

ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITA' DI BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE

Corso di laurea magistrale in Analisi e gestione dell'ambiente

**Analisi del ciclo di vita della produzione di poliidrossialcanoati
da biomasse residuali dell'industria vitivinicola**

Tesi di laurea in

Sistemi di gestione ambientale, di politica ed economia ambientale

Relatore

Prof.ssa Serena Righi

Candidato

Alberto Novi

Correlatore

Dott. Luciano Vogli

Sessione III

Anno Accademico 2016/2017

INDICE

1	Introduzione	- 1 -
1.1	Obiettivo dello studio	- 4 -
1.2	Modello economico attuale	- 4 -
	1.2.1 <i>L'alternativa: economia circolare</i>	- 6 -
1.3	Progetto Valsovit.....	- 8 -
1.4	I materiali messi a disposizione da Caviro Distillerie s.r.l.	- 11 -
	1.4.1 <i>Vinaccia</i>	- 12 -
	1.4.2 <i>Fanghi</i>	- 14 -
1.5	Le bioplastiche	- 15 -
	1.5.1 <i>I PHA</i>	- 17 -
	1.5.1.1 <i>PHA da colture pure</i>	- 19 -
	1.5.1.2 <i>PHA da colture miste</i>	- 20 -
1.6	Life Cycle Assessment	- 22 -
	1.6.1 <i>Concetto e storia</i>	- 22 -
	1.6.2 <i>La metodologia</i>	- 23 -
	1.6.3 <i>Definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione</i>	- 26 -
	1.6.4 <i>L'analisi di inventario (LCI)</i>	- 29 -
	1.6.5 <i>Valutazione degli impatti ambientali (LCIA)</i>	- 29 -
	1.6.6 <i>L'interpretazione dei risultati</i>	- 33 -
	1.6.7 <i>LCA sulla produzione di PHA</i>	- 33 -
2	Materiali e Metodi.....	- 36 -
2.1	Fase 1: Definizione dell'obiettivo e campo di applicazione	- 36 -
	2.1.1 <i>Produzione di PHA in laboratorio</i>	- 36 -
	2.1.1.1 <i>Produzione VFA</i>	- 37 -
	2.1.1.2 <i>Produzione della biomassa contenente PHA</i>	- 38 -
	2.1.1.3 <i>Estrazione PHA</i>	- 39 -
	2.1.2 <i>Unità funzionale</i>	- 39 -
	2.1.3 <i>Confini del sistema</i>	- 40 -
	2.1.4 <i>Descrizione degli scenari alternativi</i>	- 41 -
2.2	Fase 2: Analisi d'inventario	- 45 -
	2.2.1 <i>Assunzioni</i>	- 45 -
2.3	Fase 3: Valutazione degli impatti.....	- 46 -
	2.3.1 <i>Categorie d'impatto</i>	- 46 -
2.4	Il software GaBi	- 51 -
3	Risultati e discussione	- 52 -
3.1	Analisi d'inventario (LCI).....	- 52 -
3.2	Modellazione	- 55 -
	3.2.1 <i>PHA Production</i>	- 55 -

	3.2.1.1	<i>VFA production</i>	- 56 -
	3.2.1.2	<i>Biomass production</i>	- 58 -
	3.2.1.3	<i>PHA Extraction</i>	- 60 -
	3.2.2	<i>End of Life</i>	- 61 -
	3.2.3	<i>Descrizione degli scenari alternativi</i>	- 62 -
3.3		Valutazione degli impatti ambientali (LCIA)	- 71 -
	3.3.1	<i>Categorie d'impatto</i>	- 76 -
	3.3.1.1	<i>Acidificazione</i>	- 76 -
	3.3.1.2	<i>Cambiamento climatico, escl. ed incl. carbonio biogenico</i>	- 78 -
	3.3.1.3	<i>Ecotossicità acque dolci</i>	- 80 -
	3.3.1.4	<i>Eutrofizzazione acque dolci</i>	- 81 -
	3.3.1.5	<i>Tossicità sull'uomo con effetti cancerogeni</i>	- 82 -
	3.3.1.6	<i>Uso del suolo</i>	- 83 -
	3.3.1.7	<i>Assottigliamento dello strato di ozono</i>	- 85 -
	3.3.1.8	<i>Particolato atmosferico</i>	- 86 -
	3.3.1.9	<i>Consumo di acqua</i>	- 87 -
	3.3.1.10	<i>Consumo delle risorse minerali, fossili e rinnovabili</i>	- 88 -
	3.3.1.11	<i>Domanda di energia primaria</i>	- 90 -
3.4		Discussione	- 91 -
	3.4.1	<i>Valutazione dell'analisi d'inventario e della modellazione</i>	- 91 -
	3.4.2	<i>Valutazione comparativa degli impatti degli scenari analizzati</i>	- 93 -
	1.4.2.1	<i>Sviluppi futuri</i>	- 96 -
	3.4.3	<i>Confronto con la letteratura</i>	- 97 -
4		Conclusioni	- 101 -
5		Allegato 1	- 103 -
6		Bibliografia	- 106 -
7		Sitografia	- 113 -
8		Ringraziamenti	- 114 -

INDICE ACRONIMI

AP - Acidificazione

ARPAE - Agenzia regionale per la prevenzione, l'ambiente e l'energia dell'Emilia-Romagna

CF - Fattore di Caratterizzazione

CFC - Clorofluorocarburi

CIRI - Centri interdipartimentali di Ricerca Industriale

CNG - Gas natural compresso

COREPLA - Consorzio nazionale per la raccolta, il riciclaggio e il recupero degli imballaggi in plastica

DM - Sostanza secca

DMC - Dimetilcarbonato

EF - Ecotossicità delle acque dolci

ENEA - Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile

EoL - Fine vita

EPA - Acido eicosapentanoico

EPD - Dichiarazione ambientale di prodotto

EPf - Eutrofizzazione delle acque dolci

EPm - Eutrofizzazione marina

EPt - Eutrofizzazione terrestre

FORSU - Frazione Organica del Rifiuto Solido Urbano

GHG - Gas effetto serra

GI - Grandi imprese

GPP - Acquisti verdi della Pubblica amministrazione

GWP - Cambiamento climatico

GWPe**b**C - Cambiamento climatico, escluso il carbonio biogenico

GWPI**b**C - Cambiamento climatico, incluso il carbonio biogenico

HRT - detenzione della massa soggetta alla degradazione

HT**c** - Tossicità umana, effetti cancerogeni

HT**nc** - Tossicità umana, effetti non cancerogeni

HUFAs - Acidi grassi altamente insaturi

ILCD - Dati internazionali di riferimento sul ciclo di vita

ISTAT - Istituto nazionale di statistica

IPCC - Gruppo intergovernativo di esperti sui cambiamenti climatici

IR - Radiazioni ionizzanti, salute umana

IS - Punteggio dell'impatto

LCA - Valutazione del ciclo di vita

LCI - Analisi d'inventario

LCIA - Valutazione degli impatti del ciclo di vita

LCT - Life Cycle Thinking

LU - Uso del suolo

OD - Riduzione dell'ozono

OLR - Tasso di carico biologico

PBAT - Polibutirato

PE - Polietilene

PEF - Impronta ambientale di prodotto

PET - Polietilene tereftalato

PM - Particolato inorganico

PMI - Piccole e medie imprese

POF - Formazione dell'ozono fotochimico

PHA - Polioidrossialcanoati

PHB - Polioidrossibutirato

PHV - Polioidrossivalerato

PHH - Polioidrossiesanoato

PP - Polipropilene

PTT - Politrimetilentereftalato

RDm - Consumo delle risorse minerali, fossili e rinnovabili

RDw - Consumo delle risorse idriche

SETAC - Society for Environmental Toxicology And Chemistry

SRT - Detenzione dei solidi microbiologicamente attivi

UF - Unità Funzionale

UNEP - Programma delle Nazioni Unite per l'ambiente

VOCs - Composti organici volatili

VFA - Acidi Grassi Volatili

1 Introduzione

La plastica è onnipresente nella nostra vita. Oggi tutti, ovunque, ogni giorno, entriamo in contatto con la plastica. È diventato il materiale di base del mondo moderno, combinando funzionalità senza rivali a costi contenuti. Eppure, pur offrendo numerosi vantaggi, l'attuale economia della plastica presenta svantaggi che stanno diventando sempre più evidenti [1].

