

CHIMICA AMBIENTALE

CdL triennale in
Scienze e Tecnologie per l'Ambiente e la Natura

Docente
Pierluigi Barbieri

SSD Chimica dell'ambiente e dei beni culturali, CHIM/12

Programma (preliminare) del corso (5)

ENERGIA E CAMBIAMENTO CLIMATICO

- L'uso dell'energia a livello globale; I fattori che determinano il consumo energetico di un paese; Le fonti di energia; I combustibili fossili; Il carbone; Il gas naturale e il propano (GPL); gas di scisto; Il petrolio: composizione e raffinazione del petrolio (Il disastro della Deepwater Horizon); Chimica verde: La produzione di polimeri biodegradabili da fonti rinnovabili. Il sequestro del CO₂, La cattura reversibile del CO₂; L'ossicombustione; L'immagazzinamento del biossido di carbonio; Gli stati fisici del CO₂; La rimozione del CO₂ dall'atmosfera; Riduzione delle emissioni di metano; L'intensità di carbonio; Le emissioni di biossido di carbonio pro capite; Gli scenari disegnati dall'IPCC per le emissioni e le concentrazioni di CO₂; Le previsioni dei cambiamenti climatici entro il 2100; Previsioni sugli effetti del cambiamento climatico sulla salute umana

Programma (preliminare) del corso (6)

ENERGIA E CAMBIAMENTO CLIMATICO

- Biomassa e biocombustibili: problemi; Biocombustibili: i principali problemi Combustione della biomassa; L'etanolo come carburante e inquinamento; La produzione di bioetanolo; Bioetanolo dalla cellulosa; Il biobutanolo; Il biodiesel da oli vegetali e da alghe; Gli oli vegetali come combustibili per veicoli; Chimica verde: combustibili liquidi e sostanze chimiche su base biologica; La produzione termochimica di combustibili, fra i quali il metanolo; Produzione pirolitica di bio-olio; Il gas di sintesi Produzione di metanolo a partire dal gas di sintesi; Il metanolo come combustibile alternativo;
- L'idrogeno: Produzione; L'immagazzinamento dell'idrogeno; La combustione dell'idrogeno; Generazione di elettricità attraverso l'alimentazione con idrogeno di celle a combustibile; usi delle celle a combustibile

Programma (preliminare) del corso (7)

ENERGIA E CAMBIAMENTO CLIMATICO

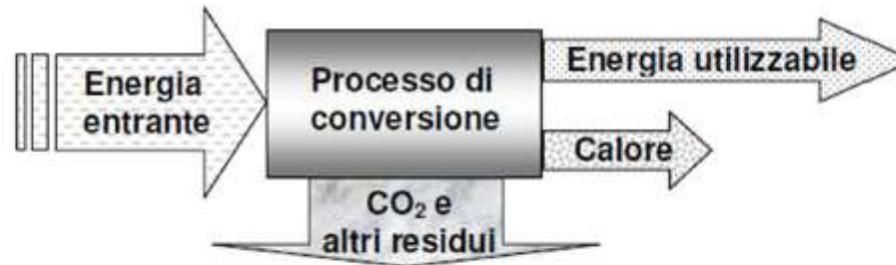
- L'energia idroelettrica; Uso potenziale e impiego; Problemi ambientali; L'energia eolica; Velocità del vento e dimensioni dei mulini a vento; Siti potenziali per l'energia eolica; L'energia marina: le onde e l'energia delle maree; L'energia geotermica: La produzione di elettricità; Il riscaldamento di edifici e gli usi dell'acqua calda; Aspetti ambientali; L'energia solare diretta; L'energia solare a bassa temperatura; L'energia solare termica concentrata; Applicazioni termochimiche dell'energia solare concentrata; Limitazioni nella conversione di energia: la seconda legge della termodinamica; Celle solari (PV): vantaggi e svantaggi; Celle solari sensibilizzate da colore; Stoccaggio delle energie rinnovabili. Elettricità e calore; Batterie come depositi di elettricità

Programma (preliminare) del corso (8)

