g(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \leq 0 \\
& \quad \mathbf{x} \in \mathfrak{R}^n, \mathbf{y} \in \{0,1\}^m \\
& \quad \varepsilon_j \in \{\varepsilon_j^1, \dots, \varepsilon_j^q, \dots, \varepsilon_j^{NQ}\}, \quad \forall j \neq 1 \\
& \quad j \in \{1, 2, \dots, k\}
\end{aligned} \tag{2.11}$$

dove :

$$\varepsilon_j^1 = \varepsilon_j^L, \quad \varepsilon_j^q = \varepsilon_j^L + q \frac{\varepsilon_j^U - \varepsilon_j^L}{NQ} \quad e \quad \varepsilon_j^{NQ} = \varepsilon_j^U \tag{2.12}$$

È importante notare che l'algoritmo non assicura né che le soluzioni trovate siano accettabili, né che siano Pareto ottimali. Dopo aver applicato dunque il metodo ε -constrained a ciascuno dei sottointervalli e aver determinato le soluzioni è necessario applicare un algoritmo che indentifichi le soluzioni non ammissibili in modo da scartarle dall'insieme finale delle soluzioni (step 5 della Figura 2.2). Una volta trovate tutte le soluzioni ammissibili si applica un algoritmo per individuare tra di esse quelle che sono Pareto efficienti (step 6 della Figura 2.2). Le soluzioni che risultano efficienti vanno a formare l'insieme di soluzioni Pareto ottimali.

2.2.3.2 Combinazione lineare

Un metodo alternativo per determinare l'insieme di soluzioni Pareto ottimali consiste nel fare una combinazione lineare tra le k funzioni obiettivo introducendo $(k-1)$ parametri con cui pesare le diverse funzioni obiettivo. Facendo variare il valore dei pesi dati alle varie funzioni obiettivo si possono ottenere tutte le soluzioni Pareto efficienti.

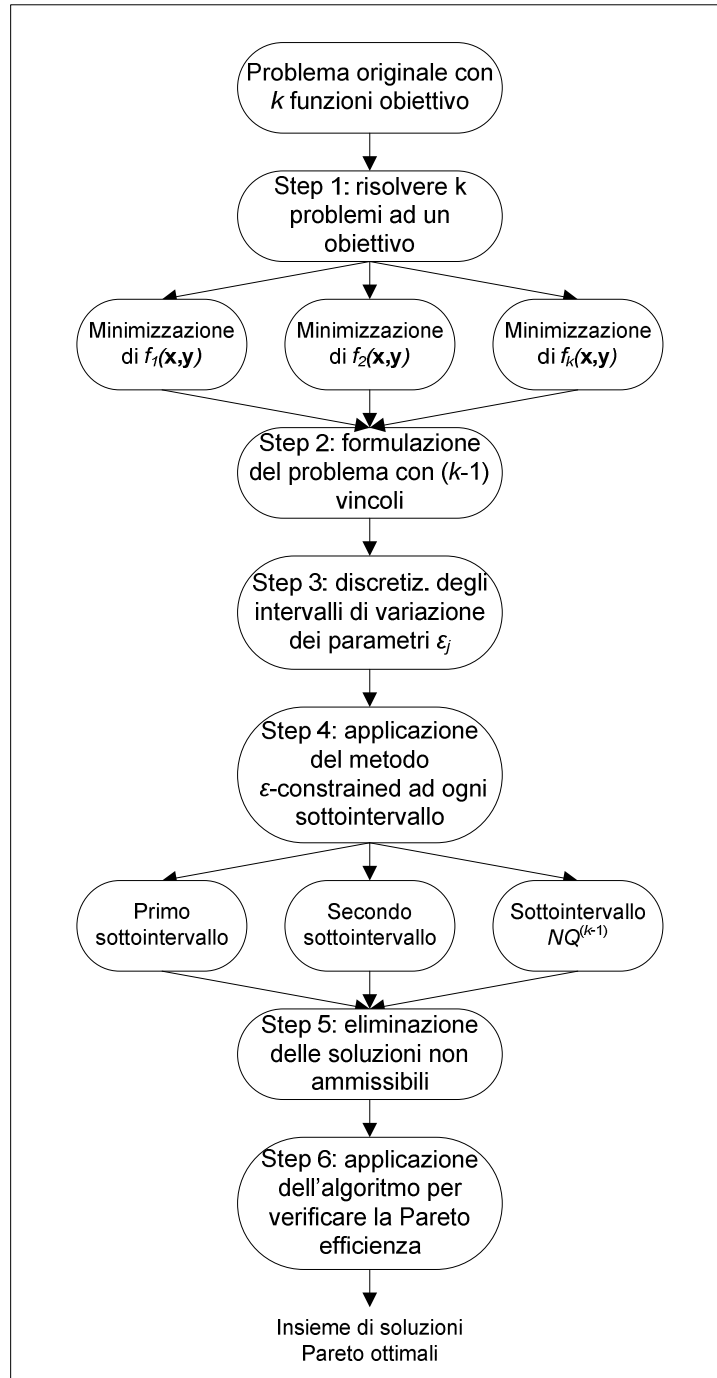


Figura 2.2 Applicazione dell' algoritmo ε -constrained proposta da Hugo e Pistikopoulos (2005).

Consideriamo un problema in cui le funzioni da minimizzare siano due. In questo caso il problema può essere formalizzato nel modo seguente: date le due funzioni obiettivo $f_1(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ e $f_2(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ si definisce una nuova funzione obiettivo, $f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{y})$:

$$f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \alpha \cdot f_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + (1 - \alpha) \cdot f_2(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \quad (2.13)$$

dove α appartiene all'intervallo $[0,1]$. Facendo variare α tra zero e uno si ottengono tutte le soluzioni Pareto ottimali.

In letteratura un esempio di applicazione di tale metodo si trova nei lavori di Markowitz *et al.* (1952), e di Poussigno *et al.* (2011), in cui le funzioni obiettivo considerate erano la redditività e il rischio finanziario di un certo investimento.

2.3 Produzione di bioetanolo

Nel primo Capitolo si è introdotto si sono introdotti i problemi legati alla produzione del bioetanolo e in questo capitolo sono state presentate le tecniche SCM e le loro applicazioni, con particolare attenzione alle tecniche di ottimizzazione multiobiettivo. Nel proseguo dell'elaborato si sono applicate le tecniche fino ad ora illustrate alla produzione di etanolo di prima e seconda generazione nel nord Italia.

Lo scopo di questa Tesi è quello di sfruttare un approccio MoMILP per effettuare una pianificazione strategica di una filiera di produzione di etanolo di prima e seconda generazione, considerando una serie di alternative tecnologiche diverse per la fase di produzione, tenendo conto sia di aspetti economici che ambientali.

Si è sviluppato un modello che serva come strumento decisionale per la progettazione di una filiera di bioetanolo a partire da mais e da stover. Le tecnologie considerate differiscono per il mix di mais e stover da cui partono per produrre etanolo. Inoltre è stata considerata anche la possibilità di usare i sottoprodotti (DDGS) e lo stover per produrre energia elettrica.



Figura 2.3 Rappresentazione schematica di una filiera di produzione di bioetanolo.

L'aspetto ambientale che si vuole considerare è lo sfruttamento delle risorse idriche da parte di una filiera di produzione di etanolo, adottando un approccio *Well-to-Tank* (WTT) per

l'analisi LCA. Con riferimento alla Figura 2.3, significa non considerare gli impatti legati alle fasi successive alla produzione.

2.4 Metodi usati nella trattazione

I dubbi riguardanti l'eccessivo sfruttamento delle risorse idriche da parte delle filiere produttive di biocarburanti si aggiungono ai già presenti dubbi riguardanti l'effettiva riduzione delle emissioni gassose e la sostenibilità economica di tali prodotti.

La ricerca per quanto riguarda la water footprint è ancora agli albori e in particolare sono pochi gli studi che sono stati fatti sui consumi idrici legati alla produzione delle bioenergie. I metodi da utilizzare per il calcolo della water footprint non sono ancora stati standardizzati, di conseguenza è necessario essere chiari sulle metodologie utilizzate e le assunzioni fatte.

Per quanto riguarda il caso del bioetanolo alcuni autori, come ad esempio Gerbens-Leenes *et al.* (2009), considerano solo i consumi idrici legati all'irrigazione della biomassa; altri adottano un approccio di tipo LCA considerando anche alcune delle fasi successive. In particolare il lavoro di Singh *et al.* (2009) considera le fasi di produzione di biomassa e di produzione dell'etanolo trascurando la fase di trasporto per diversi tipi di bioenergie (bioetanolo da mais, bioetanolo da *switchgrass*, combustione diretta dello stover, etc.). Un altro lavoro interessante è quello di Harto *et al.* (2010) che stima i consumi idrici di svariate alternative che sono promettenti dal punto di vista della riduzione delle emissioni di gas serra.

In tutti questi esempi non vengono adottate tecniche MILP per la progettazione ottimale della filiera di biocarburanti. Approcci MILP sono stati adottati con successo nei lavori di Zamboni *et al.* (2009a), Zamboni *et al.* (2009b), Giarola *et al.* (2011) e di Dunnett *et al.* (2008), per ottimizzare filiere di biocarburanti considerando aspetti economici e/o ambientali. In Zamboni *et al.* (2009a) e (2009b) viene fatta una pianificazione strategica di una filiera produttiva di etanolo da mais, adottando un modello *spatially explicit* riferito al nord Italia, minimizzando nel primo caso i costi e nel secondo le emissioni di gas serra. In Giarola *et al.* (2011) viene fatta una ottimizzazione multiobiettivo di una filiera di produzione di etanolo da mais e stover considerando diverse tecnologie di trasformazione, massimizzando la redditività della filiera e minimizzando le emissioni di gas serra. In Dunnett *et al.* (2008) viene fatta un'ottimizzazione economica di una filiera di produzione di etanolo da materiali ligno-cellulosici.

Lo scopo di questa Tesi è introdurre il problema dello sfruttamento delle risorse idriche, e sviluppare un modello che permetta di effettuare la pianificazione strategica di una filiera di biocarburanti considerando aspetti economici e ambientali in particolare andando a valutare l'impatto che la filiera ha sulle risorse idriche. È infatti fondamentale per effettuare decisioni ragionevoli considerare anche aspetti legati all'utilizzo dell'acqua da parte delle filiere di produzione di biocarburanti.

Per raggiungere questo obiettivo è stato sviluppato un modello MoMILP che andasse a massimizzare la redditività della filiera minimizzando allo stesso tempo i consumi idrici. Il modello sviluppato è stato in seguito applicato al caso della produzione di etanolo di prima e seconda generazione nel nord Italia.

2.4.1 Programma utilizzato

Il programma utilizzato per la risoluzione dei MoMILP sviluppati si è utilizzato il software di ottimizzazione CPLEX[®] (basato sul metodo Simplex) ed adottato nel sistema di modellazione GAMS 23.6[®]. Il software General Algebraic Modeling System, più comunemente conosciuto con l'acronimo GAMS[®], presentato nel 1975 all'ISMP di Budapest, fu progettato dalla GAMS Development Corporation per modellare problemi mixed-integer lineari e non-lineari e fu inoltre il primo software ad adottare l'Algebraic Modeling Language (AML). Inizialmente lo sviluppo del software di modellazione GAMS[®] fu finanziato dalla International Bank for Reconstruction and Development ed eseguito dal Development SCM e modellazione MILP 25 Research Center di Washington DC. Nel 1987 il centro americano di ricerca e sviluppo fondò la GAMS Development Corporation. Lo sviluppo del programma ha richiesto la stretta collaborazione di matematici, ingegneri ed economisti poiché questi sono tra i maggiori utilizzatori del software. Tra i primi esempi di sinergia fra economia, ingegneria chimica, informatica e programmazione matematica vi è l'opera di Manne (1956) che applicò la programmazione lineare per studiare le operazioni di raffinazione del greggio. Negli anni successivi, sino ai giorni nostri, grazie anche allo sviluppo delle maggiori potenze computazionali dei processori e di avanzate teorie algoritmiche, si sono potuti affrontare problemi complessi che sono rappresentati e previsti, con sempre maggior precisione. Economia, finanza e ingegneria chimica sono stati i campi scientifici che maggiormente hanno contribuito e sollecitato lo sviluppo di GAMS[®].

Capitolo 3

Il consumo di risorse idriche: water footprint

In questo capitolo si vuole introdurre il concetto di *water footprint* applicato a un'analisi LCA del bioetanolo.

Nella prima parte del capitolo viene data la definizione di water footprint con le varie tipologie di approccio e metodologie di calcolo.

Nella seconda parte si applica il concetto di water footprint al problema considerato in questa tesi, vengono specificati i confini del sistema, la tipologia di water footprint considerata e si spiega come sono stati raccolti i dati necessari all'analisi, indicandone le fonti.

3.1 Water footprint: definizione e tipi di risorse idriche

Il concetto di water footprint è stato introdotto per la prima volta in Hoekstra *et al.* (2003). La water footprint di un prodotto, sia esso un bene o un servizio, è definita come il volume totale di acqua dolce che viene utilizzato, direttamente o indirettamente, per produrre quel prodotto. I consumi diretti sono i consumi idrici del processo di produzione del prodotto, i consumi indiretti sono i consumi dei processi di produzione dei composti chimici ed altri input necessari alla produzione del prodotto di cui si vuole valutare la water footprint.

Prima dell'introduzione del concetto di water footprint il consumo idrico veniva valutato attraverso la stima del cosiddetto *water withdrawals* ovvero il volume d'acqua prelevato da fiumi o falde per produrre un certo prodotto.

La water footprint differisce dal water withdrawals per tre aspetti fondamentali:

- Non include l'acqua che, dopo essere stata prelevata da una fonte, torna subito in essa. Ad esempio la frazione di acqua usata per l'irrigazione che torna subito in falda non viene conteggiata nel calcolo della water footprint;
- Può considerare diversi tipi di risorsa idrica (*blue, green e grey*);
- Non considera solo i consumi diretti ma anche quelli indiretti.

È possibile definire diversi tipi di water footprint a seconda del tipo di risorsa idrica che si considera. Nel paragrafo §3.1.2 vengono definiti i vari tipi di acqua.

3.1.1 Blue, green e grey water

L'acqua può essere classificata in tre diversi tipi (Hoekstra *et al.*, 2011): la *blue water*, la *green water* e la *grey water*.

Con blue water si intende l'acqua di fiume o di falda. Un'ulteriore distinzione può essere fatta tra light blue water, dark blue water e black water, che sono rispettivamente acqua di fiume, di falda e fossile.

Con green water si intende l'acqua piovana che non va direttamente ad alimentare fiumi e falde ma resta immagazzinata nel terreno sotto forma di umidità o nella vegetazione.

Il concetto di grey water è stato invece introdotto per dare una misura in termini volumetrici di quanto inquinante sia un certo processo. Essa è definita come la quantità d'acqua necessaria a diluire le sostanze inquinanti prodotte da un processo in modo che la loro concentrazione non vada a minare la qualità del corpo idrico accettore.

In figura 3.1 vengono rappresentate con un diagramma a blocchi la green e la blue water footprint.

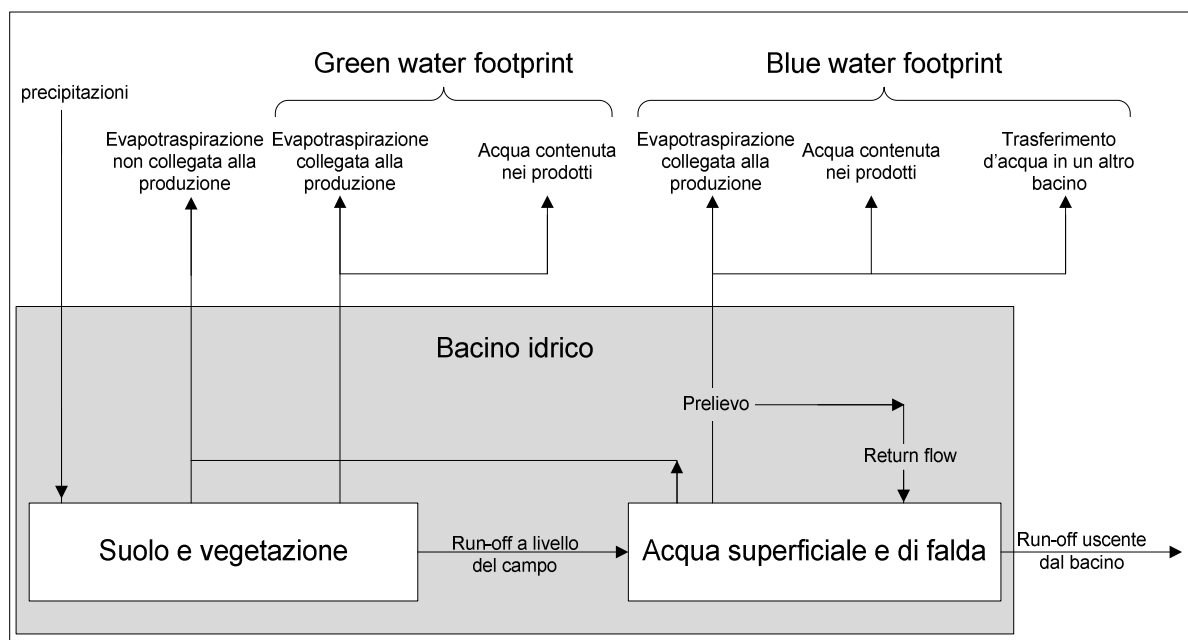


Figura 3.1 Rappresentazione attraverso un diagramma a blocchi della green e blue water footprint. (Hoekstra *et al.* (2011)).

È importante sottolineare che per calcolare la blue water footprint si deve sottrarre alla quantità d'acqua che viene prelevata da fiumi o falde il *return flow*, ovvero l'acqua che ritorna subito nel bacino idrografico. Un esempio è l'acqua utilizzata per l'irrigazione che percola attraverso il terreno e ritorna in falda.

3.2 Calcolo della water footprint

La procedura adottata per il calcolo della water footprint di un prodotto è sempre la stessa, sia esso un prodotto agricolo, industriale o un servizio.

Il primo passo è quello di schematizzare il processo di produzione di tale prodotto, scomponendolo in una serie di step di processo. Per ogni step si stima il consumo idrico e l'acqua che viene inquinata trovando così il valore della water footprint dello step.

La water footprint del processo è pari alla somma delle water footprint di tutti gli step in cui il processo è stato scomposto. La water footprint del prodotto è pari alla somma delle water footprint di tutti i processi che sono presenti nella filiera di produzione di tale prodotto.

A partire dalla water footprint dei prodotti è possibile definirne altre. Si può calcolare ad esempio la water footprint di un consumatore sommando le water footprint dei prodotti che utilizza, oppure la water footprint di un'area geografica sommando le water footprint di tutti i processi in essa presenti.

In figura 3.2 vengono rappresentati attraverso un diagramma a blocchi le varie water footprint che si possono calcolare.

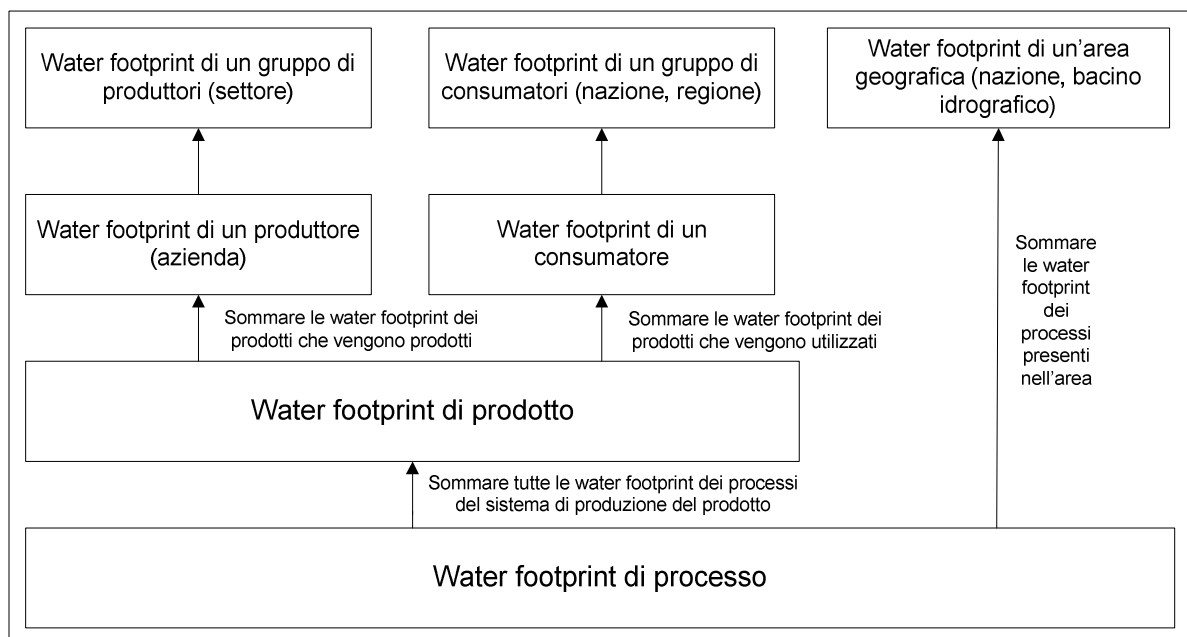


Figura 3.2 Water footprint di un processo come blocco base per il calcolo delle altre water footprint. (Hoekstra et al. (2011)).