Le sostanze plastiche sono principalmente composte da polimeri costituiti da macromolecole a struttura prevalentemente lineare. Tali sostanze presentano proprietà quali la leggerezza, la flessibilità, l'elasticità, la facilità di lavorazione, la viscosità allo stato fuso o in soluzione e in generale un basso costo di produzione. Queste proprietà le rendono idonee a molteplici ruoli e per lunghi periodi di tempo [2]. I prodotti plastici, sviluppati principalmente nel secolo scorso, hanno trovato un grandissimo impiego nei più diversi campi applicativi, sostituendo con successo i materiali convenzionali fino ad allora utilizzati [2]. Ad oggi, le sostanze plastiche non biodegradabili più comuni derivano dal petrolio o da processi di sintesi. I combustibili fossili rappresentano oltre il 90% della materia prima delle plastiche; a questo quantitativo va aggiunto anche quello dei combustibili fossili bruciati nei processi di produzione arrivando a rappresentare, insieme, circa il 6% del consumo globale di petrolio. Nel 2012, ciò ha prodotto circa 400 milioni di tonnellate di gas serra (GHG), in gran parte associate alla produzione di materie plastiche ma anche al loro incenerimento dopo l'uso [1]. La gran parte delle plastiche convenzionali non è biodegradabile, e il loro accumulo in ambiente costituisce una minaccia per il pianeta. Quasi tutti gli imballaggi in plastica vengono utilizzati una sola volta, e il 95% degli 80-120 miliardi di dollari di materiali utilizzati per produrli viene, di conseguenza, perso ogni anno dall'economia globale a causa del loro mancato recupero. Inoltre, un grande volume di materie plastiche finisce negli oceani [1].

Negli ultimi anni la ricerca scientifica ed industriale ha cercato strade alternative ai polimeri "classici". Una valida possibilità sono i biopolimeri o bioplastiche: si tratta di polimeri preparati attraverso processi biologici, che possono conferire al prodotto finale un'elevata biodegradabilità. Possono essere di origine sintetica, come ad esempio i derivati da alcuni poliesteri, da alcune poliesteriammidi e da alcol polivinilico, oppure derivati da materiali di origine vegetale, e quindi rinnovabili, come l'amido, l'acido

polilattico (PLA) derivato da zuccheri, la cellulosa o la lignina, i poliidrossialcanoati (PHA) e altri [3].

I traguardi, piuttosto importanti, prefissati nell'utilizzo di materiali biodegradabili ricadono nei più svariati campi di applicazione: dall'eliminazione dal commercio dei sacchetti di plastica che non fossero anche biodegradabili, alla realizzazione di piatti e stoviglie monouso e a prodotti altamente ingegnerizzati che trovano utilizzo nelle attività di ripristino e risanamento ambientale. L'Italia, nel 2011, è stata la prima nazione in Europa a vietare gli shopper di plastica mentre la Francia è stata la prima al mondo a vietare le stoviglie monouso in plastica: dal 2020 potranno essere messi in commercio solo tazze, piatti e bicchieri usa e getta idonei al compostaggio domestico e contenenti almeno il 50% di materiali biobased (ottenuti da materie prime rinnovabili come amido di mais, fibre tessili di cellulosa o bambù, ecc.) [4].

Di recente la commissione europea ha adottato una strategia sulla plastica, che si inserisce nel processo di transizione verso un'economia più circolare, che si prefigge gli obiettivi di proteggere l'ambiente e la salute dall'inquinamento da plastica e di promuovere la crescita, l'innovazione e la creazione di nuovi posti di lavoro. Ai sensi dei nuovi piani, gli imballaggi di plastica sul mercato dell'UE saranno riciclati al 100% entro il 2030, l'utilizzo di sacchetti di plastica monouso sarà ridotto e l'uso intenzionale di microplastiche sarà limitato (l'Italia con la Legge di Bilancio 2018 ha vietato dal 1° gennaio 2020 l'immissione in commercio di prodotti cosmetici da risciacquo ad azione esfoliante o detergente contenenti microplastiche [5].

Negli ultimi anni stanno nascendo numerosi progetti, sia a livello regionale che europeo, per il recupero degli scarti urbani ed agroindustriali da trasformare in bioplastiche.

La forte attenzione posta dall'economia circolare alla questione dei rifiuti e le norme comunitarie orientate a spingere verso una maggiore percentuale di riciclo dei materiali, portano ad uno scenario ben chiaro e preciso, caratterizzato da una parte dal continuo aumento dei costi di discarica e dall'altra della necessità di valorizzare i rifiuti.

L'Italia, per quanto riguarda la valorizzazione dei rifiuti industriali, è tra le prime in Europa, a dimostrazione che in periodo di crisi, oltre ad ingegnarsi per aumentare il fatturato, è necessario ingegnarsi per ridurre i costi. In realtà in Italia sono presenti piccole e medie imprese che da anni si sono attivate per inventare nuovi modelli di

business e nuovi prodotti proprio partendo dalla valorizzazione dei rifiuti generati, trasformando in questo modo uno scarto in una risorsa ed un costo in un guadagno [6].

Sono molti i prodotti italiani esportati all'estero, così come sono molti i settori nei quali il Made in Italy è indubbiamente il marchio più richiesto, tra questi c'è il vino.

Secondo i dati ISTAT la produzione di vino italiana ha raggiunto nel 2016 quota 50,1 milioni di ettoltri, con un incremento del 3% rispetto al 2015 e di ben il 13% sopra la media calcolata negli ultimi 10 anni. Gli ettoltri prodotti secondo questa stima diventano 52,5 milioni se si aggiunge la produzione di mosto [7].

Approssimativamente, il 20% di questo valore è composto dai residui solidi della vinificazione: ciò significa che la quantità di scarti dell'industria enologica italiana è di circa 2 milioni di tonnellate [8].

Uno degli scarti che trova il maggior impiego sono le vinacce, costituite da bucce, raspi e vinaccioli (paragrafo 1.4.1) che possono rivelarsi incredibilmente utili in campo farmaceutico (come rimedio per problemi circolatori e di fragilità capillare, per la regolazione della formazione delle fibre di collagene, per la regolazione del tratto intestinale, ecc.), in campo cosmetico (componenti fondamentali di oli, maschere, creme di bellezza che depurano, idratano, levigano, tonificano il viso ed il corpo e contrastano l'invecchiamento della pelle), e per un utilizzo agronomico diretto (ovvero mediante la distribuzione nei terreni agricoli, rispettando il limite di legge di 3.000 kg/ha). Le vinacce possono essere utilizzate anche come fonte per produrre etanolo (come nel caso del progetto ViEnergy: www.progettovienergy.eu) e ottenere dei nuovi prodotti ad alto valore aggiunto (progetto Valsovit: www.valsovit.it) come composti bioattivi, polimeri biodegradabili, composti nutraceutici (nutrizionali-farmaceutici per il benessere e la salute) e combustibili.