- Radioattività e gas radon; Effetti sulla salute delle radiazioni ionizzanti; Misura della quantità di energia da radiazioni assorbita; Decadimento radioattivo del nucleo ; Il radon prodotto dalla serie radioattiva del decadimento dell'uranio-238; Le unità di misura delle dosi di radiazione; rischi sanitari legati alla presenza di radon in ambienti chiusi
- L'energia nucleare; I reattori a fissione; I prodotti attinidi della fissione; La radioattività emessa dai prodotti di fissione; Problemi ambientali legati all'uso dell'uranio come combustibile; L'uranio minerale; Deuterio, trizio e reattori ad acqua pesante; L'uranio impoverito; Bombe nucleari sporche; Il plutonio e il riprocessamento delle barre di combustibile nucleare; La contaminazione radioattiva dovuta alla produzione di plutonio; I reattori autofertilizzanti; Stoccaggio degli scarti dei reattori nucleari in siti geologici; Gli incidenti e il futuro dell'energia nucleare; Chernobyl; Fukushima; Three Mile Island: La fusione nucleare

USO DELL'ENERGIA, COMBUSTIBILI FOSSILI, EMISSIONI DI CO₂ E CAMBIAMENTO CLIMATICO GLOBALE

L'uso dell'energia comprende la trasformazione dell'energia da una forma all'altra, fino alla sua degradazione in calore, prodotto di scarto senza problema ambientale globale. Tuttavia produzione o consumo di energia presentano alcuni effetti collaterali seri per l'ambiente (es. clima).



Una **fonte di energia** viene definita **primaria** quando è presente in natura e quindi non deriva dalla trasformazione da parte dell'uomo di nessuna altra forma di energia. Rientrano in questa categoria i combustibili direttamente utilizzabili (petrolio grezzo, gas naturale, carbone), l'energia nucleare, l'energia del sole, del vento, dell'acqua e delle biomasse (**fonte di e. secondaria**: e.elettrica, benzina, GPL, idrogeno)

rendimento termodinamico è il rapporto tra il compiuto e l'energia fornita al sistema

Criteri di valutazione delle fonti energetiche

Oltre al **rendimento energetico**, esistono naturalmente una serie di altri criteri molto rilevanti che concorrono a caratterizzare le fonti energetiche: es.

1. la **continuità della fornitura**,
2. la **facilità di trasporto**,
3. la **possibilità di stoccaggio**,
4. la **densità energetica e la densità di potenza**,
5. l'**impatto ambientale** e,
6. il **prezzo di mercato** delle risorse energetiche.

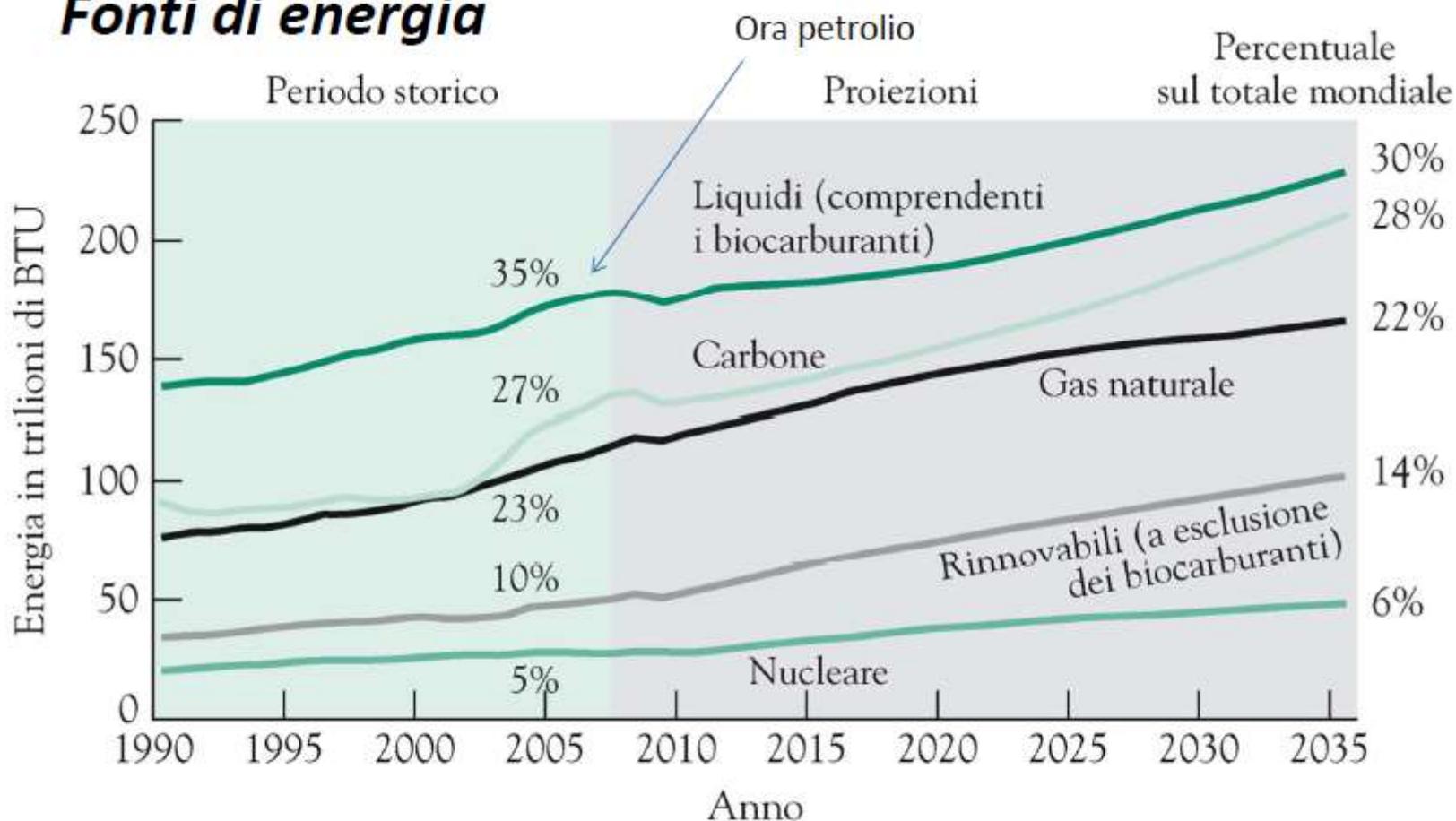
Densità energetica è la quantità di energia immagazinata in un'unità (massa, volume, etc) di combustibile