Viene ora fatto un breve esempio di calcolo di water footprint di un consumatore.

Si supponga di voler calcolare la water footprint di un individuo che mangia una bistecca. La sua water footprint sarà data dalla somma dei consumi diretti e da quelli indiretti. I consumi diretti sono l'acqua che utilizza per preparare e cucinare la carne. I consumi indiretti sono tutti i consumi diretti degli step precedenti: la coltivazione della soia per fare il mangime, l'allevamento degli animali, la preparazione della bistecca, la vendita presso il macellaio.

In figura 3.3 viene riportato lo schema della filiera di produzione della bistecca che è stata utilizzata per fare l'esempio.

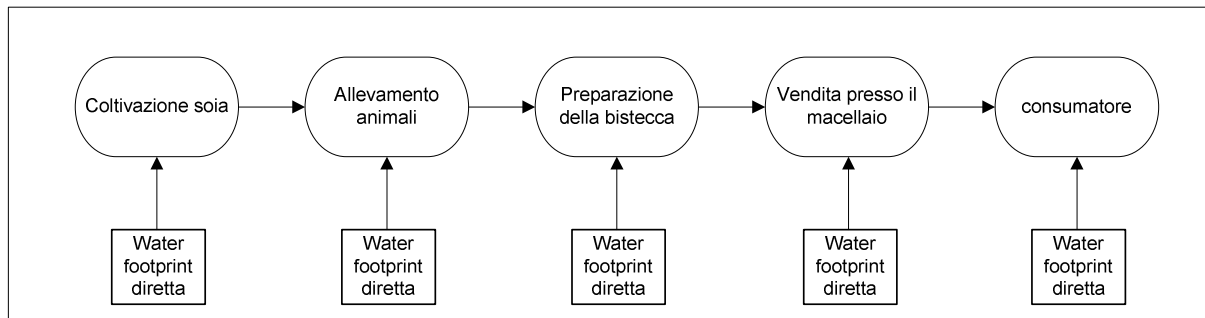


Figura 3.3 *Water footprint dirette e indirette di ogni fase della filiera di produzione di un prodotto animale. (Hoekstra et al. (2011)).*

La water footprint può essere espressa come volume d'acqua per unità di tempo o per unità di prodotto. A sua volta la quantità di prodotto può essere espressa in massa (tipico dei prodotti agricoli), in pezzi (tipico di alcuni prodotti agricoli o industriali) o in quantità di energia in esso contenuta (tipico dei carburanti o dell'energia elettrica).

3.2.1 Water footprint di uno step di processo

3.2.1.1 Blue water footprint

La blue water footprint è un indicatore del consumo della cosiddetta *blue water*, ovvero acqua superficiale o di falda. Il termine consumo si riferisce al fatto che l'acqua viene prelevata dal bacino idrico e non viene immediatamente reimpressa in esso perché:

- Evapora;
- Viene incorporata nel prodotto;
- Viene reimpressa in un altro bacino o in mare;
- Viene reimpressa dopo un certo periodo di tempo.

“Consumo” d'acqua non significa che l'acqua sparisce ma che non viene reimpressa immediatamente o nello stesso bacino da cui è stata prelevata. In questo senso la blue water footprint fornisce una misura della blue water che viene consumata per produrre un certo prodotto.

La blue water footprint, WF_{blue}^{pr} [m^3/h], di un process step viene calcolata come:

$$WF_{blue}^{pr} = BWE + BWI + LRF \quad (3.1)$$

dove BWE [m^3/h] è l'acqua che evapora, BWI [m^3/h] l'acqua che viene incorporata nel prodotto e LRF [m^3/h] è quella parte di return flow che non è riutilizzabile nello stesso periodo oppure nello stesso bacino dal quale si è fatto il prelievo o perché l'acqua va in un altro bacino o in mare o perché torna nello stesso bacino ma dopo un certo periodo di tempo. Se i dati lo permettono si può fare un'ulteriore distinzione tra acqua di fiume (light blue water), di falda (dark blue water) e fossile (black water).

Un caso particolare di blue water è la cosiddetta *harvested rainwater* ovvero l'acqua piovana che viene raccolta in bacini artificiali e utilizzata, ad esempio, per l'irrigazione. In questo caso infatti l'acqua piovana è considerata blue water perché se non fosse stata raccolta sarebbe andata ad alimentare il bacino idrico.

Si vuole concludere questa sezione spiegando come deve essere trattata l'acqua che viene riciclata all'interno di un processo o riutilizzata. La distinzione che viene fatta tra riciclo e riutilizzo fa riferimento alla destinazione dell'acqua. Si parla di riciclo quando l'acqua viene riutilizzata all'interno dello stesso processo dal quale è uscita, si parla invece di riutilizzo quando viene utilizzata per altri scopi. Nel caso del riciclo può essere fatta un'ulteriore distinzione tra il riciclo di wastewater (dopo essere stata depurata) e il riciclo di acqua evaporata (dopo averla fatta condensare).

In figura 3.4 viene mostrato un semplice esempio in cui si ha sia riciclo (recycling) che riutilizzo (reuse).

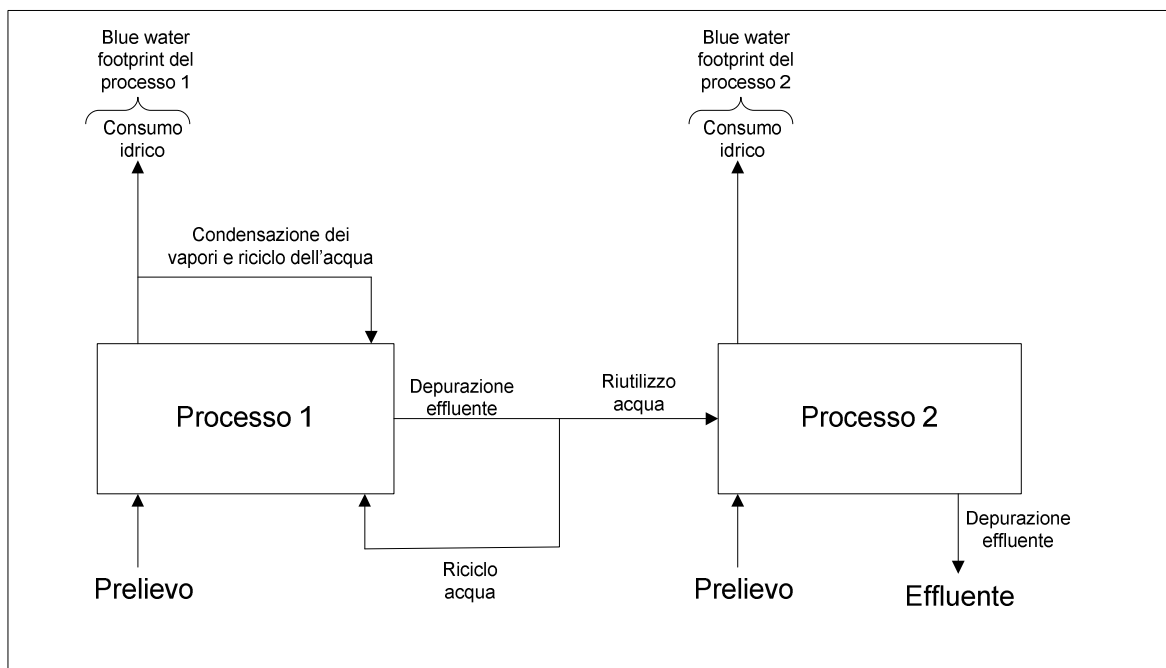


Figura 3.4 Schema di un processo con riciclo interno e riutilizzo di acqua per un secondo processo. Hoekstra et al. (2011).

Lo schema evidenzia che è il consumo d'acqua di ciascun processo a determinarne la blue water footprint. Il riciclo e il riutilizzo portano ad una riduzione della water footprint del processo solo se vanno a ridurre la richiesta di acqua che deve essere prelevata dal bacino idrico.

Riciclo e riutilizzo possono servire anche a ridurre la grey water footprint ma questo verrà discusso nel capitolo §3.2.1.3 .

3.2.1.2 Green water footprint

La green water footprint è un indicatore dell'utilizzo da parte dell'uomo della cosiddetta green water, ovvero quella parte di acqua piovana che non va a ricaricare i fiumi o le falde ma resta immagazzinata nel suolo o nella vegetazione.

La green water footprint è il volume di acqua piovana che viene consumato durante un processo produttivo. Come si può intuire esso è particolarmente rilevante per le coltivazioni.

La green water footprint di un process step, WF_{green}^{pr} [m^3/h], viene calcolata come:

$$WF_{green}^{pr} = GWE + GWI \quad (3.2)$$

Dove GWE [m^3/h] è la green water che evapora e GWI [m^3/h] è la green water che viene incorporata nel prodotto. Essa può essere misurata o stimata attraverso delle formule empiriche o con dei modelli che calcolano l'evapotraspirazione in funzione di dati climatici, tipo di suolo e di coltivazione.

3.2.1.3 Grey water footprint

La grey water footprint è definita come il volume di acqua necessario a diluire gli inquinanti prodotti da uno step di processo in modo che essi non vadano a compromettere la qualità dell'acqua.

Per calcolare la grey water footprint, WF_{grey}^{pr} [m^3/h], si divide il carico di sostanza inquinante L [kg/h] per la differenza tra la massima concentrazione ammissibile di inquinante (c_{max} [kg/m^3]) e la concentrazione naturale dell'inquinante nel corpo idrico (c_{nat} [kg/m^3]):

$$WF_{grey}^{pr} = \frac{L}{c_{max} - c_{nat}} \quad (3.3)$$

Con concentrazione naturale si intende la concentrazione dell'inquinante che si avrebbe nel corpo idrico senza l'intervento dell'uomo. Se la sostanza non è presente in natura o non si conosce la sua concentrazione naturale si pone c_{nat} uguale a zero.

La massima concentrazione ammissibile, è definita per molte sostanze da leggi nazionali o regionali e può variare secondo il tipo di corpo idrico o a seconda dell'area geografica. Ne

consegue che a parità di carico inquinante si possono avere grey water footprint diverse a seconda del corpo idrico considerato.

In particolare, può essere opportuno distinguere tra la grey water footprint per l'acqua di falda e la grey water footprint per l'acqua superficiale in quanto la concentrazione massima ammissibile è spesso legata alla potabilità dell'acqua per l'acqua di falda mentre è determinata da considerazioni di tipo ecologico per l'acqua superficiale. Di solito la concentrazione massima ammissibile di un inquinante è maggiore per l'acqua superficiale.

Per quanto riguarda il calcolo del carico di inquinante si devono distinguere i seguenti due casi: sorgente puntiforme e sorgente distribuita.

Nel caso di sorgente puntiforme il carico di inquinante L è dato dalla differenza tra la portata di inquinante uscente dal processo e la portata di inquinante che viene sottratta dall'ambiente attraverso l'acqua che viene prelevata dal bacino idrico:

$$L = Q_{out} \cdot c_{out} - Q_{in} \cdot c_{act} \quad (3.4)$$

dove Q_{in} e c_{out} [kg/m^3] rappresenta la concentrazione di inquinante nell'effluente liquido del processo e c_{act} [kg/m^3] rappresenta la concentrazione dell'inquinante nel bacino idrico prima che venga contaminato dall'effluente.

Un caso particolare di inquinamento è il cosiddetto inquinamento termico. In questo caso nell'equazione (3.3) alle concentrazioni vanno sostituite le temperature. In assenza di linee guida locali, come massimo salto termico ammissibile va scelto il valore di 3°C (EU, 2006).

Nel caso di una sorgente diffusa di inquinante la determinazione del carico L è più complessa. Un esempio di sorgente diffusa è l'uso di fertilizzanti e pesticidi in agricoltura. Del carico totale che viene applicato solo una frazione raggiunge il corpo idrico e va quindi a contribuire alla grey water footprint. Il metodo più semplice per stimare il carico di inquinanti è assumere che una certa percentuale fissa del carico totale raggiunga il corpo idrico. Per un'analisi più accurata si possono usare modelli che vanno a calcolare come diffondono gli inquinanti nel terreno.

Nel caso in cui l'acqua venga riciclata o riutilizzata completamente non si ha scarico nel corpo idrico e la grey water footprint deve essere posta uguale a zero. La grey water footprint viene posta uguale a zero anche se l'acqua viene trattata e la concentrazione degli inquinanti raggiunge un valore inferiore a quello del corpo idrico accettore. Nel caso di water footprint negativa infatti essa deve sempre essere posta uguale a zero.

3.2.2 Water footprint di un prodotto

Per stimare la water footprint di un prodotto, si deve identificare il "processo di produzione" attraverso il quale viene realizzato il prodotto.

Il processo di produzione deve essere scomposto in una serie di "step di processo".

Un esempio semplificato di sistema di produzione è la seguente sequenza di step per la produzione di una maglietta di cotone: coltivazione del cotone, raccolta, filatura del filo, tessitura della maglietta, finitura.

I sistemi reali hanno raramente una struttura lineare, spesso assumono una struttura ad albero in cui più step precedono uno step successivo. Ad esempio se si vuole schematizzare il processo di produzione della carne esso appare come un albero: si devono produrre il mangime e tutte le altre cose necessarie all'allevamento del bestiame, far crescere gli animali e infine macellarli producendo la carne.

Anche la struttura ad albero risulta insufficiente se si considera di avere più di un prodotto finale, ad esempio le vacche producono sia carne che latte e cuoio. In questo caso il processo è diventa una rete di processi collegati tra loro.

In generale dunque un processo è una rete di processi collegati tra loro, a volte anche in modo circolare. Per riuscire a calcolare la water footprint di un prodotto si deve, quindi, riuscire a schematizzare il processo di produzione di tale prodotto con un numero finito di step collegati tra loro. Per raggiungere questo scopo si devono fare una serie di assunzioni e semplificazioni, trascurando gli step che non contribuiscono in modo rilevante al consumo idrico totale. Un'altra cosa importante da decidere è dove troncare l'analisi sia a monte che a valle. Si deve cioè stabilire dove far iniziare la filiera e quale deve essere considerato lo step finale.

Il calcolo della water footprint di un prodotto può essere fatto in tre modi: con l'approccio *chain-summation approach*, con l'approccio *stepwise accumulative approach* o con il metodo dell'espansione dei confini del sistema. Il primo può essere applicato solo a dei casi particolari mentre il secondo e il terzo sono metodi più generali. I tre metodi sono descritti nel seguito.

3.2.2.1 Chain-summation approach

Questo approccio è il più semplice ma può essere applicato solo nel caso in cui il processo di produzione abbia un solo output (figura 3.5). In questo caso particolare, le water footprint associate ai vari step di processo del sistema di produzione possono essere tutte attribuite al prodotto principale.

In questo semplice processo di produzione, la water footprint del prodotto j , WF_j [m^3/t], è uguale alla somma delle water footprint degli step di processo diviso per la quantità di prodotto j prodotta, come viene riportato nella seguente equazione:

$$WF_j = \frac{\sum_{s=1}^k WF_s^{pr}}{P_j} \quad (3.5)$$

dove WF_s^{pr} [m^3/h], è la water footprint dello step di produzione s e P_j [t/h], è la portata di prodotto p .

In figura 3.5 viene riportato un esempio di schema di processo con un unico output.

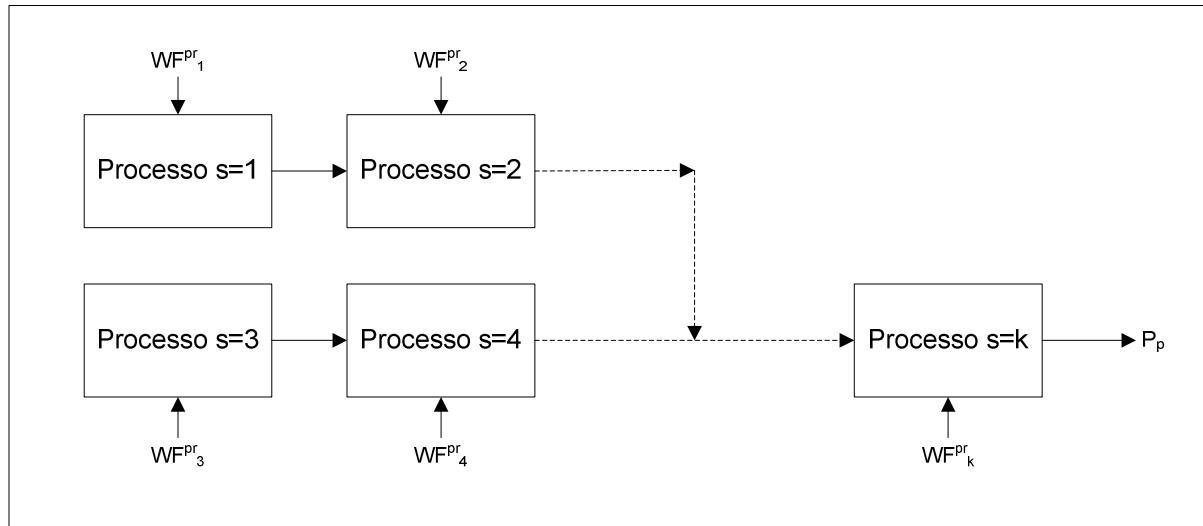


Figura 3.5 Schematizzazione di un processo di produzione con un unico output. La water footprint del prodotto j è la somma delle water footprint di tutti gli step che costituiscono il sistema di produzione. (Hoekstra et al. (2011)).

Nella realtà, sistemi di produzione di questo tipo sono molto rari, è dunque necessario un approccio più generale, che possa distribuire tra più prodotti l'acqua consumata nel processo evitando un doppio conteggio.

3.2.2.2 Stepwise accumulative approach

Questo approccio è un modo generale per calcolare la water footprint di un prodotto basandosi sulle water footprint degli input necessari al processo di produzione di quel prodotto e la water footprint del processo stesso.

Se il processo ha un solo output la sua water footprint sarà la somma delle water footprint di tutti gli input più la water footprint del processo; al contrario, se si hanno molti output e un solo input si deve distribuire la water footprint dell'unico input tra i vari prodotti. Questa distribuzione può essere fatta in base al peso, al prezzo o al contenuto energetico degli output.

In figura 3.6 viene riportato il caso più generale, ovvero un processo con y input e z output con y e z maggiori di uno.

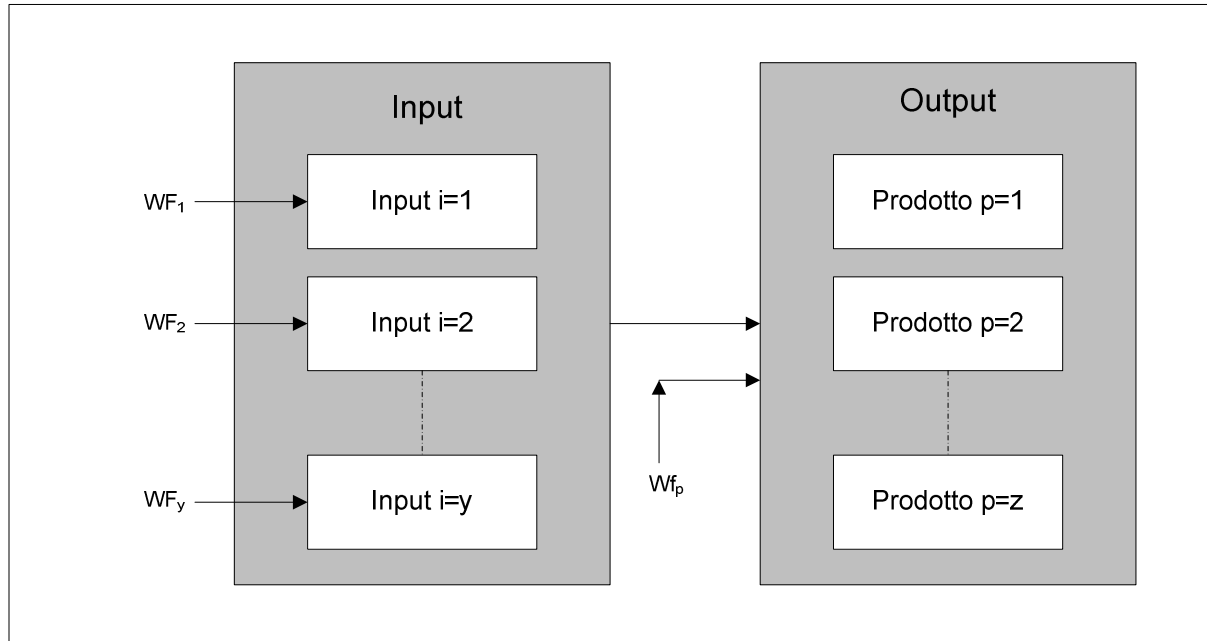


Figura 3.6 Schematizzazione dell'ultimo step di processo del sistema di produzione del prodotto j . La water footprint del prodotto j viene calcolata a partire dalle water footprint degli input necessari al processo e dalla water footprint del processo. (Hoekstra et al. (2011)).