Quindi, vinacce e fecce del vino (residuo depositato dopo la fermentazione del vino) non dovrebbero mai diventare "rifiuti" (con tutti i problemi relativi al loro smaltimento) ma essere sempre considerati "sottoprodotti" della vinificazione che possono essere riutilizzati convenientemente in diversi ambiti.

1.1 Obiettivo dello studio

Il presente lavoro di tesi si inserisce all'interno del progetto Valsovit: finanziato sul Bando POR FESR Emilia-Romagna (Programma operativo regionale – Fondo europeo sviluppo regionale), progetti di ricerca industriale strategica 2014-2020, mira alla valorizzazione degli scarti della filiera vitivinicola per la produzione di sostanze ad alto valore aggiunto sfruttando tecnologie a basso impatto ambientale.

L'obiettivo del presente studio è valutare la sostenibilità di un nuovo processo di produzione di PHA da biomasse residuali dell'industria vitivinicola. I sottoprodotti, vinaccia e fanghi, sono sottoposti a digestione anaerobica per produrre acidi grassi volatili (VFA), che a loro volta sono utilizzati per alimentare una coltura microbica mista in grado di accumulare granuli di PHA intracellulari come riserva di carbonio ed energia.

Il processo di produzione dei PHA analizzato in questo studio è stato testato a scala di laboratorio per cui è stato necessario realizzare un suo upscaling a livello industriale

Inoltre, si è valutato non solo il fabbisogno energetico e le emissioni di gas serra legate al ciclo di vita dei PHA, ma anche altri aspetti ambientali (come l'acidificazione, la formazione fotochimica di ozono, ecc). Infine, le prestazioni ambientali dei PHA sono state confrontate con quelle di una plastica a base petrolchimica e con quelle di plastiche alternative a bio-based. La valutazione della performance ambientale è stata condotta secondo l'approccio LCA, coerente con la normativa ISO 14040. Per l'analisi LCA è stato utilizzato il software GaBi 8.1 come supporto per la modellazione del sistema di prodotto e per la creazione di scenari alternativi.

1.2 Modello economico attuale

Il sistema industriale predominante negli ultimi 150 anni si fonda sul modello lineare di produzione e consumo cosiddetto “take-make-dispose”: le aziende estraggono i materiali, utilizzano l'energia per fabbricare il prodotto e venderlo al consumatore finale che poi se ne libera una volta che non serve più per il suo scopo (Figura 1).



Figura 1 - Rappresentazione delle fasi del ciclo di vita nel modello lineare (Fonte: echokal.com)

Sebbene siano stati compiuti grandi passi avanti nel miglioramento dell'efficienza delle risorse, qualsiasi sistema basato sul consumo piuttosto che sull'uso conservativo delle risorse comporta perdite significative lungo tutta la catena del valore (Ellen MacArthur Foundation, 2013). La catena del valore, idealizzata da Porter, un accademico ed economista statunitense, è un modello che permette di valutare l'apporto che forniscono le diverse attività alla formazione del valore dell'output offerto sul mercato (Antoniou et al., 2011).

Il sistema di produzione e consumo, se da una parte ha consentito la crescita e il miglioramento del benessere della popolazione mondiale grazie all'accesso a prodotti di qualità sempre maggiore ad un costo sempre minore, dall'altro, essendo un modello economico che si basa ampiamente sullo sfruttamento intensivo di risorse ed energia non rinnovabili, va inevitabilmente incontro ai problemi legati alla natura finita di queste ultime.

Nell'economia lineare i margini di profitto sono basati sulla differenza fra prezzo di mercato e costo di produzione; per aumentare i profitti si punta a vendere più prodotti e a rendere i costi di produzione più bassi possibile. L'innovazione tecnologica punta a rendere i prodotti rapidamente obsoleti e a stimolare i consumatori ad acquistarne di nuovi. I beni di breve durata sono preferiti perché sono più a buon mercato e la lunga durata e la riparazione sono evitati perché è più redditizio vendere nuovi prodotti piuttosto che mantenere e riparare quelli vecchi [9].

Krausmann e coautori, (2009) affermano che in Europa, nell'arco di cent'anni, l'industrializzazione ha decuplicato l'uso di materie prime e incrementato di sette volte il consumo domestico di energia. A livello globale, nel prossimo decennio, si prospetta una crescita economica che necessiterà un incremento di circa il 30% delle richieste di petrolio, carbone, minerali ferrosi e altre risorse, e di cui soprattutto i mercati emergenti saranno protagonisti (Ellen MacArthur Foundation, 2013).

Per essere sostenibile, questo sistema lineare dovrebbe fare riferimento a risorse illimitate.

In questo contesto, la ricerca di un modello industriale che possa separare ulteriormente i ricavi dagli input di materiale ha aumentato l'interesse per i concetti legati all'”economia circolare”.

1.2.1 L'alternativa: economia circolare

Dall'inizio del terzo millennio, diversi Stati e Istituzioni nel mondo hanno iniziato ad adottare norme e piani d'azione per promuovere un modello economico differente. Il nuovo modello economico è rappresentato dall'economia circolare che mira a superare il modello produttivo tradizionale, basato sulla linearità dei flussi e sull'utilizzo indiscriminato delle risorse o il loro dispendio, con la conseguente perdita di valore. In un'economia circolare, i prodotti sono progettati per facilitare il riutilizzo, lo smontaggio e la rimessa a nuovo o il riciclaggio, con la consapevolezza che il fondamento della crescita economica è il riutilizzo di grandi quantità di materiale recuperato dai prodotti a fine vita, piuttosto che l'estrazione di nuove risorse (Ellen MacArthur Foundation, 2013).

L'economia di tipo circolare è definita come economia che si rigenera intenzionalmente, sia nei flussi biologici che in quelli tecnologici (Bruschi, 2017), e che si ricostituisce per design, ottimizzando i sistemi che la compongono (Figura 2) (Ellen MacArthur Foundation, 2013).