Il prezzo è ovviamente influenzato dalle dinamiche fra domanda e offerta e risente fortemente

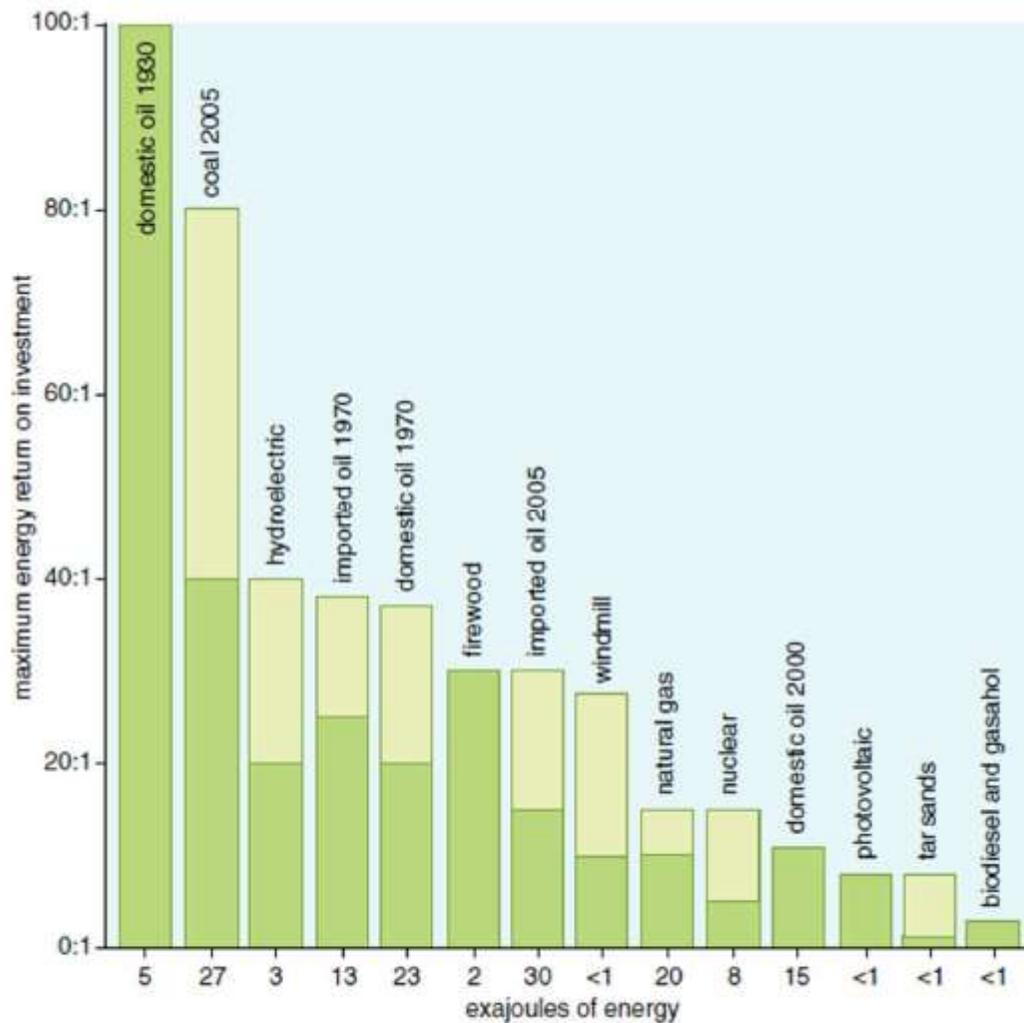
- della situazione politico-sociale contingente (come nel caso delle crisi petrolifere degli anni settanta) e
- delle previsioni, aspettative e speculazioni (anche di natura puramente finanziarie) sulla disponibilità futura delle risorse