In generale la water footprint di un prodotto j , WF_j [m^3/t], viene calcolata utilizzando l'equazione:

$$WF_j = \left(WF_j^{pr} + \sum_{i=1}^y \frac{WF_i}{f_{j,i}} \right) \cdot fv_j \quad (3.6)$$

dove WF_j^{pr} [m^3/h] è la water footprint del processo di produzione di j a partire dagli y input i e WF_i è la water footprint dell'input i .

Il fattore $f_{j,i}$ è definito come la quantità di prodotto j ottenuta, w_j [kg/h], per unità di input i utilizzata (w_i [kg/h]):

$$f_{j,i} = \frac{w_j}{w_i} \quad (3.7)$$

Il fattore fv_j è il fattore di allocazione del prodotto j il cui calcolo può essere fatto in base al prezzo, al peso (come in Singh et al. (2009)) o al contenuto energetico (come in Harto et al. (2010)). La seguente equazione riporta l'esempio di fattore di allocazione in base al prezzo:

$$fv_j = \frac{MP_j \cdot w_j}{\sum_{v=1}^z MP_v \cdot w_v} \quad (3.8)$$

Dove MP_j [€/kg] è il prezzo del prodotto j e w_j [kg/h] è la portata di prodotto j uscente dal processo.

Se al posto del prezzo si utilizza il contenuto energetico, espresso ad esempio dal potere calorifico inferiore (Lower Heating Value, LHV) si ottiene un fattore di allocazione su base energetica, che avrà in generale un valore diverso.

Nel resto della Tesi questo metodo è chiamato metodo di allocazione.

3.2.2.3 Metodo di espansione

La metodologia per il calcolo della water footprint applicata ai biocarburanti è ancora agli albori e non c'è un metodo universalmente riconosciuto. Il riferimento principale (Hoekstra *et al.* (2011)) considera solo l'allocazione. Tuttavia, vista l'incertezza sul metodo e visto che per il calcolo della carbon footprint, che ha un'ampia bibliografia alle spalle (CONCAWE, 2006) viene sconsigliato l'utilizzo dell'allocazione tra i prodotti, si è cercato di applicare anche il metodo di espansione dei confini del sistema.

Questo metodo viene raccomandato dagli standard ISO (ISO, 2006) e consiste nell'attribuire al prodotto principale l'intero consumo idrico del processo e sottrarre dal calcolo della water footprint l'acqua che si risparmia utilizzando i prodotti secondari.

Ad esempio, nel processo di produzione di bioetanolo a partire da stover, come avviene in ogni processo di produzione di bioetanolo da materiale lignocellulosico, si ha la produzione di un eccesso di energia elettrica che viene immesso nella rete nazionale. Al consumo idrico del processo si deve quindi sottrarre la quantità d'acqua che si è risparmiato utilizzando l'energia elettrica prodotta dal processo al posto di quella della rete nazionale. Nel processo di produzione di bioetanolo da mais, invece, il sottoprodotto è il DDGS che viene venduto come mangime. In questo caso si dovrà sottrarre al consumo idrico del processo l'acqua che viene risparmiata utilizzando DDGS al posto di mangimi convenzionali prodotti utilizzando la soia. Vista l'incertezza sul metodo si è deciso di adottare sia il metodo di espansione con i crediti che senza crediti.

3.2.3 Indici di stress idrico

Il valore della water footprint non è sufficiente a capire se il processo considerato sia molto o poco impattante sulle risorse idriche. Per capirlo infatti è necessario confrontare l'acqua consumata dal processo con l'acqua disponibile nel bacino idrogeografico. Per questo motivo è opportuno calcolare un fattore di stress idrico.

Van Oel *et al.* (2009) ha proposto tre indicatori di stress idrico:

- il *water competition level*;
- il *water to availability ratio* considerando i requisiti idrici ambientali;
- il *water to availability ratio* senza considerare i requisiti idrici ambientali.

Il primo è il risultato del rapporto tra l'acqua disponibile in un bacino idrografico diviso il numero di persone che abitano in quell'area geografica. Un valore di questo indice superiore a $1700 \text{ m}^3/(\text{persona}\cdot\text{anno})$ è considerato sufficiente, se è inferiore a tale valore si ha una situazione di stress idrico.

Il secondo è il risultato del rapporto tra l'acqua prelevata da un certo processo diviso l'acqua dolce disponibile nel bacino dove risiede il processo meno quella che serve a sostenere l'ecosistema.

Il terzo è il risultato del rapporto tra l'acqua prelevata da un certo processo diviso la totalità dell'acqua dolce disponibile nel bacino dove esso risiede.

In questa Tesi si è deciso di utilizzare il *Water Withdrawals to Availability Ratio* (WtAR) che è definito dall'equazione:

$$WtAR = \frac{H_2O_{prelevata}}{H_2O_{disponibile}} \quad (3.9)$$

In tabella numero 3.1 vengono riportati i valori di soglia affinché un processo venga ritenuto poco o molto stressante dal punto di vista idrico.

Tabella 3.1 *Classificazione dello stress idrico secondo l'indice Water to Availability Ratio.*

WtAR	Stress idrico
< 0.2	Nessuno stress idrico
0.2-0.4	Medio stress idrico
0.4-0.8	Alto stress idrico
>0.8	Altissimo stress idrico

Il termine di disponibilità d'acqua, $H_2O_{disponibile}$, deve essere calcolato a partire da dati specifici del bacino idrografico considerato. Se i dati lo consentono è opportuno distinguere tra acqua superficiale e di falda in modo da avere una stima dell'indice di stress idrico se si deve usare solo acqua di falda. L'implementazione dell'indice di stress idrico all'interno del modello sviluppato e i dati utilizzati per il calcolo saranno illustrati nella sezione §4.1.5.1.

3.3 La water footprint nella filiera di produzione del bioetanolo

Dopo aver introdotto il concetto di water footprint e aver riportato la procedura per il calcolo della water footprint di un generico prodotto, in questa sezione si vuole applicare tale procedura alla produzione di bioetanolo.

Nel calcolo della water footprint è importante definire i confini del sistema e la tipologia di acqua che si vuole considerare, quindi, dopo aver analizzato alcuni esempi di letteratura, si espongono le assunzioni che sono state fatte e si indicano gli step che vengono considerati.

3.3.1 Definizione del problema

Il problema considera un territorio di una certa estensione, nel quale si vuole installare un impianto di produzione di bioetanolo. Si intendono considerare dieci diverse tecnologie di trasformazione che partano da due materie prime di partenza: il mais e lo stover.

Le tecnologie considerate sono il DGP (Dry Grind Process) per il bioetanolo da mais e il DAP (Diluite Acid Prehydrolysis) per il bioetanolo da stover. Oltre a questi due tipi di impianti sono state considerate anche delle tecnologie ibride che utilizzano sia mais che stover, in rapporto diverso, per produrre etanolo che poi viene purificato con un treno di distillazione unico. È stata considerata anche la possibilità di bruciare il DDGS per produrre energia elettrica anziché venderlo come mangime. Analogamente si assume anche che lo stover possa essere bruciato per produrre l'energia elettrica necessaria al DGP.

Per il calcolo della water footprint si è utilizzato un approccio LCA, come suggerito dagli standard ISO (ISO, 2006).

3.3.2 Esempi di letteratura

Eseguendo una ricerca bibliografica si è notata una notevole varietà di scelte per quanto riguarda il tipo di water footprint da considerare, ma soprattutto per quanto riguarda la definizione dei confini del sistema. In Tabella 3.2 vengono riportati alcuni esempi significativi.

Tabella 3.2 Consumi idrici considerati nei riferimenti bibliografici.

Ref.	Consumi diretti	Consumi indiretti
Gerbens-Leenes, W. et al (2009)	Irrigazione (blue e green water).	-
Wu, M. et al. (2009)	Irrigazione (blue water), make-up del processo di produzione.	-

Singh, S. <i>et al.</i> (2009)	Irrigazione (blue e green water) make-up del processo di produzione.	Produzione fertilizzanti, reagenti e combustibili fossili.
Harto, C. <i>et al.</i> (2010)	Irrigazione (blue water), make-up del processo di produzione, distribuzione prodotto.	Produzione fertilizzanti, pesticidi e diserbanti, costruzione impianto.

I consumi diretti sono la somma dell'acqua utilizzata nelle varie fasi, ovvero l'acqua usata per l'irrigazione nella fase agricola e il make-up di processo nella fase di produzione. Si può notare che c'è accordo tra le fonti nel considerare l'impatto dovuto all'irrigazione del mais e quello legato al make-up.

I consumi indiretti invece, ovvero quelli legati alla produzione dei reagenti e degli altri input necessari alle varie fasi della filiera non vengono sempre considerati.

3.3.3 Confini del sistema e tipo di acqua

Come studio preliminare e vista la disponibilità dei dati si è deciso di considerare la blue water, come viene fatto da Harto *et al.* (2010).

Per quanto riguarda i confini del sistema si è deciso di considerare i seguenti step:

- produzione della biomassa (mais o stover);
- trasporto della biomassa;
- processo di produzione del bioetanolo.

Per la produzione della biomassa e la produzione del bioetanolo sono stati considerati sia gli impatti diretti che gli indiretti, ovvero quelli legati alla produzione di combustibili fossili e prodotti chimici necessari alle due fasi (fertilizzanti, pesticidi, reagenti necessari al DGP e al DAP).

Per la fase di trasporto invece si è adottato l'approccio seguito da King and Webber (2008) considerando solo gli impatti indiretti legati alla produzione del carburante consumato dai camion.

Non si sono invece considerate le fasi successive alla produzione dell'etanolo, ovvero quella di distribuzione e quella di vendita. Sono stati inoltre trascurati i consumi relativi alla costruzione degli impianti, che venivano considerati da Harto *et al.* (2010).

Dal momento che il processo di produzione della biomassa e quelli di produzione del bioetanolo presentano più di un output si deve decidere che metodo utilizzare per calcolare la water footprint dei vari step. Le alternative sono utilizzare il metodo dell'allocazione o quello di espansione.

Si è deciso di procedere in parallelo utilizzando sia il metodo di espansione, come viene fatto per la carbon footprint, sia utilizzando un'allocazione energetica tra i prodotti per la fase agricola e per quella di produzione dell'etanolo. È stato eseguito anche un confronto con la letteratura.

3.3.4 Dati per l'analisi LCA

Siccome il modello necessita di dati che dipendono dalle caratteristiche del territorio considerato si è cercato di adattare i dati disponibili in letteratura alle caratteristiche del nord Italia. In Tabella 3.3 vengono riportate le fonti da cui sono stati ricavati i dati.

Tabella 3.3 Dati di letteratura per le fasi del ciclo di vita.

Fase	Consumi considerati	Ref.
Produzione mais (consumi diretti)	Irrigazione (blue water)	Mekonnen;Hoekstra (2010)
Produzione mais e stover (consumi indiretti)	Produzione fertilizzanti, pesticidi, diesel	Singh <i>et al.</i> (2009), Harto <i>et al.</i> (2010)
Trasporto mais e stover	Produzione diesel	Sheehan <i>et al.</i> (1998), King and Webber (2008)
Produzione bioetanolo da mais (consumi diretti)	Make-up del processo, make-up boiler del vapore, make-up torri di raffreddamento	Dati industriali
Produzione bioetanolo da mais (consumi indiretti)	Produzione reagenti, gas naturale ed elettricità	King and Webber (2008), Singh <i>et al.</i> (2009), Torcellini <i>et al.</i> (2003)
Produzione bioetanolo da stover (consumi diretti)	Make-up del processo, make-up del vapore, make-up torri di raffreddamento	Aden <i>et al.</i> (2002)
Produzione bioetanolo da stover (consumi indiretti)	Produzione reagenti, gas naturale ed elettricità	King and Webber (2008), Singh <i>et al.</i> (2009), Torcellini <i>et al.</i> (2003)
Crediti	Irrigazione soia (blue water), produzione elettricità	Mekonnen and Hoekstra (2010), Sheehan <i>et al.</i> (1998), Torcellini <i>et al.</i> (2003)

3.3.4.1 Produzione biomassa

Per quanto riguarda la produzione di bioetanolo da mais nel nord Italia ci si aspetta che l'acqua per l'irrigazione sia il consumo più importante dell'intero ciclo di vita.

Dal momento che l'acqua che si deve fornire con l'irrigazione dipende molto dal clima è importante avere dei dati italiani per fare una buona analisi. In Mekonnen and Hoekstra

(2010) sono presenti dati mediati nel periodo 1995-2002 ed espressi regione per regione. Si è deciso di fare una media tra i consumi delle regioni del nord Italia. La richiesta idrica del mais risulta essere di $100 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{mais}}$.

Della quantità totale d'acqua utilizzata per l'irrigazione una certa percentuale torna subito in falda e non deve quindi essere considerata per il calcolo della water footprint. La quantità d'acqua che percola attraverso il terreno dipende dalle caratteristiche del suolo e si può stimare utilizzando modelli specifici. In prima approssimazione si è assunto che questa percentuale fosse il trenta per cento in accordo con il lavoro di Wu *et al.* (2009).

Per quanto riguarda la descrizione della *supply chain* rispetto alla quantità di fertilizzanti, pesticidi e diesel è stato seguito l'approccio utilizzato da Zamboni *et al.* (2009b) e da Giarola *et al.* (2011) per quanto riguarda rispettivamente il mais e lo stover. I consumi legati ai vari processi sono stati ricavati dai riferimenti in Tabella 3.3.

3.3.4.2 Trasporto

Nonostante la fase di trasporto venga trascurata dai lavori di letteratura analizzati, si è ritenuto opportuno valutare anche i consumi idrici di questa fase, per avere conferma fossero davvero trascurabili.

Per calcolare l'impatto dovuto al trasporto è stata assunta una distanza media di 100 km come suggerito da Sheehan *et al.* (1998), ed è stato ricavato il consumo medio di un camion da King and Webber (2008).

3.3.4.3 Produzione bioetanolo

Per quanto riguarda la produzione di bioetanolo sono state considerate dieci diverse alternative come possibili processi di trasformazione: in Tabella 3.4 vengono riportate le dieci tecnologie considerate, indicando quali sono gli input e gli output di ognuna. Per ogni alternativa si sono ricavati i consumi diretti e indiretti.

Tabella 3.4 Lista delle tecnologie considerate con i rispettivi input e output.

Tecnologia	Processo	Input	Output
1	DGP	Mais	EtOH, DDGS
2	DGP	Mais	EtOH, elettricità
3	DGP	Mais, stover	EtOH, Elettricità, DDGS
4	DAP	Stover	EtOH, elettricità
5,6,7	Ibrido	Mais, Stover	EtOH, elettricità, DDGS
8,9,10	Ibrido	Mais, Stover	EtOH, elettricità

Per quanto riguarda il DGP erano disponibili dati industriali sui consumi diretti d'acqua. Per i consumi indiretti sono invece state ricavate le quantità di reagenti necessari da Zamboni *et al.* (2009b) e i consumi d'acqua legati alla produzione dei reagenti principali dagli articoli riportati in tabella 3.3. Non sono stati trovati i dati riguardanti la produzione di diammoniofosfato e degli enzimi.

Per quanto riguarda il DAP i consumi diretti e le quantità di reagenti necessarie sono stati ricavati da Aden *et al.* (2002) mentre gli impatti dei processi di produzione dei reagenti sono stati ricavati dagli articoli riportati in tabella 3.3.

Per valutare i consumi idrici degli impianti ibridi e del DGP con cogenerazione di elettricità sono state fatte due assunzioni: la prima è che i consumi idrici degli impianti DGP con cogenerazione siano gli stessi di un impianto senza cogenerazione; la seconda è che il make-up degli impianti ibridi sia pari alla media di due impianti che usano solo mais e solo stover pesata sull'etanolo prodotto a partire dalle due biomasse.

3.3.4.4 Crediti

Il calcolo dei crediti è stato fatto considerando che il DDGS viene venduto come mangime e va a sostituire della soia e che l'eccedenza di energia elettrica va a sostituire dell'energia elettrica della rete nazionale.

Noto il rapporto di sostituzione tra DDGS e soia (pari a 0.69, Zamboni *et al.* (2011)) e la quantità di DDGS prodotto per chilo di etanolo (pari a 0.954, Zamboni *et al.* (2009b)) è stato possibile calcolare il credito. I dati di irrigazione della soia fanno riferimento al periodo 1995-2002 (Mekonnen & Hoekstra, 2010) e, come è stato fatto per il mais, è stata fatta una media tra i valori di irrigazione delle regioni del nord Italia. La richiesta idrica ottenuta è di $173 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{soia}}$.

L'eccesso di elettricità prodotto da ciascuna tecnologia è stato ricavato da Giarola *et al.* (2011).

Per calcolare i consumi idrici legati alla produzione di energia elettrica è stato seguito il seguente procedimento: da Torcellini *et al.* (2003) è stato ricavato il consumo idrico legato alla produzione di energia elettrica da combustibili fossili e da impianti idroelettrici, quindi noto il paniere di composizione dell'energia elettrica italiana è stato ricavato il consumo idrico facendo una media pesata sulla quantità di energia prodotta dalle varie fonti.

3.3.4.5 Scenari ottimizzati

Attualmente in campo agricolo si stanno sviluppando tecniche di irrigazione a goccia (Mercurio, 2008), più efficienti della tradizionale irrigazione a pioggia che per il momento è la pratica più diffusa. Per quanto riguarda i processi di produzione invece sono state messe a punto delle tecniche di ottimizzazione volte alla riduzione del consumo idrico che possono

portare ad una riduzione della water footprint, che vengono applicate alla produzione di etanolo nei lavori di Ahmetovic *et al.* (2010), e di Grossman *et al.* (2011).

Per questo motivo si è scelto di considerare oltre al caso base anche tre scenari ottimizzati: uno in cui viene ottimizzata l'irrigazione, uno in cui viene ottimizzato il processo e uno in cui vengono ottimizzate entrambe le fasi.

Il primo scenario ottimizzato corrisponde al passaggio dall'utilizzo dei metodi convenzionali di irrigazione a pioggia a metodi più efficienti di irrigazione a goccia. Per calcolare il consumo idrico della fase di coltivazione nel caso dell'utilizzo dell'irrigazione a goccia sono stati ridotti i consumi del caso base del 33% in accordo con quanto trovato in Mercurio (2008). I dati si riferivano ad un caso italiano di coltivazione di mais nell'anno 2007. Dal momento che non sono stati trovati lavori specifici per la soia si è assunto una riduzione percentuale di uguale entità. I consumi risultanti sono di $52 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{mais}}$ per il mais e di $116 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{soia}}$ per la soia.

Il secondo scenario ottimizzato corrisponde ad un'ottimizzazione dei processi di produzione volta alla riduzione del consumo idrico. Per calcolare i consumi idrici legati ai processi di trasformazione sono stati utilizzati due metodi diversi.

Per il DGP è stato utilizzato il dato di consumo idrico di un processo ottimizzato del lavoro di Ahmetovic *et al.* (2010). Il processo considerato in questo lavoro infatti è identico a quello considerato in questa tesi. Il valore di consumo idrico è di $1.17 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$.

Per il processo DAP è stato fatto riferimento al lavoro di Martin *et al.* (2011). In questo articolo infatti viene considerato un processo che parte da una materia prima diversa, la *switchgrass*, è stata quindi calcolata la riduzione percentuale ottenuta con l'ottimizzazione e si è assunta una riduzione analoga nel nostro processo. La riduzione che si ottiene è del 53%, di conseguenza il consumo del processo ottimizzato risulta essere pari a $2,7 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$.

Infine un terzo scenario ottimizzato considera l'ottimizzazione dei consumi sia nella fase agricola che nella fase di processo.