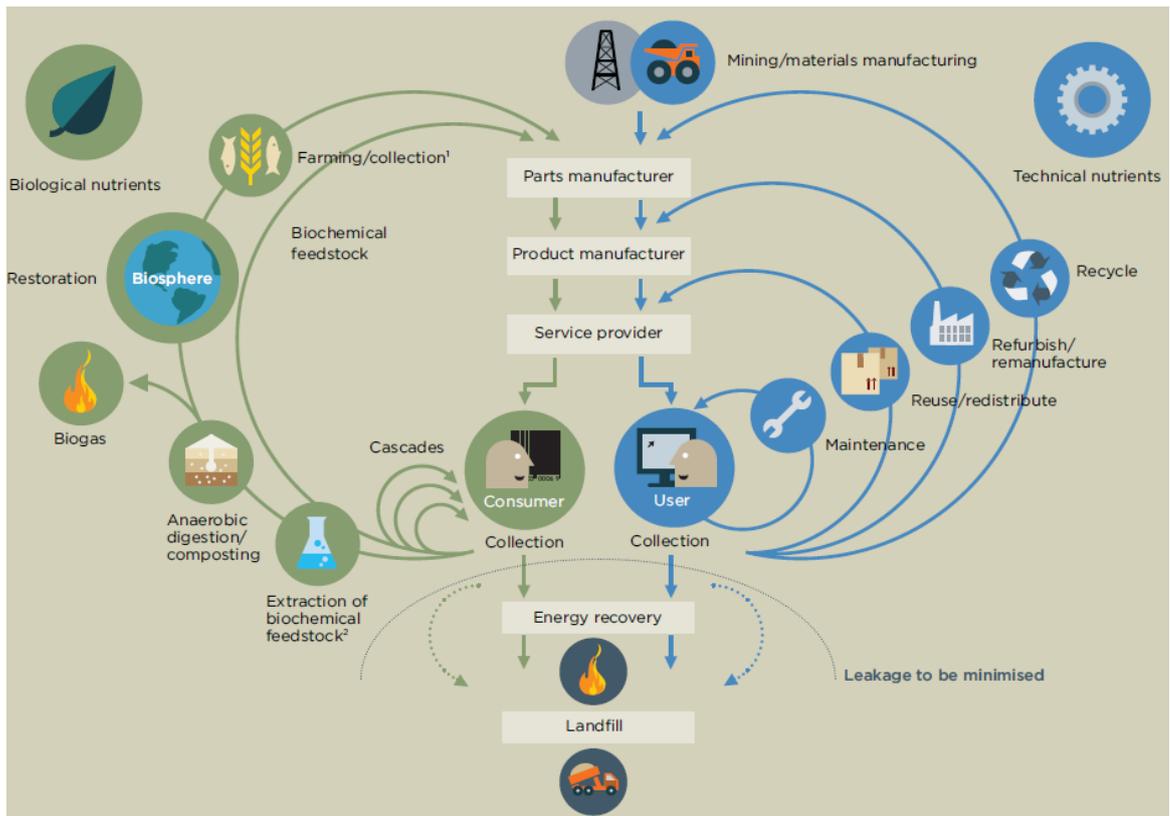


Figura 2 - L'economia circolare: ciclo biologico e ciclo tecnologico (Ellen MacArthur Foundation, 2013)

La transizione verso un'economia più circolare, in cui il valore dei prodotti, dei materiali e delle risorse è mantenuto quanto più a lungo possibile e la produzione di rifiuti è ridotta al minimo, è una componente indispensabile degli sforzi messi in campo dall'Unione Europea per sviluppare un'economia che sia sostenibile, che rilasci poche emissioni di biossido di carbonio, che utilizzi le risorse in modo efficiente e che resti competitiva. Questa transizione offre all'Europa l'occasione di trasformare l'economia e generare nuovi vantaggi competitivi sostenibili.

Per poter far fronte al rapido esaurimento di molte risorse, alle sempre maggiori pressioni sull'ambiente e ai cambiamenti climatici, l'Europa deve optare per un approccio radicalmente diverso nei confronti di produzione, consumo, trasformazione, stoccaggio, riciclaggio e smaltimento delle risorse biologiche. Qui viene introdotto il termine bioeconomia, definita come un'economia basata sull'utilizzazione sostenibile di risorse naturali rinnovabili e sulla loro trasformazione in beni e servizi finali o intermedi (European Commission, 2012). La strategia Europa 2020 auspica lo sviluppo della bioeconomia in quanto elemento chiave per consentire una crescita intelligente e verde in

Europa (Commissione Europea, 2012).L'economia circolare dà impulso alla competitività dell'Unione mettendo al riparo le imprese dalla scarsità delle risorse e dalla volatilità dei prezzi e contribuendo a creare sia nuove opportunità commerciali sia modi di produzione e consumo innovativi e più efficienti. Gli attori economici, come le imprese e i consumatori, sono fondamentali per guidare questo processo (Commissione Europea, 2015).

1.3 Progetto Valsovit

Il progetto VALSOVIT, finanziato dalla regione Emilia-Romagna, vuole essere strumento propulsivo e d'innovazione tecnologica per la valorizzazione degli scarti della filiera vitivinicola (vinaccioli, bucce, raspi freschi, vinaccia bianca, feccia, teste e code di distillazione etanolo) per la produzione di sostanze ad alto valore aggiunto sfruttando tecnologie a basso impatto ambientale. In particolare, si propone di trasformare gli scarti della filiera vitivinicola in una risorsa per l'industria, in ambito chimico, energetico, nutraceutico, cosmetico, della biostimolazione e della difesa delle piante.

L'impiego di processi industriali sostenibili risponde al bisogno di valorizzazione e salvaguardia dell'ambiente come bene collettivo, così come la realizzazione di formulati salutistici e per l'agricoltura eco-compatibile genera i presupposti per il miglioramento della qualità della vita [10].

Partner del progetto sono il Centro Interdipartimentale di Ricerca Industriale Energia e Ambiente (CIRI-EA), il Laboratorio CRPA Lab, Centro Ricerche Produzioni Animali - C.R.P.A. S.p.A. (CRPA Lab) e il Consorzio L.E.A.P: Laboratorio Energia Ambiente Piacenza (LEAP) anch'essi laboratori accreditati della Rete Alta Tecnologia.

Lo stato di avanzamento della valorizzazione degli scarti agroalimentari consiste sostanzialmente in due tipi di approccio (Lin et al., 2013):

- approccio di prima generazione, dove gli scarti vengono indirizzati al compostaggio vanno alla produzione di energia (digestione anaerobica);
- approccio di seconda generazione, in cui gli scarti vengono indirizzati verso processi con un più alto livello tecnologico e con elevata sostenibilità e un ridotto

impatto ambientale (ad es. tecnologie estrattive con basso o nullo impiego di solventi organici; strategie biotecnologiche e trasformative integrate; utilizzo di sistemi catalitici ad alta efficienza in processi a cascata) per ottenere (bio)sostanze ad alto valore aggiunto e con ricadute diversificate in più settori di mercato.

Questo progetto si inserisce in un contesto regionale di filiera vitivinicola che allo stato attuale considera principalmente processi di valorizzazione di prima generazione degli scarti vitivinicoli. Una valorizzazione di seconda generazione potrebbe avere importanti ricadute per l'industria chimica e salutistica, nonché fitoiatrica e dei biostimolanti, promuovendo, con un approccio operativo ispirato ad un modello di simbiosi industriale, uno sviluppo tecnologico sostenibile della filiera. Nel caso della valorizzazione chimica, teste e code di distillazione dell'etanolo contenenti miscele di diversi alcoli e aldeidi potrebbero essere impiegate per la produzione di platform chemicals; allo stesso modo scarti rappresentati da matrici vegetali (bucce, raspi, vinaccioli) potrebbero essere utilizzati come fonte per la produzione di polimeri biodegradabili attraverso opportune trasformazioni biotecnologiche. Rispetto alla ricaduta salutistica (nutraceutica e cosmetica) dello sfruttamento di seconda generazione degli scarti vitivinicoli, lo stato dell'arte disegna un contesto regionale sostanzialmente inesplorato, ma che ricade in una esigenza di mercato fortemente protesa alla ricerca di nuove fonti naturali per assecondare una continua richiesta di biomolecole (polifenoli, flavonoidi, antocianine, tannini, stilbeni, fenilpropani e derivati), determinando quindi un primo approccio per la diversificazione dei prodotti e la creazione di nuove nicchie di mercato.

Relativamente alla potenziale ricaduta sui prodotti per l'agricoltura di queste stesse molecole ad alto valore aggiunto, lo stato dell'arte che si riflette in Emilia Romagna, regione a forte vocazione agricola, disegna un quadro che dal punto di vista scientifico è di grande fermento, alimentato da una legislazione che impone limitazioni all'uso di agrofarmaci, che oltre aver generato criticità ambientali e di ricaduta sulla salute dell'uomo, sono ritenuti socialmente poco accettabili perché "non naturali". Il profilo di avanzamento tecnologico, tuttavia, stenta ad avanzare soprattutto a causa della ancor limitata efficacia di prodotti per la difesa e biostimolazione delle piante di derivazione naturale e biocompatibili.