Estratto da «Energia e Salute della Terra» di Giulio De Leo, Giorgio Guariso e Giulia Fiorese
Fondazione Boroli, 2009 http://www.ecolab.unipr.it/files/stuff/cap_1_Misurare_Energia.pdf

Fonti di energia



Il British thermal unit (BTU o Btu) è un'unità di misura dell'energia, usata negli Stati Uniti e nel Regno Unito (dove è generalmente usata nei sistemi di riscaldamento). La corrispondente unità di misura utilizzata nel Sistema Internazionale è, invece, il joule (J). Una BTU è definita dalla quantità di calore richiesta per alzare la temperatura di 1 libbra (ovvero 453,59237 grammi) di acqua da 39 °F a 40 °F (3.8 °C a 4.4 °C).



C.A.S.Hall, J.W.Day Jr., "Revisiting the Limits to Growth After Peak Oil", Am. Sci. 97 (2009) 230

Figure 10. The energy return on investment (EROI) is the energy cost of acquiring an energy resource; one of the objectives is to get out far more that you put in. Domestic oil production's EROI has decreased from about 100:1 in 1930, to 40:1 in 1970, to about 14:1 today. The EROI of most "green" energy sources, such as photovoltaics, is presently low. (Lighter colors indicate a range of possible EROI due to varying conditions and uncertain data.) EROI does not necessarily correspond to the total amount of energy in exajoules produced by each resource

Resource	Year	Country	EROI (X:1) ¹	Reference
Fossil fuels (Oil and Gas)				
Oil and gas production	1999	Global	35	Gagnon, 2009
Oil and gas production	2006	Global	18	Gagnon, 2009
Oil and gas (Domestic)	1970	US	30	Cleveland et al. 1984, Hall et al. 1986
Discoveries	1970	US	8	Cleveland et al. 1984, Hall et al. 1986
Production	1970	US	20	Cleveland et al. 1984, Hall et al. 1986
Oil and gas (Domestic)	2007	US	11	Guilford et al. 2011
Oil and gas (Imported)	2007	US	12	Guilford et al. 2011
Oil and gas production	1970	Canada	65	Freise, 2011
Oil and gas production	2010	Canada	15	Freise, 2011
Oil, gas & tar sand production	2010	Canada	11	Poisson and Hall, in press
Oil and gas production	2008	Norway	40	Grandell, 2011
Oil production	2008	Norway	21	Grandell, 2011
Oil and gas production	2009	Mexico	45	Ramirez, in preparation
Oil and gas production	2010	China	10	Hu et al. 2013
Fossil fuels (Other)				
Natural Gas	2005	US	67	Sell et al. 2011
Natural Gas	1993	Canada	38	Freise, 2011
Natural Gas	2000	Canada	26	Freise, 2011
Natural Gas	2009	Canada	20	Freise, 2011
Coal (mine-mouth)	1950	US	80	Cleveland et al. 1984
Coal (mine-mouth)	2000	US	80	Hall and Day, 2009
Coal (mine-mouth)	2007	US	60	Balogh et al. unpublished
Coal (mine-mouth)	1995	China	35	Hu et al. 2013
Coal (mine-mouth)	2010	China	27	Hu et al. 2013
Other non-renewables				
Nuclear	n/a	US	5 to 15	Hall and Day, 2009, Lenzen, 2008
Renewables²				
Hydropower	n/a	n/a	>100	Cleveland et al. 1984
Wind turbine	n/a	n/a	18	Kubiszewski et al. 2010
Geothermal	n/a	n/a	n/a	Gupta and Hall, 2011
Wave energy	n/a	n/a	n/a	Gupta and Hall, 2011
Solar collectors²				
Flat plate	n/a	n/a	1.9	Cleveland et al. 1984
Concentrating collector	n/a	n/a	1.6	Cleveland et al. 1984
Photovoltaic	n/a	n/a	6 to 12	Kubiszewski et al. 2009
Passive solar	n/a	n/a	n/a	Cleveland et al. 1984
Biomass				
Ethanol (sugarcane)	n/a	n/a	0.8 to 10	Goldemberg, 2007
Corn-based ethanol	n/a	US	0.8 to 1.6	Patzek, 2004, Farrell et al. 2006
Biodiesel	n/a	US	1.3	Pimentel and Patzek, 2005