Capitolo 4

Modello multi obiettivo per la pianificazione di filiera

In questo capitolo viene presentato il modello generale in GAMS[®] per il calcolo di profittabilità e impatto ambientale di una filiera di produzione di bioetanolo. In particolare, si fa riferimento al *Net Present Value* (NPV), per quanto riguarda l'aspetto economico, e al consumo idrico, per quanto riguarda l'aspetto ambientale.

4.1 Introduzione

Il modello sviluppato utilizzando il software GAMS[®] rappresenta uno strumento utile alla pianificazione strategica di una filiera produttiva di biocarburanti. In particolare, si propone di ottimizzare una filiera di produzione di bioetanolo, in grado di garantire una certa produttività annua ottimizzando sia la redditività della filiera che gli impatti che questa ha sulle risorse idriche. La produzione di etanolo che l'impianto deve garantire deve essere fornita come input.

Le alternative che si vogliono considerare sono:

- la scelta della biomassa da utilizzare;
- la tecnologia di trasformazione da adottare.

Le due biomasse considerate sono il mais e lo stover, mentre le alternative tecnologiche proposte sono dieci.

Le fasi del ciclo di vita che si vogliono considerare sono: la produzione e il trasporto della biomassa, e la produzione di bioetanolo, mentre non vengono considerate le fasi successive alla produzione di distribuzione e vendita del bioetanolo.

Per rappresentarle nel programma GAMS[®] è stato definito il seguente set di variabili:

$$s = \{bpd, bpi, bt, fpd, fpi\};$$

dove le *bpd* e *bpi* rappresentano la fase di coltivazione della biomassa, *bt* indica la fase di trasporto e *fpd* ed *fpi* indicano la fase di produzione del bioetanolo.

Le fasi di produzione della biomassa e di produzione dell'etanolo vengono rappresentate da due fasi ciascuna per tener separato il calcolo dei consumi diretti da quello dei consumi

indiretti. Nella fase di coltivazione della biomassa ad esempio i consumi diretti sono quelli legati all'irrigazione, mentre i consumi indiretti sono quelli legati alla produzione degli input necessari alla coltivazione (pesticidi, fertilizzanti, etc.). Allo stesso modo nella fase di produzione dell'etanolo i consumi diretti sono il make-up di processo, delle torri evaporative e del boiler del vapore, i consumi indiretti sono invece quelli legati alla produzione degli input necessari all'impianto (reagenti, elettricità, etc.). Tener separato il calcolo dei consumi diretti da quelli indiretti permette di valutarne l'importanza relativa rispetto alla configurazione della filiera.

Il programma riceve come input i seguenti dati:

- portata annua di etanolo che si vuole produrre;
- rese agricole, in t/ha, delle biomasse considerate;
- costo delle materie prime;
- parametri tecnologici (rese) ed economici (costi fissi e operativi) in funzione del tipo di biomassa, la tecnologia di trasformazione;
- consumi idrici specifici di ogni fase del ciclo di vita in funzione del tipo di biomassa e della tecnologia di trasformazione;
- prezzi dei prodotti;
- crediti o fattori di allocazione.

L'obiettivo è quello di trovare la configurazione che riesce ad ottimizzare sia l'aspetto economico, massimizzando la redditività della filiera, sia l'aspetto ambientale, minimizzando la water footprint del prodotto finale, scegliendo tra diverse tecnologie per un impianto di taglia fissata. I gradi di libertà del sistema su cui viene fatta l'ottimizzazione sono:

- il mix di biomasse che viene alimentato all'impianto;
- la tecnologia di trasformazione;
- la destinazione finale del DDGS eventualmente prodotto (vendita come mangime o combustione nella stazione CHP).

4.1.1 Formulazione matematica

La descrizione della formulazione matematica del problema inizia dalla definizione delle due funzioni obiettivo che devono essere minimizzate.

La prima funzione obiettivo tiene conto degli aspetti economici ed è definita come l'opposto dell' NPV secondo l'equazione:

$$Obj_{ec} = -NPV \quad (4.1)$$

L' NPV è la somma dei flussi di cassa attualizzati sulla base di un tasso di interesse fissato. Se un processo ha un NPV positivo significa che investendo nel progetto si guadagna di più del tasso di interesse fissato.

La definizione di NPV è data dall'equazione:

$$NPV = \sum_k \left(\sum_t CF_{k,t} df_t \right) - TCI_k \quad (4.2)$$

dove $CF_{k,t}$ [€] è il flusso di cassa netto per il periodo di tempo t e la tecnologia k , TCI_k [€] è l'investimento totale di capitale per costruire un impianto di tecnologia k e df_t è il fattore di attualizzazione relativo all'anno t , calcolato secondo la seguente relazione in accordo con Douglas (1988):

$$df_t = \left(\frac{1}{1 + \xi} \right)^t \quad (4.3)$$

Il tasso di interesse ξ utilizzato, che viene mantenuto costante per tutti gli anni, è pari al 10% ed è stato determinato attraverso il modello CAPM (Capital Assessment Pricing Model) (Sharpe, 1964).

TCI_k varia con la taglia secondo una legge di potenza, la procedura di linearizzazione è descritta nella sezione §4.1.4.

La seconda funzione obiettivo da minimizzare è il consumo d'acqua lungo la filiera, $TIOT_{H2O}$ [m³], calcolato durante l'intera vita utile dell'impianto (in questo caso venti anni).

$$Obj_{amb} = TIOT_{H2O} = \sum_t TI_{k,t} \quad (4.4)$$

dove $TI_{k,t}$ [m³] è il consumo idrico per periodo t di una filiera che produce etanolo con un impianto di tecnologia k .

Per svolgere l'analisi multiobiettivo le due funzioni vengono combinate tra loro attraverso un parametro α che varia tra zero e uno, secondo l'equazione:

$$Mobj = \alpha \cdot Obj_{ec} + (1 - \alpha) \cdot Obj_{amb} \quad (4.5)$$

con α pari a 1 si effettua una ottimizzazione economica massimizzando il profitto indipendentemente dalle performance ambientali, viceversa fissando α uguale a 0 si effettua una ottimizzazione ambientale senza tener conto dell'aspetto economico.

Facendo variare α tra 0 e 1 si trovano le soluzioni strategiche ottimali che costituiscono la curva di Pareto.

4.1.2 Modello economico

Per valutare la redditività delle alternative considerate si è scelto di utilizzare l'NPV che è calcolato attraverso l'equazione (4.2).

Il flusso di cassa all'anno t nell'equazione (4.2), $CF_{k,t}$ [€], è stato calcolato come somma dei ricavi prima delle tasse più la quota annuale di ammortamento, meno le tasse:

$$CF_{k,t} = PBT_{k,t} + D_{k,t} - TAX_{k,t}, \quad \forall k,t \quad (4.6)$$

dove $PBT_{k,t}$ [€] (Profit Before Taxes) indica i profitti prima delle tasse, $D_{k,t}$ [€] la quota di ammortamento e $TAX_{k,t}$ [€] l'importo delle tasse.

$PBT_{k,t}$ è stato calcolato sottraendo agli utili lordi ($Inc_{k,t}$ [€]) i costi fissi ($(FixC_{k,t} + D_{k,t})$ [€]) e i costi variabili ($VarC_{k,t}$ [€]) secondo l'equazione:

$$PBT_{k,t} = Inc_{k,t} - (FixC_{k,t} + D_{k,t}) - VarC_{k,t} \quad (4.7)$$

I costi fissi sono la somma dei costi fissi d'impianto, $FixC_{k,t}$, assunti pari al 15% dei ricavi in accordo con quanto suggerito da Douglas (1988), e la quota di ammortamento, $D_{k,t}$, che è pari ai costi fissi di impianto per la quota di ammortamento dell'anno t .

Per calcolare la quota di ammortamento è stata seguita la procedura di Douglas (1988) per industrie di processo (ammortamento a quote fisse). Si è assunta una quota di ammortamento fissa su base settennale pari al 17.5%. Secondo la legge italiana, il primo anno il fattore di ammortamento deve essere pari a metà del fattore di ammortamento massimo. All'anno sette viene ammortizzata la quota rimanente.

Gli utili lordi, $Inc_{k,t}$ [€], sono stati calcolati sommando gli utili ricavati dalla vendita dei prodotti secondo l'equazione:

$$Inc_{k,t} = \sum_j P_{j,k,t} \cdot MP_j, \quad \forall j,k,t \quad (4.8)$$

dove $P_{j,k,t}$ è la portata annuale, espressa in t/y (o kWh/y per l'elettricità), di prodotto e MP_j , espresso in €/t (o in €/kWh per l'elettricità), è il prezzo di mercato del prodotto j .

I costi variabili, $VarC_{k,t}$ [€], sono quelli legati alla produzione e al trasporto della biomassa e alla produzione di etanolo, e sono calcolati attraverso la seguente equazione:

$$VarC_{k,t} = BPC_{k,t} + TC_{k,t} + EPC_{k,t}, \quad \forall k,t \quad (4.9)$$

dove $BPC_{k,t}$ [€] sono i costi di produzione della biomassa richiesta dall'impianto di tecnologia k nel periodo t , $TC_{k,t}$ [€] sono i costi di trasporto della biomassa, $EPC_{k,t}$ sono i costi variabili di produzione dell'etanolo.

Le equazioni utilizzate per il calcolo dei costi di produzione e di trasporto della biomassa sono:

$$BPC_{k,t} = \sum_i CapT_{i,k,t} \cdot UPC_i, \quad \forall k,t \quad (4.10)$$

$$TC_{k,t} = \sum_i CapT_{i,k,t} \cdot UTC_i, \quad \forall k,t \quad (4.11)$$

dove UPC_i e UTC_i [€/t] sono rispettivamente i costi unitari di produzione e i costi di trasporto di un unità di biomassa i . $CapT_{i,k,t}$ [t/y] è la portata di biomassa i richiesta dall'impianto di tecnologia k per la produzione dell'etanolo più l'eventuale portata aggiuntiva da alimentare alla stazione CHP.

Per quanto riguarda invece il calcolo dei costi di produzione dell'etanolo, si è deciso di adottare l'approccio seguito da Giarola *et al.* (2011), che utilizza una funzione lineare della portata di etanolo prodotta per stimare $EPC_{k,t}$:

$$EPC_{k,t} = c_{k,1} \cdot P_{\text{etanolo},k,t} + c_{k,2} \cdot Y_k, \quad \forall k,t \quad (4.12)$$

dove Y_k è una variabile binaria che viene posta uguale a 1 se viene scelta la tecnologia k o uguale a 0 altrimenti. I coefficienti $c_{k,1}$ e $c_{k,2}$ sono stati tratti da Giarola *et al.* (2011) e sono riportati nel Capitolo successivo in Tabella 5.1.

L'importo delle tasse, $TAX_{k,t}$ [€], dipende da $PBT_{k,t}$ e va applicato solo se $PBT_{k,t}$ è maggiore di zero, cosa che rende non lineare l'equazione (4.6). Per calcolare tale importo all'interno del programma in GAMS[®] è necessario linearizzare la funzione. Lo scopo è stato raggiunto introducendo la variabile binaria $V_{k,t}$. Le equazioni adottate per il calcolo sono state riprese dal lavoro di Giarola *et al.* (2011):

$$TAX_{k,t} \geq Tr \cdot PBT_{k,t} - V_{k,t} \cdot M, \quad \forall k,t \quad (4.13)$$

$$PBT_{k,t} \leq M \cdot (1 - V_{k,t}), \quad \forall k,t \quad (4.14)$$

$$PBT_{k,t} \geq -M \cdot V_{k,t}, \quad \forall k,t \quad (4.15)$$

$$TAX_{k,t} \geq 0, \quad \forall k,t \quad (4.16)$$

dove Tr è l'aliquota delle imposte (che è stata posta uguale al 36% valore conservativo rispetto alla situazione italiana attuale (2008)), M [€] è una sorta di limite massimo per $PBT_{k,t}$ ed è pari a 1000 M€, $V_{k,t}$ è una variabile binaria, la cui funzione verrà ora spiegata.

Si supponga che $PBT_{k,t}$ sia maggiore di zero. Allora affinché la disequazione (4.14) sia verificata, $V_{k,t}$ deve assumere valore nullo (mentre la (4.15) è verificata per ogni valore della variabile binaria). Con $V_{k,t}$ uguale a 0, $TAX_{k,t}$ assume il valore (positivo) determinato dalla (4.13) e la disequazione (4.16) risulta automaticamente rispettata.

Viceversa se $PBT_{k,t}$ è negativo, la (4.14) è sempre vera, ma la (4.15) vale solo se $V_{k,t}$ assume valore unitario. Se $V_{k,t}$ è uguale a 1, il valore di $TAX_{k,t}$ deve essere contemporaneamente maggiore di zero, per la (4.16), e maggiore di un numero negativo, per la (4.13). Per rispettare entrambe le disequazioni $TAX_{k,t}$ viene posto uguale a zero e la tassazione non viene applicata.

4.1.3 Capacità produttiva di etanolo

La valutazione economico ambientale della filiera di produzione di bioetanolo viene fatta con riferimento ad una produttività annua di etanolo, $EtOH_{tot}$ [t/y], fissata a priori che viene fornita come input al programma GAMS[®]. Per determinare la portata di biomassa richiesta dall'impianto si calcola, per ogni tecnologia k , quanto etanolo deve essere prodotto a partire dalla biomassa i , secondo la seguente formulazione:

$$Pf_{i,k,t} = EtOH_{tot} \cdot Y_k \cdot \psi_{k,i}, \quad \forall k, t \quad (4.17)$$

Dove $Pf_{i,k,t}$ [t/y] è la portata di etanolo prodotta dalla tecnologia k a partire dalla biomassa i , Y_k è una variabile binaria che assume valore unitario se viene scelta la tecnologia k e 0 altrimenti, $\psi_{k,i}$ è la frazione di etanolo prodotto a partire dalla biomassa i nella tecnologia k .

A partire dai $Pf_{i,k,t}$ è stata calcolata la portata di biomassa i richiesta dall'impianto di tecnologia k per la produzione di etanolo, $Cap_{i,k,t}$ [t/y], secondo l'equazione:

$$Cap_{i,k,t} = \frac{Pf_{i,k,t}}{\gamma_i}, \quad \forall i, k, t \quad (4.18)$$

dove γ_i indica le tonnellate di etanolo prodotte per tonnellata di biomassa i processata. Per i valori dei γ_i si veda la sezione §5.1.3.

$Cap_{i,k,t}$ dipende dalla tecnologia e dalla biomassa e può assumere valori compresi tra un valore minimo e un valore massimo che rappresentano la minima e la massima produttività ammessa per un impianto, secondo l'equazione:

$$CapMin_{i,k} \cdot Y_k \leq Cap_{i,k,t} \leq CapMax_{i,k} \cdot Y_k \quad (4.19)$$

Definire l'intervallo $[CapMin_{i,k}, CapMax_{i,k}]$ servirà in seguito (§4.1.4) alla procedura di linearizzazione dei costi di costruzione dell'impianto.

Alcune tecnologie richiedono una quantità aggiuntiva di biomassa (stover) per alimentare la stazione di cogenerazione di vapore ed energia elettrica (CHP). La portata totale di biomassa in ingresso alla tecnologia k , $CapT_{i,k,t}$, è determinata dall'equazione:

$$CapT_{i,k,t} = Cap_{i,k,t} \cdot (1 + burn_{i,k}), \quad \forall i, k, t \quad (4.20)$$

dove $burn_{i,k}$ rappresenta la quantità aggiuntiva di biomassa i richiesta da un impianto di tecnologia k rispetto alla quantità utilizzata per la produzione di etanolo. Il parametro $burn_{i,k}$ viene riportato in Tabella 5.1.

La portata di biomassa in ingresso, $CapT_{i,k,t}$, deve essere vincolata rispetto alla biomassa disponibile:

$$CapT_{i,k,t} \leq BA_i, \quad \forall i, k, t \quad (4.21)$$

BA_i [t/y] rappresenta la quantità di biomassa disponibile ogni anno ed è definita dall'equazione:

$$BA_i = LA \cdot BY_i \cdot q_i, \quad \forall i \quad (4.22)$$

dove LA [ha] è l'estensione massima che possono assumere i terreni coltivati; BY_i [t/ha] è la resa della biomassa i e q_i è la massima frazione di biomassa i che può essere utilizzata per la produzione di biocarburanti. I valori di questi parametri dipendono dall'area geografica considerata e dal tipo di terreno. I valori dei parametri relativi al caso considerato in questa Tesi sono riportati nella sezione §5.1.1.

La portata di DDGS, $P_{DDGS',k,t}$ [t/y], è direttamente proporzionale alla portata di etanolo prodotta a partire da mais, ed è stata calcolata come:

$$P_{DDGS',k,t} = Pf_{corn',k,t} \cdot \delta, \quad \forall k, t \quad (4.23)$$

dove $Pf_{mais,k,t}$ [t/y] indica la quantità di etanolo prodotta a partire da mais, δ [-] indica le tonnellate di DDGS che vengono prodotte per tonnellata di etanolo prodotta a partire da mais. La quantità di energia elettrica prodotta, $P_{power',k,t}$ [MWh/y] è stata calcolata a partire dalla portata di etanolo totale, secondo la relazione:

$$P_{power',k,t} = P_{ethanol',k,t} \cdot \frac{\omega_k}{\rho}, \quad \forall k, t \quad (4.24)$$

dove ω_k [kWh/l_{EtOH}] rappresenta l'eccesso di energia elettrica prodotta da un impianto di tecnologia k , e ρ [kg/l] è la densità dell'etanolo. I valori dei parametri delle equazioni (4.23) e (4.24) vengono riportati nel Capitolo successivo in Tabella 5.1.

4.1.4 Linearizzazione dei costi

Nonostante la produttività di etanolo sia fissata, il modello prevede una formulazione più generale in cui la capacità produttiva può variare entro un range di valori. L'investimento di capitale, TCI_k [€], segue una legge di potenza del tipo:

$$TCI_k = a_k \cdot BF_k^{r_k} \quad (4.25)$$

dove BF_k [t/y] rappresenta la portata di biomassa in ingresso all'impianto e i parametri a_k e r_k dipendono dalla tecnologia considerata.

Per avere una stima accurata di TCI_k è necessario adottare una procedura di linearizzazione: seguendo l'approccio suggerito da Liu *et al.* (2007) (che si basa sul procedimento matematico proposto da Williams (1978)) e utilizzato da Giarola *et al.* (2011). TCI_k è stato linearizzato attraverso l'introduzione di due set di parametri discreti, $BN_{p,k}$ [t/y] and $CI_{p,k}$ [M€], che rappresentano rispettivamente la richiesta di biomassa e l'investimento di capitale per la costruzione di un impianto di tecnologia k e grandezza p .

L'intervallo di capacità ammissibili per gli impianti è stato diviso in sei sottointervalli (p , la cui capacità specifica è assegnata attraverso il parametro $BN_{p,k}$) per ottenere dei coefficienti $CI_{p,k}$ che dipendono dalla taglia. I valori di $BN_{p,k}$ e di $CI_{p,k}$, ricavati da Giarola *et al.* (2011), sono riportati nel Capitolo successivo nelle Tabelle 5.2 e 5.3 e sono legati dalla relazione:

$$CI_{p,k} = a_k \cdot BN_{p,k}^{r_k} \quad (4.26)$$

L'investimento di capitale, TCI_k [€], per la tecnologia k , specifico per la taglia che riesce a garantire la produttività desiderata, è stato ottenuto come combinazione lineare dei $CI_{p,k}$, secondo il set di equazioni:

$$BF_{k,t} = \sum_p \lambda_{p,k} \cdot BN_{p,k}, \quad \forall k, t \quad (4.27)$$

$$TCI_k = \sum_p \lambda_{p,k} \cdot CI_{p,k} \cdot 10^6, \quad \forall k \quad (4.28)$$

dove $\lambda_{p,k}$ è una variabile continua che varia tra 0 e 1.

La portata di biomassa richiesta dall'impianto $BF_{k,t}$ è pari alla somma delle portate di tutte le tipologie di biomasse che entrano all'impianto:

$$BF_{k,t} = \sum_i Cap_{i,k,t}, \quad \forall k,t \quad (4.29)$$

Per garantire il fatto che $\lambda_{p,k}$ sia compreso tra 0 e 1 vengono imposte le seguenti condizioni logiche:

$$\lambda_{p,k} \geq 0, \quad \forall p,k \quad (4.30)$$

$$\lambda_{p,k} - y_{p-1,k} - y_{p,k} \leq 0, \quad \forall p,k \quad (4.31)$$

$$y_{6,k} = 0, \quad \forall k \quad (4.32)$$

$$\sum_p y_{p,k} = 1, \quad \forall k \quad (4.33)$$

dove le $y_{p,k}$ sono un insieme di variabili binarie, il cui funzionamento sarà spiegato meglio alla fine di questa sezione attraverso un esempio.