Va infine sottolineato, come stato dell'arte del contesto, che il tessuto socio-economico attuale privilegia decisamente prodotti "green" che derivano da processi di riciclo e di trasformazione chimica fortemente connotati da criteri ispirati alla chimica verde, alla riduzione degli sprechi e ad una economia "bio-based".

Oggetto di questo progetto è lo sviluppo di una strategia integrata per la valorizzazione degli scarti della filiera vitivinicola finalizzata alla produzione di sostanze ad alto valore aggiunto (valorizzazione di seconda generazione), oltre che di energia (valorizzazione di prima generazione), attraverso l'applicazione di tecnologie sintetiche ed estrattive tipiche della chimica verde.

Dopo una fase di definizione, caratterizzazione e frazionamento degli scarti mediante applicazione di opportuni approcci estrattivi e tecniche di analisi, la ricerca prevede lo sviluppo parallelo di studi per la valorizzazione degli scarti in ambito chimico/energetico e in ambito salutistico/fitoiaterico. Obiettivi specifici sono l'ottimizzazione di processi per la produzione di:

1. bio-anidride maleica (bio-AM) per conversione di etanolo da scarti di distillazione utilizzando catalizzatori bifunzionali progettati ad hoc;
2. poliidrossialcanoati (PHA) attraverso la realizzazione di tre processi (non necessariamente in sequenza), ovvero pirolisi dello scarto, fermentazione acidogenica per ottenere acidi grassi volatili (VFA), e fermentazione aerobica dei VFA per produrre PHA;
3. H₂ mediante allestimento di opportuni fermentatori.

Altri obiettivi sono la preparazione di formulati di interesse nel settore nutraceutico, cosmetico, della biostimolazione e difesa delle piante. La strategia comune prevede l'individuazione delle molecole attive attraverso opportuni test di bioattività, seguita dall'attività di formulazione da svolgere in collaborazione con le aziende coinvolte.

L'intero sviluppo della ricerca è accompagnato da valutazioni di sostenibilità economica, ambientale e sociale dei processi (Progetto Valsovit, 2016).

Il progetto mira al potenziamento integrato di cicli produttivi già esistenti, consolidando e rendendo più competitivo il sistema produttivo attraverso la valorizzazione di seconda generazione degli scarti, nell'ottica di un'economia

circolare. Questa impostazione genera approcci diversificati di cicli produttivi determinando opportunità di nuova occupazione qualificata. Il contesto di simbiosi industriale che permea l'intero progetto attraverso il coinvolgimento di GI e PMI genera, soprattutto per queste ultime, un ulteriore stimolo verso l'innovazione tecnologica come strumento per incrementare competitività, in un contesto di mercato che richiede sempre più prodotti "bio" ulteriormente valorizzati se provenienti da filiere eco-sostenibili. In particolare, la gestione innovativa degli scarti della filiera vitivinicola offre opportunità per incrementare la competitività delle aziende, relativamente ai settori della gestione delle materie prime (scarti) e dello sviluppo delle tecnologie (catena del valore).

1.4 I materiali messi a disposizione da Caviro Distillerie s.r.l.

Nell'ambito del progetto Valsovit i sottoprodotti della vinificazione e della distillazione del vino sono forniti da Caviro Distillerie s.r.l., azienda partner del progetto. Caviro Distillerie fa parte del gruppo Caviro, Cooperativa Agricola che riunisce viticoltori su tutto il territorio italiano. L'azienda nasce nel 1966, riunendo allora nove cantine sociali: oggi sono 32, situate in tutta Italia; la cooperativa, con sede centrale a Faenza, è ormai una realtà leader nel panorama vinicolo nazionale e internazionale. Questa azienda ha da sempre posto l'accento su innovazione tecnologica, qualità e sostenibilità ambientale. L'acquisizione di stabilimenti, grandi consorzi, marchi affermati e prestigiosi, unita a un marketing vincente, ne ha fatto il primo produttore italiano di vini, una posizione importante che però non arresta il continuo divenire, il costante sviluppo ed il perseguimento di obiettivi sempre nuovi [11].

I principali rifiuti organici prodotti nelle moderne industrie vitivinicole comprendono la vinaccia (62%), le fecce (14%), i raspi (12%) e i fanghi disidratati (12%). Alcuni di questi rifiuti vengono utilizzati come sottoprodotti, mentre il resto dei rifiuti organici vengono inceneriti o smaltiti in discarica (Ruggieri et al., 2009). In questo studio verranno trattati, in particolare, la vinaccia esausta ed i fanghi di depurazione essiccati.

1.4.1 Vinaccia

La vinaccia esausta (Figura 3) è un residuo del processo di vinificazione costituito da bucce, raspi e vinaccioli, e derivante dalla separazione a valle dei processi di fermentazione, distillazione e detartarizzazione. Attualmente viene utilizzato per la mangimistica, come fertilizzante e per la produzione di energia.

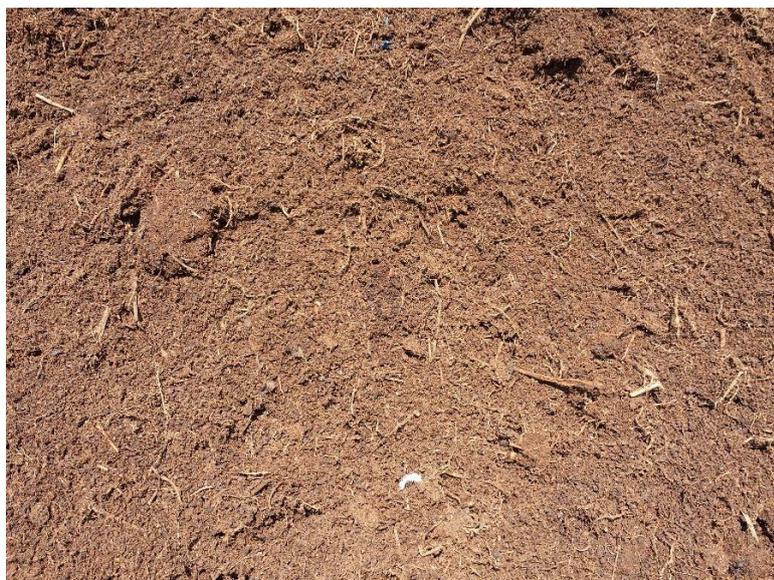


Figura 3 - Vinaccia esausta in deposito presso lo stabilimento Caviro Distillerie (Fonte: per cortese concessione di Luciano Vogli)

La vinaccia fresca viene conferita in stabilimento, ammassata in un piazzale e pressata con mezzi meccanici cingolati. Ciò consente la formazione di uno strato superficiale più compatto che protegge la parte interna dalla degradazione.

Per rimuovere una certa percentuale di alcol ancora contenuto nella vinaccia, viene utilizzato il lavaggio in controcorrente con acqua calda che viene unita al ricircolo dei reflui caldi della distillazione; il tutto avviene in un macchinario chiamato “banda di diffusione”. La vinaccia scorre in avanti grazie ad un nastro trasportatore la cui velocità può essere variata in funzione della resa del processo.

All’inizio del processo la vinaccia possiede un’umidità pari al 55%.