(1) EROI values in excess of 5:1 are rounded to the nearest whole number.

(2) EROI values are assumed to vary based on geography and climate and are not attributed to a specific region / country.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301421513003856>

Energy Policy
Volume 64, January 2014,
Pages 141-152

EROI of different fuels and the implications for society

Charles A.S.Hall, Jessica G.Lambert,
Stephen B.Balogh

<https://doi.org/10.1016/j.enpol.2013.05.049>

Alternative a fonti energetiche fossili

Fonti rinnovabili: la loro produzione e il loro uso generano basse emissioni di gas serra e possono essere sostenuti indefinitamente (l'utilizzo della fonte non compromette disponibilità future). Nuovi carburanti per veicoli alternativi a benzina e gasolio. Tra di esse si annoverano i

Biocombustibili: prodotti da biomassa fotosintetica attuale (immagazzinamento indiretto di energia solare); liquidi a T e P amb, bruciano facilmente all'aria generando calore; alta densità di energia, ma rilasciano CO₂.

Biomassa
rapprese

Biomassa prodotta da fotosintesi rappresenta una forma di energia solare

Quantità

Quantità annuale da questa fonte ca 55 EJ (10^{18})

Densità d
($W m^{-2}$), p
(2%) di luc
f.s. .

Densità di energia della fotosintesi è bassa (ca $0,6 W m^{-2}$), per bassa efficienza di conversione (ca 1-2%) di luce solare in energia chimica da parte della f.s. .

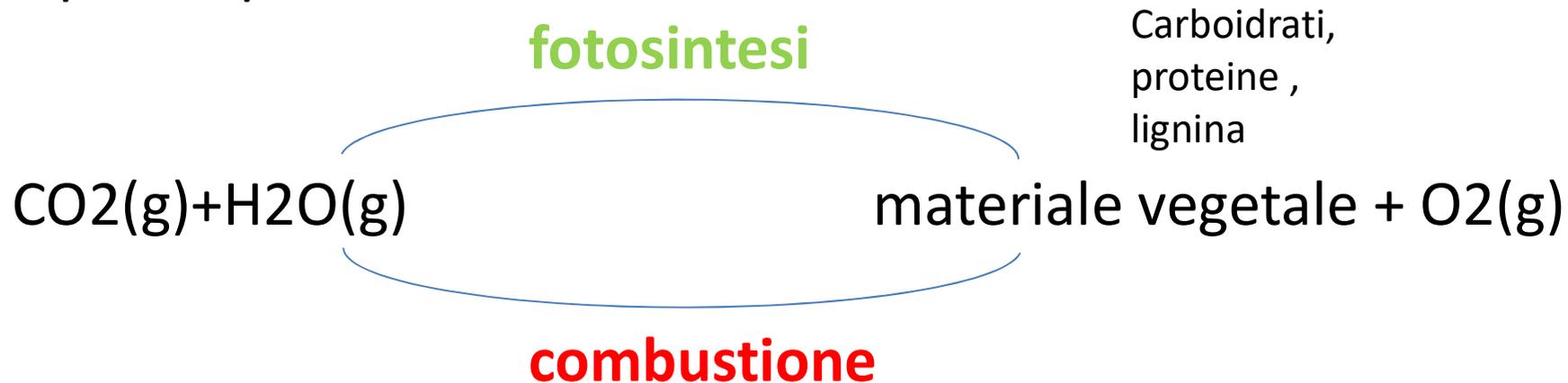
Ai livelli attuali di consumo per soddisfare bisogni con questa fonte, servirebbe usare la biomassa prodotta da tutto il terreno agricolo coltivato (ca 10% delle terre emerse)

Ai livelli attuali di consumo per soddisfare bisogni con questa fonte, servirebbe usare la biomassa prodotta da tutto il terreno agricolo coltivato (ca 10% delle terre emerse)