Il valore dei $\lambda_{p,k}$ dipende anche dalla tecnologia che viene scelta secondo la (4.34).

$$\sum_p \lambda_{p,k} = Y_k, \quad \forall k \quad (4.34)$$

La somma delle $\lambda_{p,k}$ su p vale 1 se viene scelta la tecnologia k , 0 altrimenti.

Viene ora riportato un esempio del funzionamento della procedura di linearizzazione. Si supponga di voler valutare i costi fissi di un impianto di tecnologia k^* che riceve in ingresso una portata di biomassa, $BF_{k^*,t}$, compresa tra BN_{2',k^*} e BN_{3',k^*} . Le variabili $\lambda_{p,k}$ devono rispettare contemporaneamente le seguenti condizioni:

- Per la tecnologia scelta, k^* , la sommatoria fatta su p deve valere 1 (equazione (4.34));
- Devono essere tali da rispettare la relazione (4.27);
- Solo due λ_{p,k^*} consecutive rispetto a p possono essere diverse da zero (disuguaglianza (4.31)).

La proprietà c. deriva dal fatto che solo una delle variabili binarie y_{p,k^*} può essere pari a 1 per rispettare l'equazione (4.33) e quindi, detto p^* il valore di p per cui y_{p,k^*} è uguale a 1, la (4.31) viene rispettata per ogni p e k solo se le uniche $\lambda_{p,k}$ diverse da zero sono quelle corrispondenti a $p=p^*$ e $p=(p^*+1)$.

Dal momento che per la proprietà c. le incognite sono solo due (in questo esempio saranno λ_{2',k^*} e λ_{3',k^*}) le proprietà a. e b. determinano univocamente i valori delle incognite. Dall'equazione (4.28) sarà quindi ricavato il valore dei costi fissi d'impianto.

4.1.5 Modello ambientale

L'aspetto ambientale che si vuole ottimizzare riguarda il consumo idrico.

Con riferimento all'equazione (4.4), il calcolo del consumo totale d'acqua in tutta la vita utile dell'impianto, $TIOT_{H_2O}$, deriva dal calcolo del consumo idrico annuale, $TI_{k,t}$, che viene calcolato come somma dei consumi idrici di ogni fase della filiera produttiva considerata, secondo l'equazione:

$$TI_{k,t} = \sum_s Imp_{s,k,t}, \quad \forall k,t \quad (4.35)$$

dove $Imp_{s,k,t}$ [$m^3_{H_2O}/y$] è il consumo idrico legato alla fase s e al tempo t quando viene scelta la tecnologia k .

Il modello implementato in GAMS[®] per calcolare il consumo idrico delle varie fasi utilizza degli *impact factors* calcolati in Microsoft Excel[®] 2007. Gli *impact factors* esprimono la quantità d'acqua consumata in una fase della filiera per unità di prodotto (di quella fase).

Per calcolare il consumo idrico dello step si deve moltiplicare l'*impact factor* per la portata caratteristica di quella fase, quindi vale:

$$Imp_{s,k,t} = \sum_i f_{s,i} \cdot F_{s,i,k,t}, \quad \forall s,k,t \quad (4.36)$$

dove $f_{s,i}$ [$m^3_{H_2O}/t$] rappresenta l'*impact factor* della fase s e biomassa i , e $F_{s,i,k,t}$ [t/y] rappresenta la portata caratteristica della fase s , cioè la portata di biomassa prodotta per la fase agricola, la portata di biomassa trasportata per la fase di trasporto e la portata di etanolo prodotta per la fase di produzione di bioetanolo.

Per tener conto del fatto che le varie fasi della filiera presentano più di un prodotto si sono utilizzati due metodi: il metodo dell'espansione dei confini del sistema e il metodo dell'allocazione energetica.

I crediti vengono calcolati come un *impact factor* negativo che viene moltiplicato per la portata di bioetanolo prodotta e quindi riduce il consumo idrico totale.

Il secondo metodo utilizza dei fattori di allocazione per distribuire tra prodotti di una certa fase i consumi idrici. I dettagli sul calcolo vengono spiegati nella sezione §4.1.5.2.

4.1.5.1 Fattore di stress idrico

Gli indici di stress idrico trovati in letteratura sono riportati nella sezione §3.2.3.

L'indice di stress idrico che si è deciso di utilizzare è il *water withdrawals to availability ratio* ($WtAR$), che è definito dall'equazione:

$$WtAR = \frac{H_2O_{prelevata}}{H_2O_{disponibile}} \quad (4.37)$$

Il termine a denominatore rappresenta l'acqua presente nel bacino idrografico dove risiede il processo, che viene calcolata utilizzando la relazione:

$$H_2O_{disponibile} = (1 - \vartheta) \cdot W \cdot LA \quad (4.38)$$

dove ϑ è un fattore che tiene conto della quantità d'acqua già utilizzata per altri scopi, W [m^3/ha] è il volume d'acqua disponibile in un anno per ogni ettaro di terreno e LA [ha] è l'estensione del bacino idrografico.

Dal momento che esiste un'incertezza legata al termine di disponibilità ($H_2O_{disponibile}$) dovuta al fatto che la terra non ha esclusivo uso energetico, si è deciso di utilizzare due approcci diversi per la stima del fattore di stress idrico: una che considera come acqua disponibile tutta l'acqua presente nel bacino idrografico ($WtAR_{min}$) e che rappresenta una sorta di limite minimo dell'indice di stress reale. Una seconda che considera solo il terreno utilizzato per scopi energetici ($WtAR_{max}$) e rappresenta un limite massimo per l'indice di stress idrico reale. Per calcolare l'estensione interessata dalla filiera si è trascurata l'area occupata dall'impianto ed è stata calcolata l'area occupata dalla coltivazione di biomassa come:

$$LU = \max_i \left\{ \frac{Cap_i}{BY_i} \right\}, \quad i = \text{mais, stover} \quad (4.39)$$

dove Cap_i [t] è la quantità di biomassa i richiesta dall'impianto e BY_i [t/ha] è la resa della biomassa i .

Sono stati calcolati anche i corrispondenti indici di stress considerando solo l'acqua di falda come acqua disponibile.

4.1.5.2 Crediti e fattori di allocazione

Una problematica che si presenta quando si studia un processo con molteplici prodotti, riguarda la modalità con cui suddividere nell'LCA gli impatti legati al consumo idrico tra i vari prodotti.

Dal momento che attualmente la letteratura disponibile è relativamente scarsa e non c'è un metodo universalmente riconosciuto si è deciso di procedere in parallelo utilizzando due metodi diversi.

Il primo metodo utilizzato è il metodo dell'espansione dei confini del sistema, descritto al §3.2.2.3, che nel caso della carbon footprint, per la quale ci sono molti più lavori in letteratura, è il metodo consigliato dagli standard ISO (ISO, 2006). Questo metodo è stato applicato sia considerando i crediti derivanti dalla vendita dei sottoprodotti (si veda la sezione

§3.3.4.4) sia senza considerarli. Nel primo caso per il calcolo dei crediti si è utilizzato un parametro, fec_k [$m^3_{H_2O}/t_{EtOH}$], che rappresenta l'acqua risparmiata utilizzando i sottoprodotti del processo di produzione dell'etanolo per unità di etanolo prodotto e dipende dalla tecnologia considerata. I valori del parametro fec_k sono riportati in Tabella 5.5.

Il secondo è quello dell'allocazione su base energetica descritto al §3.2.2.2. In generale, il fattore di allocazione ($f_{al,i}$) di una certa fase viene determinato secondo l'equazione:

$$f_{al,k,j} = \frac{LHV_j \cdot P_j}{\sum_v LHV_v \cdot P_v} \quad (4.40)$$

dove LHV_j [MJ/kg] è il potere calorifico inferiore del prodotto j per il quale si vuole trovare il fattore di allocazione, P_j [kg/h] è la portata di prodotto j . La sommatoria è fatta su tutti i v prodotti di quella fase.

In generale per calcolare i consumi idrici di una fase s , $Imp_{s,k,t}$ [$m^3_{H_2O}/y$], si utilizza l'equazione:

$$Imp_{s,k,t} = \sum_i f_{s,i} \cdot F_{s,i,k,t} \cdot f_{al,k,j}, \quad \forall s, k, t \quad (4.41)$$

dove $\sum_i f_{s,i} \cdot F_{s,i,k,t}$ è il consumo idrico calcolato senza l'uso del fattore di allocazione secondo la (4.36), e $f_{al,k,j}$ è il fattore di allocazione del prodotto j . Per la fase di produzione della biomassa, l'indice j fa riferimento al tipo di biomassa e non dipende dalla tecnologia di trasformazione che viene adottata; per la fase di produzione dell'etanolo, l'indice j identifica solo l'etanolo e varia con la tecnologia di trasformazione. I valori dei fattori di allocazione sono riportati nel Capitolo successivo in Tabella 5.5.

4.1.6 Condizioni logiche

Tutte le variabili che rappresentano una portata devono, per avere significato fisico, essere maggiori di zero e pertanto devono valere:

$$Cap_{i,k,t} \geq 0 \quad \forall i, k, t \quad (4.42)$$

$$Pf_{i,k,t} \geq 0 \quad \forall i, k, t \quad (4.43)$$

Infine, dal momento, che deve essere scelta una sola tecnologia di trasformazione deve valere:

$$\sum_k Y_k = 1 \quad (4.44)$$

4.2 Conclusioni

In questo capitolo è stato descritto il modello sviluppato in questa Tesi. Esso è un modello MoMILP in grado di effettuare la pianificazione strategica di una filiera di biocarburanti, scegliendo tra diverse tecnologie di trasformazione e diversi tipi di biomasse, tenendo conto di aspetti economici ed ambientali (impatti sulle risorse idriche).

In questa Tesi il modello sarà adattato al caso del bioetanolo, inserendo dei parametri che rappresentino la situazione del nord Italia. Sia i parametri economici che i fattori di impatto ambientale dipendono infatti dall'area geografica considerata. In particolare i costi delle materie prime e i prezzi di mercato dei prodotti dipendono dalla realtà socio-economica; i dati sui consumi idrici dipendono dal clima della zona a cui si fa riferimento. I risultati di applicazione del modello sono discussi nel prossimo Capitolo.

Capitolo 5

Ottimizzazione economico-ambientale: la produzione di etanolo nel nord Italia

In questo capitolo si mostra un'applicazione ad un caso studio reale del modello presentato in precedenza. Inizialmente, si vogliono presentare i parametri utilizzati per adattare il modello alla produzione di bioetanolo nel nord Italia. Nella seconda parte del capitolo vengono presentati i risultati ottenuti in quattro diversi scenari, con un confronto con alcuni dei valori disponibili in letteratura.

5.1 Parametri del modello

È stato formulato un *case study* per dimostrare l'applicabilità e le potenzialità dell'approccio proposto per guidare la pianificazione strategica delle filiere di produzione di biocarburanti. Ogni fase del ciclo di vita è stata caratterizzata adattando dati economici ed ambientali al caso in esame. Gli approcci SCA e LCA proposti da Zamboni *et al.* (2009b) per la produzione di bioetanolo nel nord Italia sono stati adottati per valutare i parametri del modello. Per stimare l'impatto sulle risorse idriche nel processo di trasformazione dello stover in etanolo è stato seguito il modello sviluppato da Argonne National Laboratory (ANL, 2006) e il lavoro di Luo *et al.* (2009).

Sono stati considerati quattro scenari:

- Caso base (caso A): l'irrigazione viene fatta con il metodo dell'irrigazione a pioggia, i consumi idrici dei processi di produzione del bioetanolo si basano su dati industriali o di letteratura;
- Ottimizzazione fase agricola (caso B): l'irrigazione viene fatta con la tecnica dell'irrigazione a goccia, più efficiente della tradizionale irrigazione a pioggia;
- Ottimizzazione dei processi (caso C): i consumi idrici dei processi fanno riferimento a processi ottimizzati in modo da ridurre al minimo i consumi idrici;
- Ottimizzazione delle due fasi (caso D): le ottimizzazioni della fase agricola e della fase di produzione di etanolo vengono considerate contemporaneamente.

5.1.1 Coltivazione della biomassa

La superficie totale disponibile per la coltivazione della biomassa (LA) è stata posta pari a 650000 ha in modo da riuscire a soddisfare le richieste di biomassa di ogni tecnologia k , per l'intero intervallo di produttività possibili ([96000, 276000] t/y).

Per quanto riguarda la resa della biomassa, si sono presi dati di letteratura, in particolare la resa del mais (BY_{mais}) è stata posta pari a 9 t/ha mediando un insieme di dati specifici per il nord Italia (ISTAT, 2010). La resa dello stover è uguale a quella del mais, essendo il rapporto tra la quantità di mais e di stover pari a 1 (Lal, 1995).

Come prezzo d'acquisto del mais (UPC_{mais}) è stato preso il prezzo medio degli ultimi dieci anni, pari a 162 €/t. Per lo stover il prezzo d'acquisto (UPC_{stover}) è stato posto pari a 38 €/t. Non essendoci un vero e proprio mercato che riguarda lo stover per stimarne il costo si è ricavato il prezzo d'acquisto che veniva utilizzato da Giarola *et al.* (2011) ed è stato aumentato tenendo conto dell'incremento dei prezzi agricoli che si è avuto da allora.

La frazione massima di biomassa che può essere utilizzata per la produzione di biocarburanti, indicata con q_i nell'equazione 4.22, è pari al 14% per il mais (Zamboni *et al.*, 2009b) e al 33% per lo stover (Giarola *et al.*, 2011).

Il calcolo dei consumi idrici è stato descritto nella sezione §3.3.4.1.

5.1.2 Trasporto della biomassa

Il calcolo dei consumi idrici della fase di trasporto è stato descritto nella sezione §3.3.4.2. Per quanto riguarda i costi della fase di trasporto è stato utilizzato un valore medio tratto da Zamboni *et al.* (2009a). In particolare si è utilizzato un costo di trasporto (UTC_i) di 23 €/t sia per il mais che per lo stover, che rappresenta un valore medio tra vari mezzi di trasporto.

5.1.3 Produzione bioetanolo

Sono state considerate dieci diverse alternative per la produzione del bioetanolo. I processi considerati, descritti nel Capitolo 1, possono essere divisi in tre categorie: il Dry Grind Process (DGP), ovvero il processo standard di produzione di etanolo da mais; il Diluite Acid Prehydrolysis (DAP), un processo di produzione di bioetanolo da materiale lignocellulosico dopo idrolisi acida della biomassa; e l'Integrated Grain-Stover Process (IGSP), processo integrato mais-stover, dove sia il mais che lo stover sono utilizzati per produrre etanolo che viene poi distillato con un treno di distillazione unico.

Per quanto riguarda il DGP sono state considerate tre alternative riguardanti l'energia elettrica necessaria al processo. Nella prima alternativa ($k=1$) l'energia viene comprata dalla rete nazionale, nella seconda ($k=2$) l'energia viene prodotta bruciando il DDGS in una stazione CHP e nella terza ($k=3$) viene prodotta bruciando stover sempre in una stazione CHP.

Al valore di $k=4$ corrisponde il processo DAP, dove l'energia richiesta dall'impianto è prodotta bruciando i residui di lignina in una stazione CHP.

Le tecnologie $k \in [5,7]$ sono processi IGSP che differiscono per il rapporto tra stover e mais che viene inviato all'impianto per produrre etanolo. Tale rapporto vale rispettivamente 1, 2 e 3. I sottoprodotti sono DDGS che viene venduto come mangime ed energia elettrica che viene immessa nella rete nazionale.

Le tecnologie $k \in [8, 10]$ sono processi IGSP come i precedenti con la differenza che il DDGS, al posto di essere venduto, viene bruciato in una stazione CHP.

Per stimare i costi di produzione e l'investimento capitale di ogni tecnologia è stato sviluppato un modello finanziario. I costi di produzione dell'etanolo sono stati calcolati attraverso l'equazione (4.12). Il valore dei coefficienti $c_{k,1}$ e $c_{k,2}$ sono riportati in Tabella 5.1. Il calcolo dell'investimento capitale è stato effettuato con il metodo di linearizzazione descritto nella sezione §4.1.4. Nelle tabelle 5.2 e 5.3 vengono riportati i parametri utilizzati.

Tabella 5.1 Parametri tecnico economici delle dieci tecnologie considerate

K	$c_{k,1}$	$c_{k,2}$	ω_k [kWh/l _{EtOH}]	$\Psi_{k,'mais'}$	$\Psi_{k,'stover'}$	$burn_{'stover',k}$
1	140.83	2000000	0	1	0	0
2	17.746	5000000	0.743	1	0	0
3	138.66	2000000	0.496	1	0	0
4	202.88	20000000	0.602	0	1	0
5	132.54	6000000	0.482	0.554	0.446	0.507
6	140.05	6000000	0.515	0.383	0.617	0.341
7	143.36	6000000	0.533	0.293	0.707	0.199
8	126.24	6000000	0.482	0.554	0.446	0.110
9	134.18	6000000	0.515	0.383	0.617	0.143
10	137.52	6000000	0.533	0.293	0.707	0.068

La quantità di DDGS prodotta per unità di etanolo prodotto a partire mais (δ) è stata ricavata da Franceschin *et al.* (2008), ed è pari a 0.954 t_{DDGS}/t_{EtOH}. L'eccesso di energia elettrica prodotto da ciascuna tecnologia k (ω_k) viene riportato in Tabella 5.1. Le frazioni di etanolo prodotto a partire da mais e da stover, $\Psi_{k,'mais'}$ e $\Psi_{k,'stover'}$, che vengono riportate in Tabella 5.1, sono state calcolate conoscendo il rapporto tra le quantità in ingresso delle due biomasse e le

loro rese in etanolo. Le rese in bioetanolo delle biomasse i , γ_i [t_{EtOH}/t_i] sono state ricavate dalla letteratura (Franceschin *et al.* 2008; Giarola *et al.* 2011) e valgono rispettivamente 0.332 per il mais e 0.267 per lo stover. I valori della frazione di biomassa (stover) da alimentare alla stazione CHP, $burn_{stover,k}$, sono stati ricavati dai risultati di un modello Aspen[®] (Giarola, 2009) e vengono riportati in Tabella 5.1. I prezzi di mercato (MP_j) per l'etanolo, il DDGS e l'elettricità sono stati ricavati dalla letteratura. In particolare il prezzo dell'etanolo e del DDGS sono uguali rispettivamente a 710 €/t e 300 €/t come in Zamboni *et al.* (2009a), il prezzo di vendita della corrente invece, includendo l'ulteriore contributo degli incentivi statali (*green credits*) vale 180 €/MWh (GSE, 2010).

Tabella 5.2 Parametro $BN_{p,k}$ [t/y] che rappresenta la portata di biomassa in ingresso ad un impianto di tecnologia k e dimensione p utilizzato per la procedura di linearizzazione.

$k \backslash p$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	289455	289455	289455	358964	320484	332360	338635	320484	332360	338635
2	331667	331667	331667	411313	367221	380829	388019	367221	380829	388019
3	452274	452274	452274	560882	500757	519313	529117	500757	519313	529117
4	603032	603032	603032	747842	667675	692417	705489	667675	692417	705489
5	753790	643209	753790	934803	834594	865522	881861	834594	865522	881861
6	832184	832184	832184	1032023	921392	955536	973575	921392	955536	973575

Tabella 5.3 Parametro $CI_{p,k}$ [M€] che rappresenta l'investimento di capitale per la costruzione di un impianto di tecnologia k e grandezza p utilizzato per la procedura di linearizzazione.

$k \backslash p$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	62	81	74	396	179	186	187	177	185	186
2	70	90	82	434	196	203	204	194	203	204
3	91	117	106	535	242	250	252	239	250	251
4	115	149	134	648	293	304	305	289	303	304
5	139	179	162	753	340	353	354	336	352	354
6	151	195	175	804	363	377	379	359	376	378

Per quanto riguarda i consumi idrici l'approccio usato per calcolare i consumi specifici di questa fase è stato descritto al §3.3.4.3.

5.1.4 Fattori di allocazione e crediti

Come è stato detto nella sezione §4.1.5.2, dal momento che le varie fasi del ciclo di vita del bioetanolo presentano più di un prodotto e che per il calcolo della water footprint non c'è un metodo universalmente riconosciuto per dividere tra i prodotti di una certa fase i rispettivi consumi idrici, si è deciso di procedere in parallelo adottando sia il metodo dell'espansione dei confini del sistema che il metodo dell'allocazione.