La soluzione idroalcolica che si ottiene prende il nome di “vinello” ed ha un grado variabile in funzione dei parametri operativi del processo di lavaggio (in media 2,5 – 3 gradi). Esso viene inviato in colonna di distillazione dove viene separato un alcol denominato “grezzo” che ha un grado variabile tra 92 e 93. In questo tipo di lavorazione

non ci sono scarti (teste e code). Dal fondo della colonna si estrae un refluo caldo (circa 80°C) che viene ricircolato interamente per il lavaggio della vinaccia nella banda di diffusione. In condizioni normali, quindi, l'acqua che serve per il reintegro del liquido di lavaggio è una quantità sufficientemente bassa. Parte del vinello prodotto, però, viene di norma alimentato alla linea di lavorazione della feccia in fase di macinazione. Questo serve sia per diluire la feccia solida, che per aumentare il suo titolo in acido tartarico.

Prelevando quindi una parte di vinello, sarà necessario reintegrare una maggior quantità di acqua per mantenere costante il flusso di materia nell'impianto.

Il solido che esce dalla banda di diffusione viene detto "vinaccia esausta" ed è caratterizzato da un notevole grado di umidità (circa il 67%). Prima di essere essiccata, quindi, la vinaccia esausta viene pressata in appositi torchi che la riportano ad un tenore di umidità pari a circa il 50%. Il refluo liquido viene inviato alla fase anaerobica dell'impianto di depurazione. Il potere calorifico della vinaccia a questo tenore di umidità si aggira sui 1800 – 2000 kcal/kg.

L'essiccazione della frazione solida avviene in un forno a tamburo rotante, dove il combustibile è costituito proprio da una frazione della stessa vinaccia essiccata.

Dopo questa operazione si ha infine la separazione di buccetta, vinaccioli e raspi, tutti con un tenore di umidità tra il 15 ed il 20%. La frazione utilizzata in questa sede come combustibile è costituita dai raspi e da parte della buccetta.

La buccetta ed i vinaccioli essiccati possono essere utilizzati come combustibile rinnovabile (circa 3500-4000 kcal/kg) oppure possono essere venduti rispettivamente a mangimifici e oleifici.

È possibile infine by-passare le fasi di essiccazione e di separazione in modo da ottenere vinaccia esausta umida che può essere utilizzata come matrice di alimentazione all'impianto di compostaggio oppure come ingrediente del mix solido utilizzato come combustibile in centrale termica.

Attualmente la vinaccia non viene essiccata ma viene venduta tal quale, con un'umidità pari a circa al 60%, come combustibile rinnovabile.

1.4.2 Fanghi

I fanghi derivano sia dal trattamento dei reflui interni aziendali derivanti dall'attività di distilleria, sia dal trattamento dei reflui prodotti da terzi (ARPAE, 2016). Attualmente vengono smaltiti come rifiuto o sparsi su terreni agricoli.

Tutti i reflui provenienti dagli impianti del complesso produttivo Caviro ed una parte delle acque meteoriche di dilavamento dei piazzali, convergono all'impianto di depurazione aziendale. Il processo di depurazione avviene in due fasi separate, la prima anaerobica con conseguente produzione di biogas, consente un abbattimento significativo del carico organico, la seconda, aerobica, necessita del maggior apporto di energia e completa l'abbattimento delle sostanze organiche, permettendo così di scaricare le acque reflue industriali nella rete fognaria pubblica.

L'impianto di depurazione è diviso in varie sezioni, ognuna delle quali riceve una determinata tipologia di reflui.

Le acque reflue a maggiore carico organico provenienti dagli impianti e i rifiuti liquidi non

pericolosi conferiti da terzi, vengono raccolti in polmoni di accumulo. Da qui vengono inviati alla digestione anaerobica, che permette di abbattere la maggiore parte del carico organico. Questa parte di impianto è divisa in due sezioni che lavorano in parallelo: la sezione costituita da cinque digestori anaerobici e il biodigestore costituito da un reattore di idrolisi e due digestori (digestore primario e digestore secondario). I digestori sono del tipo completamente miscelati e lavorano in mesofilia. A quest'ultima sezione di trattamento sono destinati rifiuti (fanghi palabili e/o pompabili) prodotti da terzi.

Grazie alla digestione anaerobica si ha l'abbattimento di oltre il 90% del carico inquinante, con la conseguente produzione di biogas. Dopo questa fase del trattamento, i reflui passano

all'impianto di flottazione, dove si ha la prima separazione dei fanghi che vengono inviati alla centrifugazione o alla sezione di ispessimento, poi alla fase ossidativa così composta:

- vasca di accumulo acque di dilavamento e loro equalizzazione;
- vasca di denitrificazione (per la rimozione dell'azoto);

- vasca di ossidazione e nitrificazione con aeratori sommersi (a bassa dispersione termica);
- vasca di post-denitrificazione;
- vasca aerazione finale;
- decantazione finale.

È presente inoltre un impianto di desolfatazione delle acque reflue provenienti dalla rigenerazione dei mosti, che consente di abbattere i solfati.

Al depuratore aziendale sono conferiti, per conto di terzi, rifiuti liquidi pompabili (con percentuali di secco variabili con punte medie del 10%) che vengono raccolti e da qui inviati alla sezione di digestione anaerobica e rifiuti liquidi palabili (con percentuali di secco intorno al 20%) che vengono scaricati direttamente ad un impianto di trattamento per renderli pompabili. Tale impianto è costituito da due vasche di scarico parzialmente coperte; i rifiuti vengono avviati a mezzo coclea in un miscelatore per la diluizione con altri reflui, allo stoccaggio intermedio in un serbatoio con agitatore e poi rilanciati tramite pompe ai polmoni di alimentazione dei digestori, dotati di tutti gli automatismi per la gestione e la portata del carico organico in ingresso.

I fanghi di depurazione prodotti in proprio e destinati a recupero in agricoltura, considerati rifiuti speciali non pericolosi, vengono stoccati in aree dedicate ed allo stoccaggio provvisorio (Provincia di Ravenna, 2015).

1.5 Le bioplastiche

Le bioplastiche non sono un'unica sostanza, ma comprendono un'intera famiglia di materiali con diverse proprietà e applicazioni. Secondo l'associazione European Bioplastics, una materia plastica è definita come bioplastica se è “biobased”, è biodegradabile, o presenta entrambe le proprietà (European Bioplastics, 2016).

“Biobased” significa che i prodotti sono derivati interamente o parzialmente da materiali di origine biologica. La biomassa utilizzata per le bioplastiche deriva ad esempio dal mais, dalla canna da zucchero o dalla cellulosa.

La biodegradazione è un processo chimico nel corso del quale i microrganismi disponibili nell'ambiente trasformano i materiali in sostanze naturali come acqua, anidride carbonica e compost (non sono necessari additivi artificiali). Il processo di biodegradazione dipende dalle condizioni ambientali circostanti (ad es. luogo o temperatura) e dal materiale.(European Bioplastics, 2016).

Esistono più di 90 tipi di microrganismi (tra cui: aerobi, anaerobi, batteri fotosintetici, arcaebatterici ed eucariotici inferiori) responsabili della biodegradazione e del catabolismo delle bioplastiche. Questi microrganismi possono essere trovati ampiamente nel terreno o nei materiali di compostaggio (Emadian et al., 2017)

Alcuni tipi di bioplastiche e di prodotti commerciali sono elencati di seguito:

- bioplastiche ottenute da amido di mais, grano, tapioca e/o patate: Mater-Bi (della Novamont), Bioplast (della Biotec);
- poliacidolattico (PLA) ottenuto dagli zuccheri: Pla Ingeo (della NatureWorks Llc);
- poliidrossialcanoati (PHA) tra cui poliidrossibutirrato (PHB), poliidrossivalerato (PHV), poliidrossiesanoato (PHH);
- bioplastiche a base di cellulosa: Bio-grade.