Conversione di materia vegetale vivente - biomassa – in combustibili liquidi (autotrazione)

Vantaggi:

- **combustibili «carbonio neutrali»**, quantità di carbonio emessa è pari a quella assorbita nel raccolto successivo



- Sono **rinnovabili**, produzione può essere sostenuta indefinitamente anche se disponibilità di fonti fossili si esaurisse
- Contenuto di ossigeno comporta produzione e potenziale rilascio di **minori quantità di inquinanti**
- Possono **sostituire combustibili importati** con produzioni nazionali

Problemi

- **Eliminazione di biomassa esistente da terreni** per ottenere terreni per produzione di biocombustibili → CO₂ («debito di Carbonio»)
- **Conversione** di biomassa in biocombustibili **richiede una spesa energetica significativa**; se prodotta da fonti fossili, risparmio in termini di emissioni nette di CO₂ sarebbe almeno in parte cancellato

«**Debito di carbonio**» (2008: es. disboscamento per terreno coltivabile; «mancato sequestro» per foreste giovani):
si stima il tempo per ripagare il debito variabile tra decenni e secoli

Se si impiegano fertilizzanti azotati, parte dell'azoto diviene N₂O, gas serra, oltre a impattare su qualità delle acque

Piante per biocombustibili (es. canna da zucchero) han albedo migliore di pascoli o foreste che sostituiscono

Biodiesel da Oli vegetali e da alghe

Piante contengono non solo carboidrati ma anche oli

Oli vegetali da cucina (es da spremitura di mais, oliva, girasole) possono bruciare producendo calore e fumo

Storicamente primi motori diesel alimentati a olio di noccioline (costoso rispetto a derivati da petrolio).

I moderni motori diesel progettati per funzionare con combustibile non viscoso (oli naturali sono viscosi per presenza catene con 50 – 60 atomi di C).

Oli vegetali non raffinati contengono anche acidi grassi liberi, acqua e sostanze odorose.

Viscosità riducibile con preriscaldamento dell'olio (a batteria o con serbatoio ausiliario di combustibile non viscoso per avvio e spegnimento).

«Straight Vegetable Oils» possono dare problema per polimerizzazione di composti insaturi e generazione di materiale gommoso e residui

I carburante biodiesel: costituenti

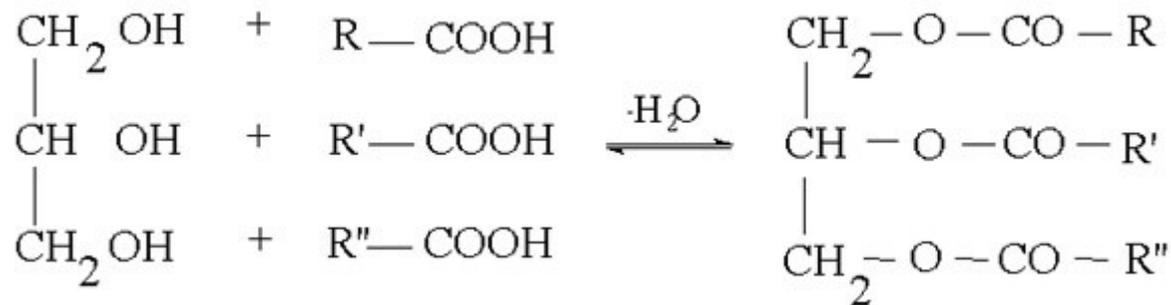
Oli vegetali vergini trasformati in combustibile meno viscoso e meno corrosivo, chiamato biodiesel

Derivati da acidi grassi costituiti in catene (indicate con R) di C (+ 2 H) con 16-18 unità in media

Acido grasso R-COOH

Esteri metilici di acidi grassi FAME R-COOCH₃

Negli oli vegetali gli acidi grassi son presenti principalmente come trigliceridi (esteri di tre acidi grassi spesso a n° diverso di C con glicerolo, polialcol trivalente CH₂OH-CHOH-CH₂OH)



Typical fatty acid profiles of various oils and fats (weight percent)