Se si utilizza il metodo dell'espansione dei confini del sistema si hanno due possibilità: considerare i crediti derivati dalla vendita del DDGS come mangime e dall'immissione dell'energia elettrica prodotta nella rete nazionale, oppure non considerarli. Si è deciso di calcolare la water footprint sia considerando che non considerando i crediti. Per la valutazione dei crediti è stato utilizzato un parametro, fec_k , che dipende dalla tecnologia in quanto ciascuna tecnologia differisce per la quantità di DDGS che viene venduta e per la quantità di energia elettrica prodotta. I valori di fec_k vengono riportati in Tabella 5.4.

Se si utilizza, invece, il metodo dell'allocazione è necessario calcolare i fattori di allocazione, secondo l'equazione 4.40. I valori degli LHV dei vari prodotti sono riportati in Tabella 5.4.

Tabella 5.4 valori dei poteri calorifici inferiori su base umida dei prodotti delle fasi della filiera di produzione di bioetanolo.

Prodotto	LHV [MJ/kg]	Riferimenti bibliografici
Mais	17.1	Ioanidou (2009)
Stover	14.3	De Kam <i>et al.</i> (2009)
Etanolo	26.95	De Kam <i>et al.</i> (2009)
DDGS	18.2	Franceschin <i>et al.</i> (2008)

Per la fase di coltivazione della biomassa i fattori di allocazione non dipendono dalla tecnologia che viene scelta e valgono 0.55 per il mais e 0.45 per lo stover. Nella fase di produzione il fattore di allocazione dell'etanolo dipende invece dalla tecnologia k in quanto dipende dal set di prodotti e sottoprodotti di ciascuna di esse. I valori dei fattori di allocazione calcolati attraverso la (4.40) sono riportati in Tabella 5.5.

Tabella 5.5 *Fattori di allocazione dell'etanolo nella fase di produzione dell'etanolo e parametri per il calcolo dei crediti.*

Tecnologia	$f_{al,k,'etanolo'}$ [-]	fec_k [$m^3_{H_2O}/t_{EtOH}$]
1	0.61	79.8
2	0.89	13.7
3	0.58	89.9
4	0.9	11.1
5	0.69	52.9
6	0.75	39.9
7	0.78	33.1
8	0.92	8.91
9	0.92	9.52
10	0.92	9.86

5.1.5 Fattori di stress idrico

Per quanto riguarda il fattore di stress idrico è opportuno sottolineare che l'utilizzo di acqua non fa riferimento al consumo, ma al prelievo d'acqua dall'ambiente. Questo fa sì che al consumo calcolato dal programma in GAMS[®] vada aggiunta la frazione di acqua di irrigazione che torna in falda (30% del totale) che era stata tolta dal calcolo dell'impact factor. Per quanto riguarda i processi, invece, l'acqua prelevata è pari a quella consumata poiché si è assunto che i processi riciclino completamente l'acqua di processo.

5.2 Risultati

Il problema è stato risolto utilizzando il software GAMS[®]. In questa sezione vengono riportati i risultati delle simulazioni per ciascuno dei metodi utilizzati per il calcolo dei consumi idrici (metodo dell'espansione dei confini del sistema con e senza crediti, metodo dell'allocazione). In particolare per ogni metodo vengono esposti i risultati dell'analisi multi obiettivo, analizzando nel dettaglio le tecnologie Pareto ottimali selezionate. Vengono infine riportati i valori degli indici di stress idrico per le diverse tecnologie.

5.2.1 Metodo dell'espansione dei confini del sistema senza crediti

Il primo metodo che si è deciso di utilizzare è il metodo dell'espansione dei confini del sistema poiché è il metodo che viene consigliato dall'ISO (ISO, 2006) nel caso della carbon footprint. I risultati che verranno esposti in questa sezione non considerano i crediti derivanti dalla vendita dei sottoprodotti.

In Figura 5.1 viene riportata la curva di Pareto indicando il caso base (scenario A) e i tre scenari ottimizzati (scenari B, C e D).

Le tecnologie che vengono scelte dall'analisi multi obiettivo sono tre in tutti gli scenari considerati e sono: il DGP con vendita del DDGS come mangime ($k=1$), il processo IGSP che lavora con rapporto mais su stover di 1:3 e vende il DDGS prodotto come mangime ($k=7$) e il processo DAP che parte da solo stover ($k=4$). Tra queste tre tecnologie solo le prime due ($k=1$ e $k=7$) presentano un NPV positivo mentre la tecnologia $k=4$ presenta un NPV negativo.

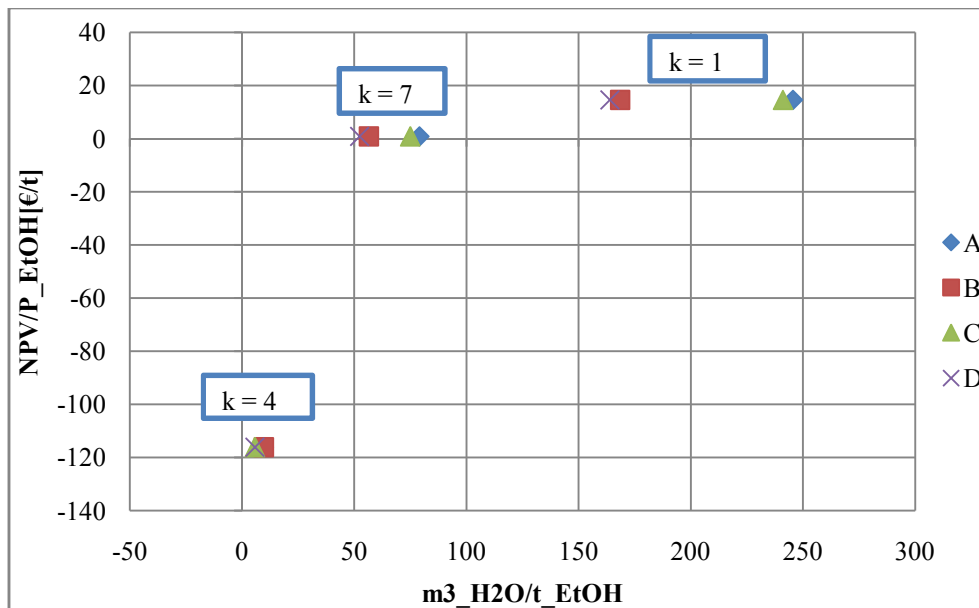


Figura 5.1 Curva di Pareto ottenuta con il metodo dell'espansione dei confini del sistema senza considerare i crediti. La lettera k indica la tecnologia scelta. Le lettere A, B, C, D fanno riferimento allo scenario ed indicano rispettivamente il caso base, lo scenario con l'irrigazione ottimizzata, quello con il processo ottimizzato e quello con entrambe le fasi ottimizzate.

Si noti che i diversi scenari determinano una riduzione del consumo idrico a parità di NPV dal momento che quest'ultimo dipende solo dalla tecnologia scelta. Infatti, i coefficienti di costo utilizzati non sono stati aggiornati alla luce della riduzione del consumo idrico del processo, visto il basso prezzo dell'acqua. Si è cioè assunto che la riduzione dei consumi idrici non comportasse una riduzione dei costi nelle fasi di produzione della biomassa e del bioetanolo.

Nelle sezioni successive le tre soluzioni Pareto ottimali saranno analizzate nel dettaglio riportando le performance economiche e i valori della water footprint nei quattro scenari considerati.

5.2.1.1 Ottimo economico

Il metodo per stimare la water footprint dell'etanolo non va ad influenzare il calcolo della redditività della filiera. La scelta tecnologica per ottenere l'ottimo economico non dipenderà quindi dal metodo utilizzato per calcolare i consumi idrici.

La tecnologia che viene scelta per massimizzare la redditività della filiera è il DGP che vende il DDGS prodotto come mangime ($k=1$). L'NPV di questa tecnologia diviso la quantità di etanolo prodotta nei vent'anni di vita utile dell'impianto è uguale a 14.56 €/t.

In Figura 5.1 viene riportato un diagramma a torta con i consumi legati alle varie fasi del ciclo di vita, calcolati utilizzando il metodo dell'espansione dei confini del sistema senza considerare i crediti.

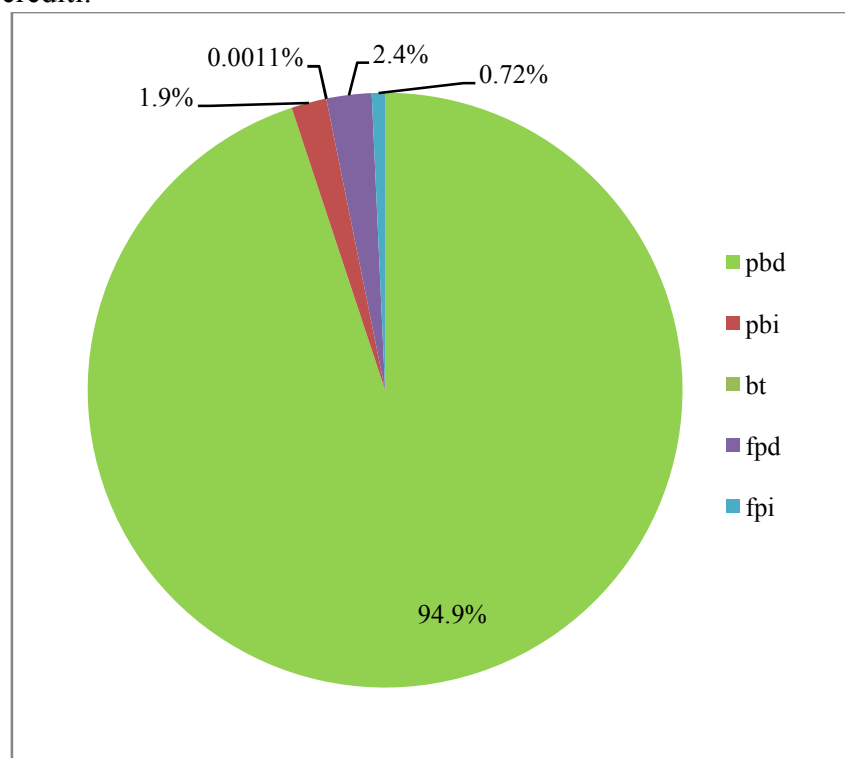


Figura 5.1 Grafico a torta dei consumi idrici. Pbd indica il consumo d'acqua diretto legato alla produzione di biomassa, pbi il consumo indiretto legato alla produzione di biomassa, bt il consumo d'acqua legato al trasporto, fpd il consumo d'acqua diretto legato alla produzione di bioetanolo, fpi il consumo d'acqua indiretto.

Il valore della water footprint calcolato con questo metodo è di $193.8 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$, piuttosto elevato soprattutto se confrontato con le water footprint dell'etanolo prodotto utilizzando le tecnologie di trasformazione $k=7$ e $k=4$ (si vedano le sezioni successive §5.2.1.2 e §5.2.1.3). Si può notare che il consumo di gran lunga più importante è quello legato all'irrigazione, responsabile del 95% del consumo idrico totale. Gli altri termini sono di entità molto minore e in particolare i consumi legati al trasporto sono trascurabili.

Dal momento che il consumo d'acqua maggiore avviene nella fase agricola per l'irrigazione dei campi l'utilizzo di tecniche di irrigazione a goccia, più efficienti dell'irrigazione a pioggia,

abbassa notevolmente il valore della water footprint che passa dal valore di 193.8 l_{H_2O}/l_{EtOH} a quello di 132.9 l_{H_2O}/l_{EtOH} .

L'effetto dell'ottimizzazione del processo è molto meno evidente, dal momento che i consumi legati a questa fase sono solamente il 2.4% del totale. Si passa dal valore di 193.8 l_{H_2O}/l_{EtOH} a 190.2 l_{H_2O}/l_{EtOH} .

Nel caso D i miglioramenti delle due fasi sono combinati e il risultato è un'ulteriore riduzione della water footprint che vale 129.4 l_{H_2O}/l_{EtOH} .

A partire dai risultati ottenuti con questo metodo è possibile fare un confronto con quelli ottenuti da Harto *et al.* (2010), avendo l'accortezza di utilizzare lo stesso metodo di allocazione. In Tabella 5.6 vengono riportati i risultati del confronto. Il metodo di allocazione utilizzato da Harto *et al.* (2010) consiste nell'attribuire al mais tutti i consumi della fase agricola e usare l'allocazione energetica tra i prodotti nella fase di produzione dell'etanolo.

Tabella 5.6 Confronto tra i risultati della simulazione con quelli di letteratura. I valori di consumo idrico sono espressi in l_{H_2O}/l_{EtOH} .

Fase	Simulazione	Harto, C. <i>et al.</i> (2010)
Prod. biomassa (consumi diretti)	183.9 (95%)	128 (93.6%)
Prod. biomassa (consumi indiretti)	3.7 (1.9%)	4.1 (3%)
Trasporto biomassa	0.002 (0.001%)	n.c.
Prod. bioetanolo (cons. diretti + cons. indiretti)	4.73 (2.4%) + 1.4(0.72%)	4.7(3.4%) + 0 (0%)
Totale	193.8	136.8

L'accordo tra i due risultati è abbastanza buono. Tuttavia vi è una notevole differenza per quanto riguarda i consumi diretti della fase di produzione di biomassa, ovvero quelli legati all'irrigazione. Si deve però osservare che l'acqua che si deve fornire con l'irrigazione varia molto a seconda della zona geografica considerata e dal periodo considerato. La differenza tra i due risultati non è dunque da attribuire ad un errore nel modello o nella scelta dei dati a partire dai quali sono stati calcolati i consumi idrici, ma semplicemente al fatto che i due lavori non si riferiscono alla stessa area geografica né allo stesso periodo di tempo.

5.2.1.2 Ottimo ambientale

La tecnologia che viene scelta come ottimo ambientale è il processo DAP ($k=4$). Nonostante infatti il processo DAP richieda più acqua del processo DGP ha il grande vantaggio di utilizzare solo stover come biomassa di partenza, che non presenta consumi diretti nella fase di coltivazione. Utilizzando il metodo dell'espansione dei confini del sistema, infatti, tutta

l'acqua utilizzata per l'irrigazione dei campi viene attribuita al mais e non allo stover che è considerato un sottoprodotto. L'ipotesi che sta alla base di questa assunzione è che il mais viene coltivato in ogni caso e se non è richiesto dall'impianto di produzione di etanolo viene venduto come prodotto alimentare. Lo stover risulta quindi essere un materiale residuale che se non viene utilizzato per la produzione dell'etanolo viene lasciato nel campo.

In Figura 5.2 viene riportato un diagramma a torta con i consumi legati alle varie fasi del ciclo di vita, calcolati utilizzando il metodo dell'espansione dei confini del sistema senza considerare i crediti.

Il valore della water footprint calcolato con questo metodo è di $7.7 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$ (contro i $193.8 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$ del processo DGP) e mette in luce i vantaggi dal punto di vista ambientale di questa tecnologia. Tuttavia l'NPV rispetto alla quantità di etanolo prodotta nei vent'anni di vita utile dell'impianto è uguale a $-116 \text{ €/t}_{\text{EtOH}}$ e tale valore mostra la scarsa competitività della tecnologia dal punto di vista economico.

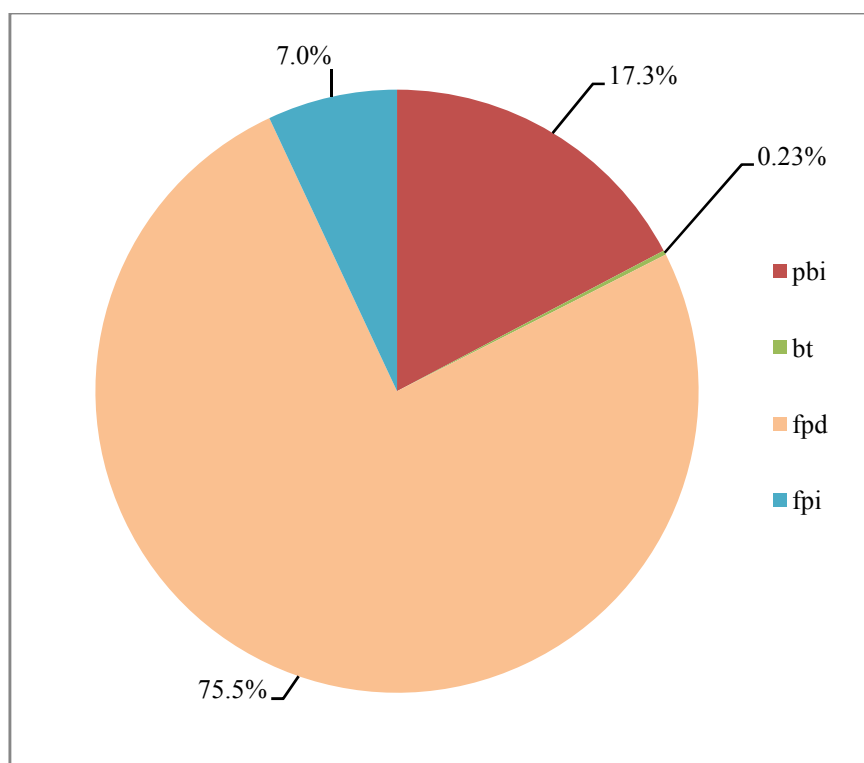


Figura 5.2 Grafico a torta dei consumi idrici. Pbi indica il consumo indiretto legato alla produzione di biomassa, bt il consumo d'acqua legato al trasporto, fpd il consumo d'acqua diretto legato alla produzione di bioetanolo, fpi il consumo d'acqua indiretto.

Come già accennato in precedenza lo stover non presenta consumi idrici diretti legati alla coltivazione della biomassa ma solo consumi indiretti, legati alla quantità di fertilizzanti che si devono usare in aggiunta a quella standard se si vuole raccogliere lo stover al posto di lasciarlo nel campo e contemporaneamente evitare l'impoverimento del suolo. Il consumo più

grande è in questo caso quello legato al processo, in particolare i consumi diretti sono molto maggiori di quelli indiretti. Come nel caso precedente il consumo idrico legato al trasporto si può ritenere trascurabile.

Dal momento che lo stover non presenta consumi idrici legati all'irrigazione adottare l'irrigazione a goccia non ha alcun effetto sulla water footprint e quindi i casi possono essere raggruppati in due gruppi:

- Caso A e caso B: scenari con processo non ottimizzato
- Caso C e caso D: scenari con processo ottimizzato

La riduzione che si ottiene dall'ottimizzazione dei consumi idrici del processo è considerevole (pari al 53%) e di conseguenza la riduzione che si ottiene nella water footprint è buona. Si passa da un valore di $7.7 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$ a un valore di $4.6 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$.

Come fatto per il bioetanolo da mais anche per quello da stover è stato confrontato il risultato ottenuto con quello di Harto *et al* (2010), che viene riportato in Tabella 5.7.

Tabella 5.7 Confronto tra i risultati della simulazione con quelli di letteratura. I valori di consumo idrico sono espressi in $\text{l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$.

Fase	Simulazione	Harto, C. <i>et al.</i> (2010)
Prod. biomassa (consumi indiretti)	1.33 (17.3%)	3.4 (36.2%)
Trasporto biomassa	0.018 (0.23%)	n.c.
Prod. bioetanolo (cons. diretti + cons. indiretti)	5.81 (75.5%)+0.536(7.0%)	6 (63.8%)
Totale	7.69	9.4

Anche in questo caso c'è un buon accordo tra i risultati dal momento che la differenza maggiore è sui consumi idrici della fase di produzione della biomassa, ma questa differenza può essere dovuta alla differenza nelle caratteristiche del terreno dei territori considerati o alla diversa percentuale di stover lasciata nel campo. I consumi indiretti, infatti, si riferiscono all'uso di fertilizzanti aggiuntivo che si deve fare in seguito al prelievo dello stover per evitare un eccessivo impoverimento del terreno. In questa Tesi si è assunto di prelevare il 33% dello stover prodotto, lasciando nel campo la quantità restante, un prelievo maggiore si tradurrebbe in una maggior quantità di fertilizzanti richiesta.

5.2.1.3 Impianto ibrido

Oltre alle due alternative descritte finora, l'analisi multi obiettivo, usando il metodo dell'espansione per il calcolo dei consumi idrici, individua un terzo punto Pareto ottimale per valori del parametro α compresi tra 0.4 e 0.9. La tecnologia che viene scelta è un processo

ibrido IGSP. In particolare l'ottimo viene raggiunto dalla tecnologia che lavora con rapporto mais su stover di uno a tre e vende il DDGS prodotto come mangime ($k=7$).

L'NPV di questa tecnologia è di $0.87 \text{ €/t}_{\text{EtOH}}$, inferiore a quello del DGP, ma comunque positivo.