Nell'ottica di produzione e consumo sostenibili, le bioplastiche presentano numerosi vantaggi. L'utilizzo di risorse rinnovabili per produrle è fondamentale per:

- aumentare l'efficienza delle bioplastiche, attraverso la coltivazione di quest'ultime su periodi almeno annuali ed attraverso l'utilizzo del "principio a cascata", dove la biomassa viene utilizzata sia come materia prima che come fonte di energia;
- ridurre l'impronta di carbonio (Carbon Footprint) e le emissioni di gas ad effetto serra (GHG) di materie prime e prodotti;
- limitare l'uso di risorse fossili.

La famiglia delle bioplastiche può essere suddivisa in tre gruppi:

1. Plastiche che sfruttano monomeri di origine fossile e che sono biodegradabili, come il PBAT;
2. Plastiche biobased (o parzialmente biobased) non biodegradabili, come le varianti biobased di PE, PP, PET e PTT;
3. Plastiche che sono sia biobased che biodegradabili, come PLA, PHA e PBS.

Il grafico (Figura 4) mostra i più comuni tipi di plastiche in un sistema di riferimento che le classifica in base alla biodegradabilità ed alla natura della materia prima.

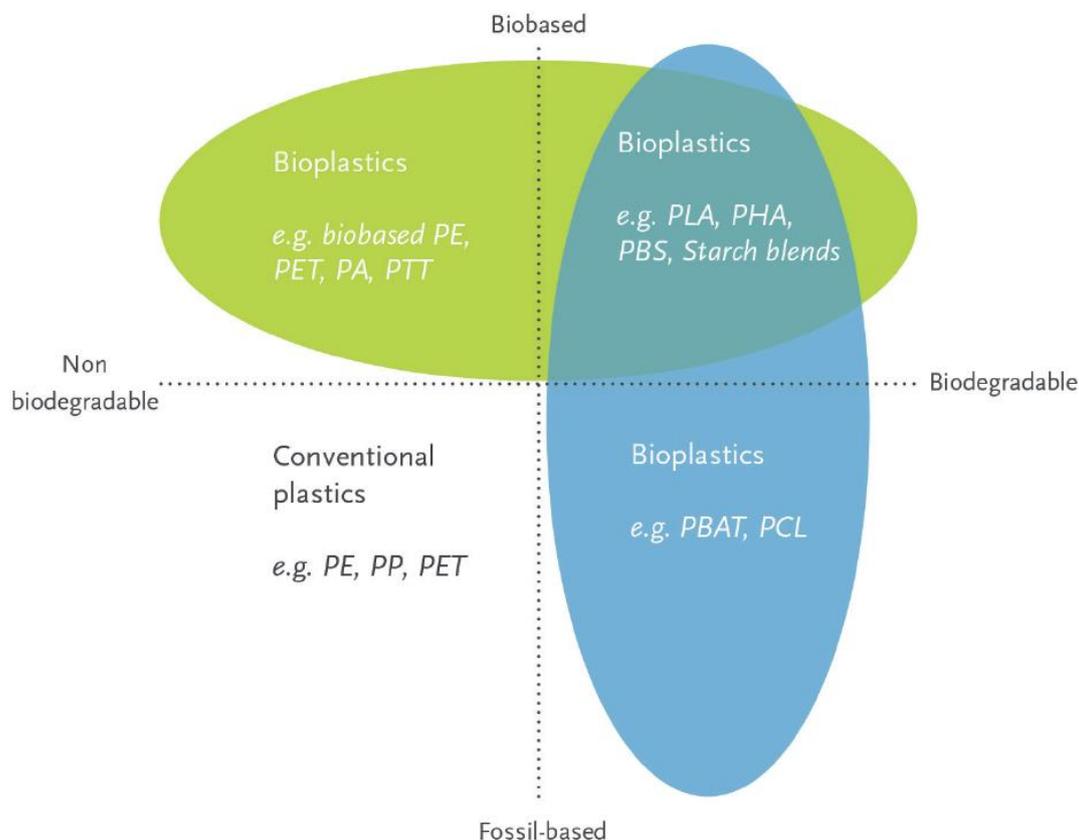


Figura 4 - modello a due assi in cui possono essere inseriti tutti i tipi di plastica, e le loro combinazioni (European Bioplastics, 2016).

1.5.1 I PHA

I poli- β -idrossialcanoati (PHA) sono polimeri di origine microbica completamente biodegradabili nell'ambiente. A livello industriale i PHA sono attualmente prodotti impiegando colture pure di microrganismi selezionati (ad es. *Cupravidus necator*, *Pseudomonas oleovorans*, *Protomonas extorquens*, *Alcaligenes latus*, o *Escherichia coli* ricombinante) (Valera, 2001).

Le plastiche biodegradabili, quali i PHA, sono maggiormente promettenti grazie alla loro intrinseca biodegradabilità e sostenibilità ambientale. In particolare, i PHA risultano essere polimeri biodegradabili al 100%. (Salehizadeh & Van Loosdrecht, 2004)

I PHA sono poliesteri alifatici prodotti mediante fermentazione di materie prime rinnovabili. Sono prodotti attraverso la fermentazione del substrato di carbonio direttamente all'interno del microrganismo risultando in un accumulo in forma di granuli all'interno del citoplasma delle cellule come materiale di riserva energetica microbica (U.S.Congress, 1993). I PHA hanno una struttura semicristallina, con un grado di cristallinità compreso tra il 40% e l'80% (Shen et al., 2009).

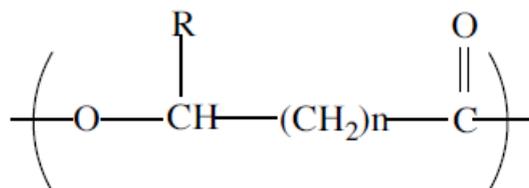


Figura 5 - Formula generale per l'unità ripetitiva dei PHA

In Figura 5 è mostrata la formula generale dei PHA; strutturalmente possono inoltre essere differenziati due sottogruppi, PHA a corta o media catena. (Anjum et al., 2016).

Questa distinzione è quindi basata sul numero di atomi di carbonio (da 3 a 14) nella catena polimerica e dalla sua natura omo- o etero-polimerica (Tabella 1). (Taguchi & Doi, 2004).

Tabella 1 - Struttura chimica dei principali poliidrossialcanoati prodotti in natura (n=numero di CH2 nella catena lineare) (Valera, 2001)

R	n=1	n=2	n=3	n=4
R=H	poli (3-idrossipropionato)	poli (4-idrossibutirato)	poli (5-idrossivalerato)	
R=CH ₃	poli (3-idrossibutirato)	poli (4-idrossivalerato)	poli (5-idrossiesanoato)	
R=C ₂ H ₅	poli (3-idrossivalerato)			
R=C ₃ H ₇	poli (3-idrossiesanoato)			
R=C ₅ H ₁₁	poli (3-idrossiottanoato)			
R=C ₆ H ₁₃				poli (6-idrossidodecanoato)
R=C ₉ H ₁₉	poli (3-idrossidodecanoato)			

È stata prodotta un'ampia gamma di omopolimeri, copolimeri e terpolimeri di PHA, nella maggior parte dei casi su scala di laboratorio. Alcuni di essi hanno suscitato interesse industriale e sono stati commercializzati nell'ultimo decennio (Shen et al., 2009).

La composizione precisa dei poliidrossialcanoati dipende dal tipo di batterio da cui sono sintetizzati e dal mezzo di coltura (Valera, 2001).