Fatty Acid	Soybean	Palm	Rape*	Sunflower	Cotton	Peanut	Maize	Olive	Palmkernel	Coconut	Butter**	Lard	Tallow
Butyric (4:0)* **	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17	-	-
Caproic (6:0)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	6.4	-	-
Caprylic (8:0)	-	-	-	-	-	0.1	-	-	4	7.1	1.7	-	-
Capric (10:0)	-	-	0.6	0.2	-	-	3.9	7.3	4.3	-	-	-	-
Lauric (12:0)	0.1	-	-	-	0.5	0.7	-	-	50.4	54.1	4	-	-
Myristic (14:0)	0.3	2.5	0.1	-	0.9	0.4	-	-	17.3	17.4	12.8	1.7	3
Palmitic (16:0)	10.9	40.8	5.1	6.5	20	13.7	11.2	11	7.9	6.1	26.6	27.9	33
Stearic (18:0)	3.2	3.6	2.1	4.5	3	2.3	1.8	2.2	2.3	1.6	8.5	13.5	24
Oleic (18:1)	24	45.2	57.9	21	25.9	-	25.4	77	11.9	5.1	17	46.7	36
Linoleic (18:2)	54.5	7.9	24.7	68	48.8	47.8	60.3	8.9	2.1	1.3	1.5	10.2	2
Linolenic (18:3)	6.8	-	7.9	-	0.3	29.2	1.1	0.6	-	-	-	-	1
Arachidic (20:0)	0.1	-	0.2	-	-	1.3	0	-	-	-	-	-	-
Gadoleic (20:1)	-	-	1.0	-	-	1.2	-	0.3	-	-	-	-	-
Behenic (22:0)	0.1	-	0.2	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-
Erucic (22:1)	-	-	0.2	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-
Saturated	14.7	46.9	8.3	11	25	21.7	13.2	13.2	86	93.6	81.5	43.1	39
Unsaturated	85.3	53.1	91.7	89	75	78.3	86.8	86.8	14	6.4	18.5	56.9	61

* - Profile is typical of the edible oil obtained from one of the modern cultivars (Canola™).

** - Iso-fatty acids were added to the fatty acids with the same number of carbon atoms.

*** - (n:n) means a fatty acid with n carbon atoms and x double bonds.

Conversione di materiale vegetale in biodiesel

Olio estratto da materiale vegetale per spremitura meccanica e/o con solvente.

Es. negli USA, soia sbucciata e schiacciata meccanicamente poi olio estratto con solvente esano (C_6H_{14} , da petrolio, recuperabile e riutilizzabile) .

Olio viene transesterificato, con metanolo e NaOH come catalizzatore: due fasi distinte, glicerina più densa si separa (c'è eccesso di produzione, e si procede a impieghi vari tra cui incenerimento per recupero calore)

US: soia (20% olio)

Europa: colza var. canola (40% olio)

Regioni tropicali: palma con resa per superficie maggiore di soia e colza); debito di carbonio a seguito di deforestazione importante (emissioni di CO₂ dell'Indonesia 1/12 della CO₂ mondiale ?!)

L'uso del biodiesel nei veicoli a motore

Frazione di biodiesel in carburante è indicata da B con pedice

indicante la percentuale di biodiesel.

US Navy max utilizzatore di biodiesel al mondo: B20
B2, B5, B7

Crescita di produzione mondiale negli anni '90

Unione Europea supera USA per produzione e nel 2020 avrà

aumentato al 10% ca quota di biodiesel nel diesel commerciale

EMISSIONI INQUINANTI DEL BIODIESEL

L'uso del metanolo prodotto a partire da combustibili fossili rende il biodiesel non rinnovabile al 100% .

Attualmente sono in corso ricerche per produrre metanolo da glicerina in modo efficiente

<http://www.intechopen.com/books/biodiesel-feedstocks-productionand-applications/biomethanol-from-glycerol>

Biodiesel genera 90% di energia in più rispetto a quella impiegata per produrlo (per etanolo da mais solo 25% di surplus)

Biodiesel da terreni agricoli già esistenti riduce emissioni di circa il 50% (tra gli impatti considera l'N da fertilizzanti nelle acque, ma ad esempio soia è leguminosa)

Biodiesel contiene ossigeno per cui minori quantitativi di CO, fuliggine, idrocarburi incombusti . Legami insaturi aumenterebbero la T nei motori a combustione interna e quindi gli NOx termici

Proc Natl Acad Sci U S A. 2006 Jul 25; 103(30): 11206–11210.
Published online 2006 Jul 12. doi: [10.1073/pnas.0604600103](https://doi.org/10.1073/pnas.0604600103)
From the Cover
Ecology, Sustainability Science

PMCID: PMC1544066
PMID: [16837571](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16837571/)

Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels

Jason Hill,^{*†‡§} Erik Nelson,[†] David Tilman,^{*§} Stephen Polasky,^{*†} and Douglas Tiffany[†]

[Author information](#) ► [Copyright and License information](#) ► [Disclaimer](#)

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1544066/pdf/zpq11206.pdf>

https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK196451/pdf/Bookshelf_NBK196451.pdf

NAS, 2014

cycle load. In each case, the error bars were larger than the effect sizes, so it was impossible to conclude that any of these factors had an influence on how B20 affected emissions.