Il vantaggio di questa tecnologia è che la water footprint del bioetanolo prodotto è molto inferiore a quella del bioetanolo prodotto utilizzando solo mais ($62.4 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$ contro i $193.8 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$ del bioetanolo da mais). Questa tecnologia unisce i vantaggi delle due tecnologie viste finora: grazie al mais e alla vendita del DDGS riesce ad ottenere un buon risultato economico ma utilizzando anche stover abbassa di molto il consumo idrico totale della filiera. In Figura 5.3 viene presentato il diagramma a torta dei consumi idrici delle varie fasi.

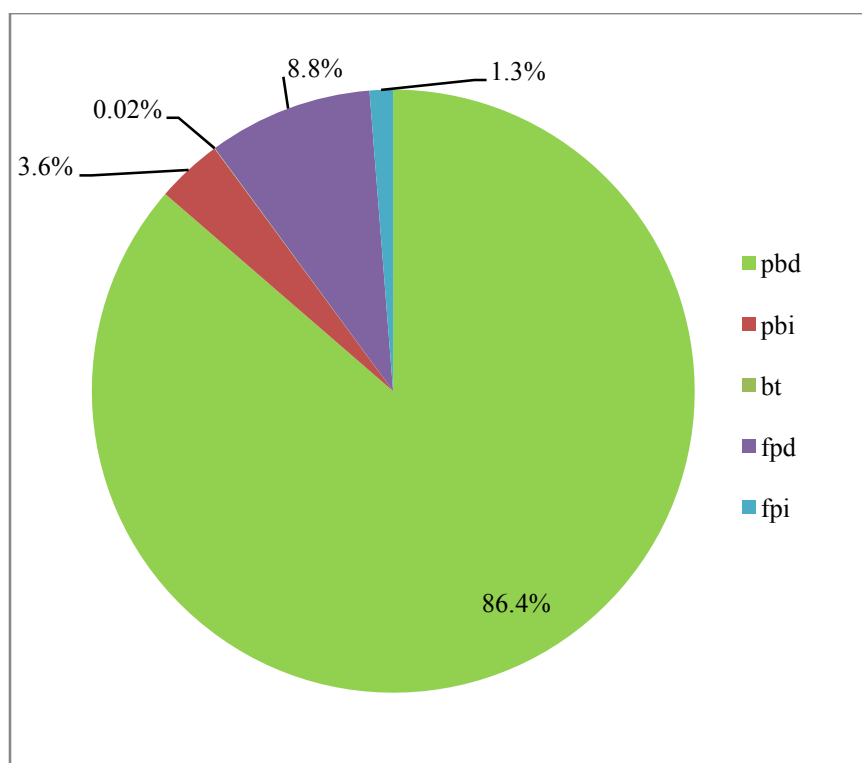


Figura 5.3 Grafico a torta dei consumi idrici. Pbd indica il consumo d'acqua diretto legato alla produzione di biomassa, pbi il consumo indiretto legato alla produzione di biomassa, bt il consumo d'acqua legato al trasporto, fpd il consumo d'acqua diretto legato alla produzione di bioetanolo, fpi il consumo d'acqua indiretto.

Si osserva che il consumo idrico legato all'irrigazione del mais, nonostante esso sia solo un quarto (in peso) della biomassa che entra all'impianto, è ancora il consumo più grande, responsabile dell'86.4% del consumo totale.

La fase più importante da ottimizzare è quindi ancora una volta la fase di coltivazione della biomassa. Nello scenario B, grazie all'utilizzo dell'irrigazione a goccia, la water footprint si abbassa da $62.4 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$ a $44.6 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$.

I consumi diretti legati al processo sono l'8.8% del consumo idrico totale. L'ottimizzazione di questa fase comporta dunque una riduzione minore rispetto a quella ottenuta ottimizzando l'irrigazione. La riduzione ottenuta è di circa $3 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$, e la water footprint assume il valore di $59.2 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$. Nello scenario D le ottimizzazioni delle due fasi vengono combinate portando la water footprint al valore di $41.4 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$.

5.2.2 Metodo dell'espansione dei confini del sistema con i crediti

Considerare i crediti significa tener conto del fatto che i prodotti secondari che vengono venduti vanno a sostituire dei prodotti per la cui produzione si sarebbe consumata dell'acqua. L'acqua che viene "risparmiata" in questo modo deve essere quindi sottratta al computo del consumo idrico totale. In particolare, come è stato detto nella sezione §3.3.4.4, i crediti fanno riferimento al DDGS venduto come mangime e all'elettricità immessa nella rete nazionale. La curva di Pareto ottenuta con questo metodo viene riportata in Figura 5.4.

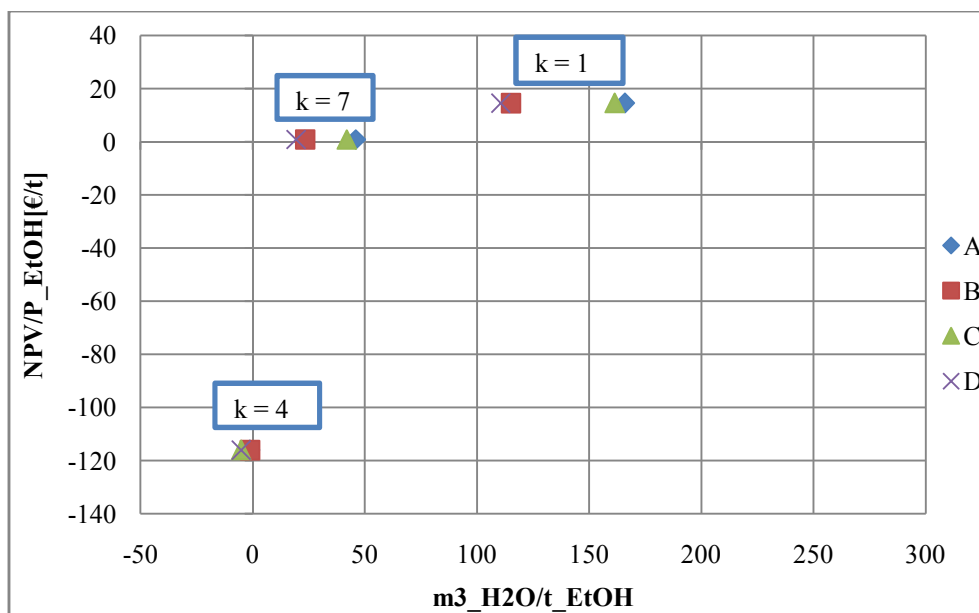


Figura 5.4 Curva di Pareto ottenuta con il metodo dell'espansione dei confini del sistema considerando i crediti. La lettera k indica la tecnologia scelta. Le lettere A, B, C, D fanno riferimento allo scenario ed indicano rispettivamente il caso base, lo scenario con l'irrigazione ottimizzata, quello con il processo ottimizzato e quello con entrambe le fasi ottimizzate.

Si può notare che l'utilizzo dei crediti non influenza le scelte tecnologiche, che risultano essere le stesse fatte senza considerare i crediti, ma solo il valore del consumo idrico delle varie opzioni. In particolare si ha una traslazione dei punti verso sinistra e il consumo della tecnologia $k=4$ diventa negativo. Il significato di un valore negativo della water footprint è che l'acqua utilizzata lungo tutta la filiera produttiva è meno di quella che sarebbe stata

utilizzata per produrre l'energia elettrica (che rappresenta l'unico prodotto oltre all'etanolo) che viene invece prodotta dall'impianto.

5.2.2.1 Ottimo economico

La tecnologia scelta per massimizzare la redditività della filiera è il DGP ($k=1$) come nel caso in cui non vengono considerati i crediti (la redditività non dipende infatti dal consumo idrico). L'utilizzo dei crediti ha degli effetti sulla determinazione della water footprint che viene ridotta da $193.8 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$ a $130.9 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$. Una riduzione così elevata è dovuta al fatto che la soia, pur richiedendo meno acqua per unità di superficie, presenta una produttività sensibilmente minore del mais: il consumo idrico specifico (espresso in $\text{m}^3_{\text{H}_2\text{O}}/\text{t}_{\text{soia}}$) risulta quindi maggiore.

Considerare i crediti non cambia i consumi idrici delle varie fasi ma solo il valore finale della water footprint. Il consumo idrico principale della filiera risulta quindi essere ancora quello legato all'irrigazione come riportato in Figura 5.1.

L'utilizzo di tecniche di irrigazione a goccia abbassa quindi in modo considerevole il valore della water footprint che passa dal valore di $130.9 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$ a quello di $90.8 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$.

L'effetto dell'ottimizzazione del processo è molto meno evidente e si passa dal valore di $130.9 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$ a $127.3 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$.

Nel caso D i miglioramenti delle due fasi sono combinati e il risultato è un'ulteriore riduzione della water footprint che vale $87.25 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$.

5.2.2.2 Ottimo ambientale

La tecnologia scelta come ottimo ambientale è ancora il DAP ($k=4$). I crediti derivanti dalla vendita del DDGS, infatti, non riescono a compensare i consumi idrici legati all'irrigazione del mais. La tecnologia utilizza stover come materia di partenza e continua ad essere la più performante dal punto di vista ambientale grazie ai ridotti consumi della fase agricola.

Il valore della water footprint diventa pari a $-0.91 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$, un valore negativo che sta a significare che l'acqua consumata in tutta la filiera di produzione è minore di quella che verrebbe consumata per produrre la quantità di energia elettrica prodotta dall'impianto.

Come per il caso senza crediti gli scenari considerati possono essere raggruppati in due gruppi:

- Caso A e caso B: scenari con processo non ottimizzato
- Caso C e caso D: scenari con processo ottimizzato

La riduzione che si ottiene dall'ottimizzazione dei consumi idrici del processo è come prima pari al 53% dei consumi diretti. La water footprint passa da un valore di $-0.91 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$ a un valore di $-4.1 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$.

5.2.2.3 Impianto ibrido

Per valori di α compresi tra 0.4 e 0.9 viene anche in questo caso scelta la tecnologia $k=7$. Il consumo idrico principale è quello legato all'irrigazione del mais e di conseguenza è proprio l'irrigazione il processo più importante da ottimizzare. Nello scenario B la water footprint si abbassa da $36.3 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$ a $18.5 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$. L'ottimizzazione del processo porta ad una riduzione di circa $3 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$, e la water footprint assume il valore di $33.1 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$. Nello scenario D le ottimizzazioni delle due fasi vengono combinate portando la water footprint al valore di $15.2 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$.

5.2.3 Metodo dell'allocazione

Il secondo metodo che si è deciso di utilizzare è il metodo dell'allocazione poiché è quello che viene consigliato da Hoekstra *et al.* (2011), che attualmente costituisce il principale riferimento in materia di water footprint.

Utilizzando questo metodo i risultati ottenuti cambiano completamente e non si evidenzia più un contrasto tra performance economiche ed ambientali. In particolare, come trovato anche da Singh *et al.* (2009), lo stover perde interesse dal punto di vista ambientale.

La spiegazione di questo cambiamento è la seguente: dal momento che utilizzando l'allocazione nella fase agricola i consumi idrici vengono divisi circa a metà tra mais e stover (§5.1.4), sul risultato finale è determinante il fatto che i consumi idrici della fase di trasformazione dello stover in etanolo sono maggiori di quelli del processo che parte da mais. Per ogni valore di α la tecnologia che viene scelta è il processo DGP che parte da solo mais e vende il DDGS prodotto come mangime ($k=1$).

I risultati delle simulazioni utilizzando questo metodo per i quattro scenari vengono riassunti in Tabella 5.8.

Tabella 5.8 Water footprint del bioetanolo da mais utilizzando il metodo dell'allocazione energetica tra i prodotti nei quattro scenari considerati.

Scenario	$\text{l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$
A	106.1
B	73.2
C	103.9
D	71.0

Si può notare come la riduzione maggiore dei consumi idrici si abbia con l'adozione dell'irrigazione a goccia, che determina il passaggio da $106.1 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$ a $73.2 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$ come valore di water footprint. L'ottimizzazione di processo comporta una variazione di appena $2.2 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$ (circa il 2% del totale). Lo scenario D comprende l'ottimizzazione di entrambe le fasi e la water footprint in questo caso vale $71.0 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}_{\text{EtOH}}$.

5.3 Indici di stress idrico

Per ogni tecnologia Pareto ottimale, a partire dai risultati ottenuti con il metodo dell'espansione dei confini del sistema senza utilizzare i crediti, sono stati calcolati i fattori di stress idrico definiti nel capitolo §4.1.5.1.

Per quanto riguarda $WtAR_{min}$, che rappresenta il limite inferiore al valore reale di stress idrico, esso non assume mai valori che comportano la presenza di uno stress idrico, neanche considerando solo l'acqua di falda come acqua disponibile.

Il valore più elevato di stress idrico minimo viene raggiunto dalla tecnologia numero uno nel caso base, ma tale valore è di 0.017 se si considera tutta l'acqua disponibile e di 0.087 se si considera solo l'acqua di falda. Valori così bassi non comportano alcuno stress idrico (il valore di soglia per avere medio stress idrico è 0.2, come riportato in Tabella 3.1) ma si deve ricordare che esso rappresenta solo il limite inferiore del valore reale dell'indice.

Se si considera infatti $WtAR_{max}$, che rappresenta il limite massimo per il valore reale dello stress idrico i risultati cambiano. In figura 5.6 vengono riportati gli istogrammi con il valore di $WtAR_{max}$ per le tre tecnologie Pareto ottimali nei quattro scenari considerati.

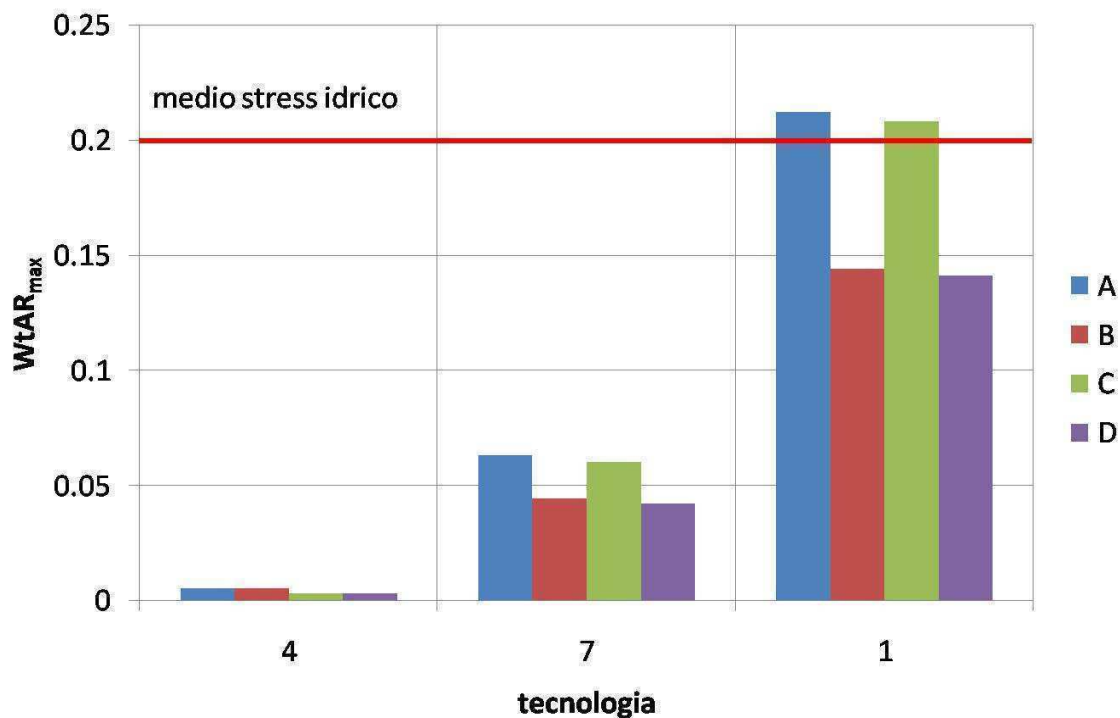


Figura 5.6 Istogramma dell'indice di stress idrico $WtAR_{max}$. Le lettere A, B, C, D indicano i quattro scenari mentre i numeri 4, 7 e 1 indicano la tecnologia.

Il valore di soglia per avere medio stress idrico è uguale a 0.2 e viene indicato dalla linea rossa. Si può notare che l'unica tecnologia che supera tale valore è il DGP ($k=1$) a causa degli elevati consumi idrici della fase di coltivazione della biomassa. Se si considera infatti

l'adozione di metodi di irrigazione a goccia, come negli scenari B e D, il valore di $WtAR_{max}$ scende al di sotto del valore di soglia. Le tecnologie $k=4$ e $k=7$, rispettivamente il processo DAP e il processo ibrido, presentano sempre un valore di $WtAR_{max}$ ampiamente al di sotto di 0.2.

Se si considera di dover utilizzare solo acqua di falda l'indice di stress idrico assume valori più elevati, dal momento che l'acqua di falda è solo il 22% dell'acqua totale disponibile (www.greenfacts.org). In figura 5.7 vengono riportati gli istogrammi con il valore di $WtAR_{max,falda}$ per le tre tecnologie Pareto ottimali nei quattro scenari considerati.

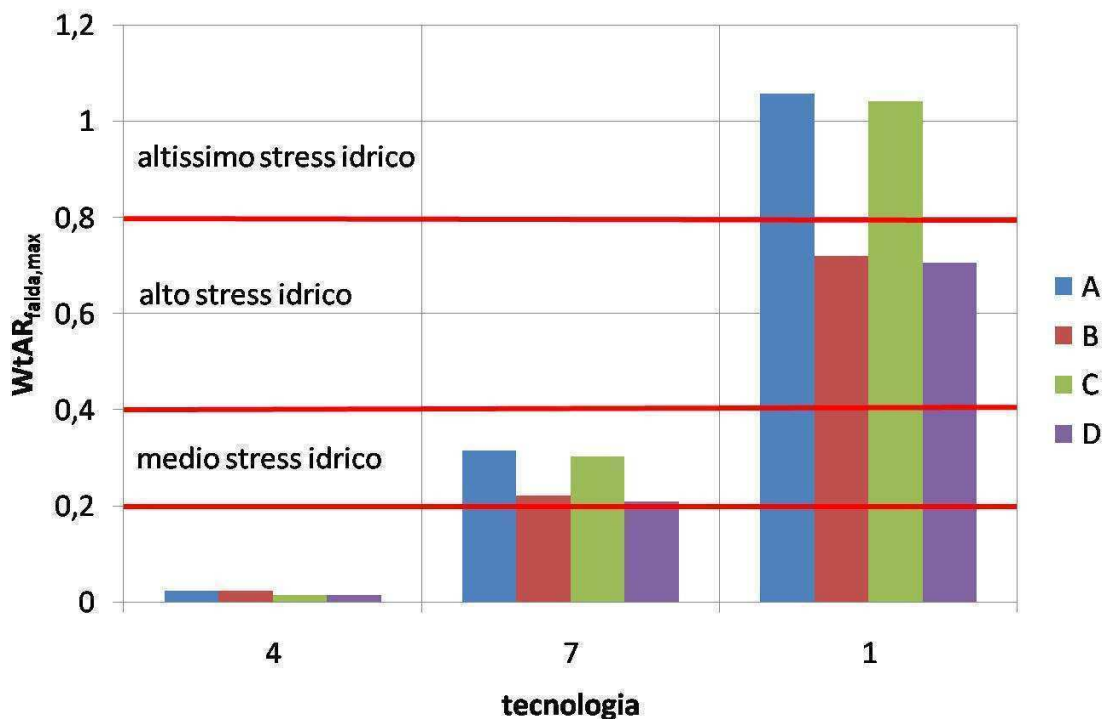


Figura 5.7 Istogramma dell'indice di stress idrico $WtAR_{max}$. Le lettere A, B, C, D indicano i quattro scenari mentre i numeri 4, 7 e 1 indicano la tecnologia.

I valori di soglia per avere medio, alto o altissimo stress idrico sono indicati dalle linee rosse orizzontali, e sono pari rispettivamente a 0.2, 0.4 e 0.8. Si può notare che l'unica tecnologia che continua ad essere sostenibile è la tecnologia DAP ($k=4$), per la quale $WtAR_{falda,max}$ vale 0.024 negli scenari A e B e 0.014 negli scenari C e D. La tecnologia ibrida ($k=7$) comporta un medio stress idrico in tutti e quattro gli scenari con un valore minimo di 0.209 per lo scenario D e un valore massimo di 0.315 per lo scenario A. Il processo DGP infine comporta sempre un alto stress idrico con valori che superano addirittura l'unità nel caso non si utilizzi l'irrigazione a goccia (scenari A e C). Valori dell'indice di stress idrico maggiori di 1 stanno a significare non è possibile utilizzare solo acqua di falda in quanto la filiera ne richiede di più di quella che è disponibile. Si dovrà quindi utilizzare acqua superficiale o acqua di falda proveniente da un altro bacino idrografico.

In Tabella 5.9 sono presentati tutti gli indici di stress idrico calcolati.

Tabella 5.9 Valori dell'indice $WtAR_{falda,max}$ per le tre tecnologie Pareto ottimali nei quattro scenari considerati.

Tecnologia	Scenario A	Scenario B	Scenario C	Scenario D
1	0.024	0.024	0.014	0.014
4	0.315	0.221	0.30	0.21
7	1.06	0.72	1.044	0.71

5.4 Conclusioni

In questo capitolo si è utilizzato il modello proposto nel capitolo 4 per effettuare la pianificazione strategica di una filiera di produzione di bioetanolo di prima e seconda generazione, adattando i parametri del modello in modo da rappresentare una situazione tipica del nord Italia.

I risultati ottenuti dipendono dal metodo utilizzato per la determinazione dei consumi idrici. In particolare se si utilizza il metodo dell'espansione dei confini del sistema si evidenzia un contrasto tra la ricerca dell'ottimo economico e quella dell'ottimo ambientale; se invece si utilizza il metodo dell'allocazione ottimo ambientale ed economico coincidono.

In merito ai risultati ottenuti con il metodo dell'espansione si può dire che la tecnologia meno impattante sulle risorse idriche è il DAP ma una filiera che si basi esclusivamente su questa tecnologia non risulta sostenibile dal punto di vista economico. Appare invece interessante l'utilizzo di tecnologie ibride che consente di rendere redditizia la filiera produttiva e contemporaneamente di ridurre, grazie all'utilizzo dello stover, i consumi idrici totali.

Se si adotta il metodo dell'allocazione sparisce il contrasto esistente tra le performance ambientali e quelle economiche e il bioetanolo da mais diventa l'alternativa più vantaggiosa sotto entrambi gli aspetti.

Tra gli scenari ottimizzati considerati, quello che comporta maggiori riduzioni della water footprint è l'ottimizzazione dell'irrigazione nel caso in cui si utilizzi il mais. L'adozione di tecniche irrigue efficienti risulta quindi molto importante se si decide di utilizzare tecnologie che partono da mais.

Conclusioni

In questa Tesi è stato affrontato il problema della pianificazione strategica di una filiera di bioetanolo di prima e seconda generazione nel nord Italia. Gli aspetti che si sono considerati sono stati la redditività della filiera e l'impatto di quest'ultima sulle riserve idriche. In particolare è stato sviluppato un modello MoMILP in grado di massimizzare la redditività della filiera minimizzando contemporaneamente il consumo idrico.

Il modello adotta un approccio LCA per il calcolo dei consumi idrici. Ogni fase della filiera produttiva è stata caratterizzata adattando dati di letteratura al caso specifico del nord Italia. In particolare, per la fase agricola è molto importante avere dati sull'irrigazione che si riferiscono all'area geografica considerata poiché la quantità d'acqua che si deve fornire varia molto in funzione di clima, tipo di suolo, etc. Per la fase di produzione di etanolo invece sono stati usati, qualora disponibili, dati industriali; in caso contrario sono stati utilizzati dati di letteratura.

Il modello considera due alternative per quanto riguarda la materia prima da cui partire, ovvero il mais e lo stover, e dieci alternative tecnologiche di produzione di bioetanolo. Per il bioetanolo da mais viene considerato il processo DGP mentre per il processo da stover viene considerato il processo DAP. Oltre ai due processi base vengono considerati dei processi ibridi che utilizzano entrambe le biomasse. I processi ibridi considerano diversi rapporti mais/stover in ingresso. Inoltre, per i processi che producono DDGS, oltre alla vendita come mangime, si considera la possibilità di bruciarlo in un sistema cogenerativo.

Le funzioni obiettivo che si è cercato di ottimizzare con l'analisi multiobiettivo sono l'NPV e il consumo idrico della filiera. Per il calcolo del consumo idrico della filiera non c'è un metodo standard universalmente riconosciuto per cui si sono fatte tre stime utilizzando tre metodi diversi: il metodo dell'espansione dei confini del sistema non considerando i crediti ricavati dalla vendita dei sottoprodotti, il metodo dell'espansione dei confini del sistema considerando i crediti e il metodo dell'allocazione.

Ognuno di questi metodi è stato applicato al caso base e a tre scenari ottimizzati in cui venivano ottimizzate rispettivamente la fase agricola, la fase di produzione dell'etanolo ed entrambe le fasi. L'ottimizzazione della fase agricola corrisponde a uno scenario in cui vengono adottate tecniche di irrigazione a goccia, più efficienti dell'irrigazione a pioggia. L'ottimizzazione di processo corrisponde all'applicazione di tecniche atte a ridurre al minimo i consumi idrici del processo stesso.

I risultati che si ottengono dall'analisi multi obiettivo dipendono dal metodo utilizzato per il calcolo dei consumi idrici. Se si utilizza il metodo dell'allocazione, l'ottimo ambientale e quello economico sono entrambi individuati dalla tecnologia DGP che usa solo mais e vende

il DDGS prodotto come mangime. Utilizzando il metodo dell'espansione dei confini del sistema, invece, emerge un contrasto tra la ricerca dell'ottimo economico e quella dell'ottimo ambientale. Con questo metodo si individuano tre punti Pareto ottimali, che corrispondono a: un processo DGP che vende il DDGS come mangime; un processo ibrido che lavora con un rapporto mais:stover di 1:3 e vende il DDGS come mangime; e un processo DAP tradizionale. I tre punti Pareto ottimali presentano caratteristiche diverse e in particolare il processo DGP è il più remunerativo ma anche quello che consuma la maggior quantità d'acqua, il processo DAP ha un consumo idrico molto basso ma non è sostenibile dal punto di vista economico avendo un NPV negativo, il processo ibrido presenta delle caratteristiche intermedie con un NPV positivo e un consumo idrico pari a circa la metà di quello di un processo DGP.

Tra gli scenari ottimizzati ciò che comporta la maggior riduzione dei consumi idrici è l'adozione di metodi di irrigazione a goccia, se viene utilizzato il mais. È molto importante quindi promuovere l'utilizzo di tecniche irrigue efficienti per ridurre al minimo gli sprechi di risorse idriche.

Dai risultati ottenuti con il metodo dell'espansione senza considerare i crediti sono stati ricavati degli indici di stress idrico. In particolare si è considerata come acqua disponibile o tutta l'acqua (superficiale e di falda) o solo l'acqua di falda. Inoltre dal momento che la terra non ha esclusivo uso energetico per i due indici si sono calcolati un limite inferiore, che considera l'acqua disponibile nell'intero bacino, e un limite superiore, che considera l'acqua disponibile nell'area effettivamente utilizzata per la coltivazione della biomassa. I risultati ottenuti evidenziano che il limite inferiore di entrambi gli indici è sempre al di sotto del valore di soglia che determinerebbe uno stress idrico. Il limite superiore, invece, può assumere per determinate tecnologie valori che indicano la presenza di uno stress idrico. In particolare, se si considera sia l'acqua superficiale che di falda, l'unico processo che comporta un medio stress idrico è il DGP e solo nel caso in cui non venga ottimizzata la fase agricola. Se si considera solo l'acqua di falda come disponibile, il processo ibrido comporta un medio stress idrico in tutti gli scenari considerati e il DGP comporta un alto o altissimo stress idrico a seconda degli scenari.

I risultati evidenziano come lo sviluppo su larga scala della produzione di biocarburanti si debba basare sull'utilizzo di metodi di ottimizzazione, come i modelli MILP utilizzati in questa Tesi. Le informazioni che si possono ricavare da tali modelli possono, infatti, fornire utili indicazioni sulle scelte da fare per non andare a gravare eccessivamente su alcune risorse come appunto le riserve idriche.

Questo lavoro di Tesi ha messo in luce alcuni aspetti che dovrebbero essere ulteriormente studiati e approfonditi per rendere più completa e oggettiva l'analisi svolta.

Innanzitutto sarebbe interessante l'elaborazione di un modello stocastico in grado di considerare la variabilità dei prezzi di materie prime e prodotti. Il prezzo del mais, in

particolare, è soggetto a variazioni considerevoli dovute a molti fattori come le rese agricole dell'anno considerato, al clima dell'anno considerato, etc. Assumere che il prezzo d'acquisto del mais sia una variabile stocastica con una certa distribuzione di probabilità porterebbe senza dubbio a una miglior descrizione della competitività della filiera dal punto di vista economico permettendo di calcolare anche il rischio finanziario oltre che l'NPV.

Un altro aspetto interessante sarebbe sviluppare un modello di tipo spatially explicit in grado di pianificare oltre alla tecnologia da scegliere anche il sistema di trasporto più conveniente e dove posizionare le coltivazioni, i magazzini di stoccaggio e gli impianti di produzione. Le difficoltà legate alla formulazione di questo tipo di modello sono dovute principalmente alla raccolta dei dati, soprattutto per quanto riguarda i consumi idrici della fase di coltivazione della biomassa.

Un ultimo sviluppo interessante sarebbe quello di formulare un problema a tre obiettivi aggiungendo un secondo fattore di impatto ambientale, ovvero l'emissione di gas serra. I risultati ottenuti darebbero una visione più completa delle performance ambientali delle diverse tecnologie

Appendice A

Sommario dei programmi sviluppati

Si riporta in Tabella A.1 l'elenco dei file utilizzati nel lavoro di Tesi presentato. Ciascun file è accompagnato dall'estensione e da una breve descrizione, riguardante il suo impiego e utilizzo.

Tabella A.1 Sommario dei programmi e file utilizzati nella trattazione. Si riportano i nomi e l'estensione dei file, e una loro breve descrizione.

Nome file	Estensione	Descrizione
Mobj_scenario_A	.gsm	Programma GAMS [®] per effettuare <i>l'ottimizzazione multi obiettivo</i> nel caso base, utilizzando il metodo <i>dell'espansione dei confini del sistema</i> .
Mobj_scenario_B	.gsm	Programma GAMS [®] per effettuare <i>l'ottimizzazione multi obiettivo</i> considerando <i>l'adozione di tecniche di irrigazione a goccia</i> (scenario B), utilizzando il <i>metodo dell'espansione dei confini del sistema</i> .
Mobj_scenario_C	.gsm	Programma GAMS [®] per effettuare <i>l'ottimizzazione multi obiettivo</i> considerando <i>l'ottimizzazione del processo produttivo</i> (scenario C), utilizzando il <i>metodo dell'espansione dei confini del sistema</i> .
Mobj_scenario_D	.gsm	Programma GAMS [®] per effettuare <i>l'ottimizzazione multi obiettivo</i> considerando <i>sia l'adozione di tecniche di irrigazione a goccia, sia l'ottimizzazione del processo produttivo</i> (scenario D), utilizzando il <i>metodo dell'espansione dei confini del sistema</i> .

Mobj_scenario_A_con_allocazione .gsm	Programma GAMS [®] per effettuare <i>l'ottimizzazione multi obiettivo nel caso base, utilizzando il metodo dell'allocazione energetica.</i>
Mobj_scenario_B_con_allocazione .gsm	Programma GAMS [®] per effettuare <i>l'ottimizzazione multi obiettivo, nello scenario B, utilizzando il metodo della'allocazione energetica.</i>
Mobj_scenario_C_con_allocazione .gsm	Programma GAMS [®] per effettuare <i>l'ottimizzazione multi obiettivo nello scenario C, utilizzando il metodo dell'allocazione energetica.</i>
Mobj_scenario_D_con_allocazione .gsm	Programma GAMS [®] per effettuare <i>l'ottimizzazione multi obiettivo nello scenario D, utilizzando il metodo dell'allocazione energetica.</i>

Riferimenti bibliografici

- Aden, A., Ruth, M., Ibsen, K., Jechura, J., Neeves, K., Sheehan, J., Wallace, B., Montagne, L., Slayton, A., Lukas, J. (2002). Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis for corn stover. NREL (National Renewable Energy Laboratory).
- Ahmetovic, E., Martin, M., Grossman, I. E. (2010). Optimization of energy and water consumption in cornbased ethanol plants. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **17**, 7972-7982.
- ANL (2006). Fuel-Cycle Assessment of selected Bioethanol Production Pathways in the United States. Argonne National Laboratory (ANL), Argonne, Illinois.
- Beamon, B. (1998). Supply chain design and analysis: Models and methods. *International Journal of Production Economics*, **55**, 281-294.
- CONCAWE, EURCAR and IRC (2006). Well-toWheels Analysis of Future Automotive Fuels and Powertrains in the European Context: WELL-TO-TANK report. Brussels: European Commission.
- De Kam, M., Morey, R., Tiffany, D.G. (2009). Integrating biomass to produce heat and power at ethanol plants. *Applied Engineering in Agriculture*, **25**, 227-244.
- Di Gregorio, C. (2008). Quant'è logistica la chimica? *ICP rivista dell'industria chimica*, **10**, 56-59.
- Douglas, J. (1988). *Conceptual Design of Chemical Processes*. McGraw-Hill, New York (U.S.A).
- Dunnett, A., Adjiman, C., Shah, N. (2008). A spatially explicit whole-system model of the lignocellulosic bioethanol supply chain: An assessment of decentralized processing potential. *Biotechnology and biofuels*, **1**, 13-30.
- EU (2006). Directive 2006/44/EC of the European Parliament and of the Council of September 2006 on the quality of fresh waters needing protection or improvement in order to support fish life. Brussels (EU).
- Evans, J., Cohen, M. (2009). Regional water resource implications of bioethanol production in the Southeastern United States. *Global Change Biology*, **15**, 2261-2273.
- Franceschin, G., Zamboni, A., Bezzo, F., Bertucco, A. (2008). Ethanol from Corn a Technical and Economical Assessment Based on Different Scenarios. *Chemical Engineering Research and Design*, **86**, 488-98.
- Franceschin, G., Zamboni, A., Bezzo, F., Bertucco, A. (2008). Ethanol from corn: a technical and economical assessment based on different scenarios. *Chemical Engineering Research and Design*, **86**, 488-498.

- Garbero, M. (2008). Verso l'etanolo di seconda generazione: la ricerca industriale in Italia. Traffic and the city, carburanti e innovazione tecnologica. Convegno AIDIC (Associazione Italiana di Ingegneria Chimica), Padova, 19 Dicembre 2008 .
- Gerbens-Leenes, W., Hoekstra, A., van der Meer, T. (2009). The water footprint of energy from biomass: a quantitative assessment and consequences of an increasing share of bioenergy in energy supply. *Ecological Economics*, **68**, 1052-1060.
- Gerbens-Leenes, W., Hoekstra, A., van der Mer, T. (2009). The water footprint of bioenergy. *PNAS*, **25**, 10219-1022.
- Giarola, S. (2009). PhD project. Progress Report. DIPIC. University of Padua (Italy).
- Giarola, S., Zamboni, A., Bezzo, F. (2011). Spatially explicit multi-objective optimisation for design and planning of hybrid first and second generation biorefineries. *Computers & Chemical Engineering* **35**, 1782-1797.
- Harto, C., Meyers, R., Williams, E. (2010). Lyfe cicle water use of low-carbon transport fuels. *Energy policy*, **38**, 4933-4944.
- Hill, J., Nelson, E., Tilman, D., Polasky, S., Tiffany, D. (2006). Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. *PNAS (Proceedings of the National Academy of Science)*, **103**, 11206-11210.
- Hoekstra, A. Y. (2003). Virtual water trade: Proceedings of the International Expert . UNESCO-IHE, Delft, Netherlands.
- Hoekstra, A. Y., Chapagain, A. K., Aldaya, M., Mekonnen, M. (2011). The water footprint assessment manual. Earthscan, London.
- Hugo, A., Pistikopoulos, E. (2005). Environmentally conscious long-range planning and design of supply chain network. *Journal of Cleaner Production*, **13**, 1471-1491.
- Ioannidou, O., Zabaniotou, A., Antonakou, E., Papazisi, K., Lappas, A., Athanassiou, C. (2009). Investigating the potential for energy, fuel, materials and chemicals production from corn residues (cobs and stalks) by non-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configurations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **13**, 750-762.
- ISO. (2006). ISO 14040:2006: Environmental Managment Life Cycle Assessment Principles and Framework . International Standards Organization, Geneva (Switzerland).
- Kallrath, J. (2000). Mixed Integer Optimization in the Chemical Process Industry- Experience, Potential and Fututre Perspective. *Chemical Engineering Research and Design*, **78**, 809-822.
- King, C., Webber, M. (2008). Water intensity of transportation. *Enviromental Science Technology*, **42**, 7866-7872.
- Lal, R. (1995). The role of residue managment in sustainable agriculture systems. *Journal of Sustainable Agriculture*, **5**, 51-78.
- Liu, P., Gerogiorgis, D., Pistikopoulos, E. (2007). Modelling and optimisation of polygeneration energy systems. *Catalysis Today*, **127**, 347-59.

- Luo, L., van der Voet, E., Huppes, G., Udo de Haes, H. (2009). Allocation issues in LCA methodology a case study of stover-based fuel ethanol. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, **14**, 529-39.
- Markowitz, H. (1952). Portfolio selection. *The Journal of Finance*, **1**, 77-91.
- Martin, M., Grossman, I., Ahmetovic, E. (2011). Optimization of water consumption in second generation bioethanol plants. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50**, 3705-3721.
- Mekonnen, M., Hoekstra, A. (2010). The green, blue and grey water footprint of crops and derived crop products. Volume 1. UNESCO-IHE Institute for Water Education, Delft (The Netherlands).
- Mercurio, F. (2008). Anche il mais beneficia dell'irrigazione a goccia. *Macchine & Motori Agricoli*, **4**, 43-45.
- Papergorgiou, L. (2009). Supply chain optimization for the process industries: Advances and opportunities. *Computers and Chemical Engineering*, **33**, 1931-1938.
- Pistikopoulos, E., Georgiadis, M., Dua, V. (2008). Supply chain optimization. Part I., Wiley-VCH Verlag, Weinheim (Germania).
- Poussinho, H., Mendes, V., Catalao, J. (2011). A risk-averse optimization model for trading wind energy in a market environment under assessment. *Energy*, **36**, 4935-4942.
- Singh, S., Kumar, A. (2009). Development of water requirement factors for biomass conversion pathway. *Bioresource Technology*, **102**, 1316-1328.
- Shah, N. (2005). Process industry supply chains: Advances and challenges. *Computers and Chemical Engineering*, **29**, 1225-1235.
- Sharpe, W. (1964). Capital Asset Prices: A Theory of Market Equilibrium under Conditions of Risk. *Journal of Finance*, **19**, 425-42.
- Sheehan, J., Camobreco, V., Duffield, J., Graboski, M., Shapouri, H. (1998). Life cycle inventory of biodiesel and petroleum diesel for use in urban bus. USDA report, Cole Boulevard, Colorado (U.S.A.).
- Torcellini, P., Long, N., Judkoff, R. (2003). Consumptive water use for U.S. power production. NREL. Golden, Colorado (U.S.A.).
- van Oel, P., Mekonnen, M., Hoekstra, A. (2009). The external water footprint of the Netherlands: Geographically-explicit quantification and impact assessment. *Ecological Economics*, **69**, 82-92.
- Wallace, R., Ibsen, K., McAllon, A., Yee, W. (2005). Feasibility Study for Co-Locating and Integrating Ethanol Production Plants from Corn Starch and Lignocellulosic Feedstock. USDA-ARS Report, 1935-41000-055-00D.
- Williams, H. (1978). *Model Building in Mathematical Programming*. John Wiley Sons Ltd, Chichester (UK).
- Wu, M., Mintz, M., Wang, M., Salil, A. (2009). Water consumption in the production of ethanol and petroleum gasoline. *Environmental management* **44**, 981-997.

- Zamboni, A., Murphy, R., Woods, J., Bezzo, F., Shah, N. (2011). Biofuels Carbon Footprints: Whole-Systems Optimisation for GHG Emissions. *Bioresource Technology*, **16**, 7457-7465.
- Zamboni, A., Shah, N., Bezzo, F. (2009a). Spatially explicit static model for the strategic design of future bioethanol production systems. 1. Cost Minimization. *Energy Fuels*, **23**, 5121-5133.
- Zamboni, A., Shah, N., Bezzo, F. (2009b). Spatially explicit static model for the strategic design of future bioethanol production systems. 2. Multi-objective environmental optimization. *Energy fuels*, **23**, 5134-5143.

Siti web:

- <http://www.capelab.dipic.uni.pd.it> (ultimo accesso 3 ottobre 2011)
- <http://www.gse.it> (ultimo accesso 3 ottobre 2011)
- <http://www.istat.it> (ultimo accesso 3 ottobre 2011)
- <http://www.greenfacts.org> (ultimo accesso 3 ottobre 2011)