Moving on, Hoekman spoke briefly about mobile source air toxic (MSAT) emissions from biodiesel. There are dozens of MSATs, but those of greatest interest with respect to biodiesel are polycyclic aromatic HCs, aldehydes (formaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde, and acrolein), and the total PM discussed previously. Oxygenated organics, such as biodiesel, might be expected to produce higher levels of oxygenated MSATs, Hoekman said, but there is very little relevant experimental data that address this issue. The existing data suggest that the use of biodiesel does not consistently increase emissions of these MSATs, he said.

Le alghe come materia prima da biodiesel

Microalghe come biomassa da cui estrarre oli

Coltivare grandi masse d'alghe in bacini aperti o fotobioreattori

CO₂ da grosse centrali elettriche a combustibili fossili o cementifici immesso in acqua può incrementare crescita algale e ridurre emissioni

Attualmente molta ricerca ma poca produzione

Contenuto in olio fino a 50% di trigliceridi

Resa per km potenzialmente maggiore di olio di palma in regioni tropicali

Crescita rapida, non necessità di terreni agricoli (no deficit di C), meno resa (fino a 1% di energia solare convertita) rispetto a pannelli solari (fino a 15%), ma investimento inferiore.

Non serve acqua pulita (N o P aiutano crescita)

Problema: oli poliinsaturi con C=C ossidabile

Idrogenazione catalitica dell'olio per evitare (meno «rinnovabile»)

Problemi

Per reattori aperti acqua evapora

Selezione alghe (produttrici olio)

Necessità di rimescolamento per luce

-> reattori tubulari con specie selezionate

Separazione per centrifugazione e rottura pareti cellulari (spesa energetica) olio estratto con esano e eventuale parziale idrogenazione

Residuo vegetale ricco di carboidrati e proteine (etanolo e mangimi o energia per rimescolamento e asciugatura)

www.teregroup.net/algae/

TG TERE GROUP

Home Chi siamo Lavora con noi **Algae** Biodiesel e Jet fuel Farmaceutico Progetti realizzati Contatti
Newsletter Dove siamo Press International Press Television Investire con Terogroup Plastik da Algae
Area Riservata

Algae e biodiesel un grande risparmio energetico

Finanziamenti



Scopri perché conviene investire in un impianto Tere group **CLICCA QUI**

TEREGROUP
Via Pietro Giardini 476/n
41124 Modena Italy
Tel. +39 059 4823690
E-mail info@teregroup.net

AB
ALGAE BIOMASS
ORGANIZATION

Le energie rinnovabili sono una fonte sempre più importante. Per salvaguardare il nostro pianeta, è inevitabile cercare delle

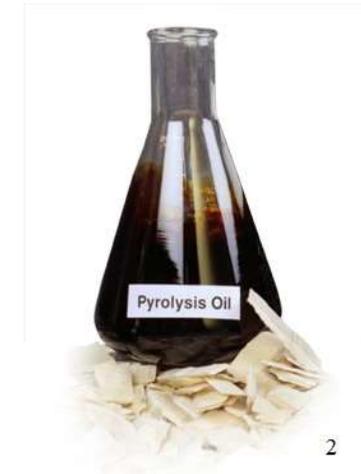
- <http://www.teregroup.net/television/>
- <https://www.cti2000.it/biodiesel/index.php?contid=36&nm=4&sm=46>

Produzione pirolitica di bio-olio

Pirolisi biomassa secca scaldata a P ambiente a T di 300-600°C -
> Biochar

Gas non condensabili (H₂, CH₄, CO, CO₂)

-> Bio – olio aerosol e gas condensabili
(molti ossigenati), acido pH ca 3



2

Gassificazione

Materiale con C scaldato a 700-1000°C -> H₂ + CO e catrame

Gas di sintesi o syngas (anche da carbone)

Es. produzione di alcani $n\text{CO} + (2n+1)\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$

Reazioni di Fischer Tropsch –benzina sintetica e altri chemicals
a seconda di catalizzatori e condizioni (Germania tra le due
WW)

Gassificazione