Le materie prime attualmente utilizzate per la produzione di PHA sono substrati di alto valore come il saccarosio, gli oli vegetali e gli acidi grassi. In teoria, è possibile utilizzare qualsiasi fonte di carbonio, compresa quella lignocellulosica proveniente da sottoprodotti agricoli. Nella pratica, il passaggio a materie prime a basso valore richiede ulteriori miglioramenti dei rendimenti di fermentazione (grazie all'ingegneria metabolica dei microrganismi), accoppiata a progressi tecnologici nel pretrattamento delle materie prime (nuovi processi enzimatici). (Shen et al., 2009).

Oggi i PHA disponibili in commercio possono essere lavorati con metodi di stampaggio ad iniezione, estrusione e coating. I prodotti in PHA stampati a iniezione e/o estrusi coprono un'ampia gamma di applicazioni, come posate, imballaggi (sacchetti, scatole e schiume), film di pacciamatura per l'agricoltura, prodotti per la cura personale (rasoi e manici di spazzolini), forniture per ufficio (penne), giocattoli e vari articoli per la casa. I PHA possono anche essere estrusi in fibre. Per esempio, Biocycle offre fibre di PHA che possono essere utilizzate per tappeti per auto, filo interdentale e filtri per sigarette; Green Bio offre fibre di PHA che possono essere utilizzate in applicazioni non tessute (Shen et al., 2009).

Un altro aspetto molto importante è rappresentato dalla fattibilità dell'utilizzo di materiali biodegradabili per prodotti durevoli. Si prevede che la durata di vita dei prodotti, come le cornici dei monitor o i pannelli delle automobili, sarà dell'ordine di alcuni anni. In questo senso, è di fondamentale importanza che la biodegradazione del prodotto non avvenga durante questo periodo utile (Koller et al., n.d.) .

1.5.1.1 PHA da colture pure

Il batteriologo francese Lemoigne isolò e caratterizzò per la prima volta il poli-3-idrossibutirrato PHB da batteri tra il 1923 e il 1927 dimostrando che questo estratto poteva essere estruso in una pellicola trasparente, anche se passò del tempo prima che questa scoperta fosse sfruttata commercialmente (Laycock et al., 2014). Nel 1959, W. R. Grace brevettò un processo di produzione di PHB con l'impiego di batteri; tuttavia

l'efficienza produttiva, le scarse stabilità termiche e la mancanza di tecnologie di estrazione disponibili limitarono questa applicazione (Hoekje & Ziegler, 1960). Nel 1970, Imperial Chemical Industries iniziò la produzione di P(3HB-co-3HV) con il nome commerciale di Biopol (Holmes, 1985). In seguito, la ricerca a livello industriale si è concentrata principalmente sulla produzione, in colture pure, di copolimeri alternativi come il P(3HB-co-3HHx) commercializzato come NodaxTM (Noda et al., 2005).

La produzione di PHA, utilizzando colture pure, adotta un processo di produzione a lotti in due fasi (Holmes, 1988), con un inoculo di batteri introdotti in una soluzione sterile di oligoelementi metallici in tracce e una fonte di carbonio e sostanze nutritive adeguate nella prima fase di crescita. Nella seconda fase, un nutriente essenziale (come N, P o O₂) è deliberatamente limitato e si verifica un accumulo di PHA. Le proprietà del polimero finale dipendono dalla miscela di materie prime carboniose fornite in fase di accumulo, dalle vie metaboliche che i batteri utilizzano per la successiva conversione in precursori e dalle specificità del substrato degli enzimi coinvolti (Byrom, 1994).

Esistono moltissimi precursori puri, ma i principali sono acidi grassi, alcoli, acido levulinico e vari amminoacidi (Steinbüchel & Lütke-Eversloh, 2003).

1.5.1.2 PHA da colture miste

Un'interessante strategia alternativa mirata a minimizzare i costi di produzione del polimero riguarda l'impiego di rifiuti organici o materiali di varia natura derivanti da attività agroalimentari e industriali. Il concetto assume ulteriore significato se si considera che spesso lo smaltimento di tali residui comporta costi di per sé elevati o contribuisce a noti problemi di contaminazione ambientale.

La sintesi di PHA mediante colture miste è stata osservata per la prima volta negli impianti di trattamento delle acque reflue destinati alla rimozione biologica del fosforo. Questi sistemi sono azionati con cicli anaerobici e aerobici alternati. I principali gruppi di batteri responsabili dell'accumulo di PHA selezionati in queste condizioni sono gli organismi che accumulano polifosfati (PAO) e gli organismi che accumulano glicogeno (GAO). In entrambi i gruppi di microrganismi, la sintesi di PHA svolge un ruolo importante nel loro metabolismo (Serafim et al., 2008).

Nel processo che utilizza colture miste (MMC), arricchite a partire da fanghi attivati per la depurazione delle acque reflue, la biomassa cresce in condizioni non stazionarie (ad es. alternanza di abbondanza e carenza di substrato), in cui la crescita microbica diventa non bilanciata e lo stoccaggio del substrato carbonioso come polimero interno diventa un importante meccanismo di selezione nel consorzio microbico. Tali fanghi attivati non possono essere però direttamente usati per la produzione di polimeri, a causa della concentrazione troppo bassa di substrato carbonioso in ingresso e del conseguente basso carico organico del processo, e devono essere opportunamente arricchiti in microrganismi con elevata capacità di stoccaggio.

I processi per la produzione di PHA che comportano colture miste sono generalmente effettuati in due o tre fasi, a seconda del tipo di substrato utilizzato come materia prima (Figura 6) (Serafim et al., 2008).

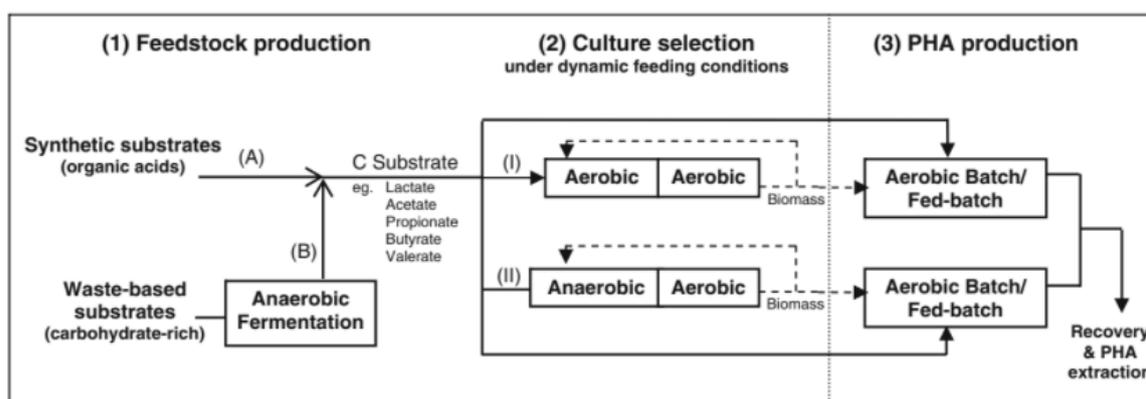


Figura 6 - Processo di produzione di PHA in tre fasi mediante colture microbiche miste che utilizzano substrati sintetici (A) o a base di rifiuti (B) e conducono alla selezione delle colture che accumulano PHA utilizzando strategie di alimentazione dinamica aerobica/aerobica (I) o anaerobica/aerobica (II). La produzione di PHA (fase 3) viene effettuata in modalità batch/fed-batch utilizzando le colture arricchite nella fase 2 e la materia prima prodotta nella fase 1. (Serafim et al., 2008).

Il processo comprende uno stadio di fermentazione acidogenica degli scarti organici per produrre una miscela ricca in acidi grassi volatili (VFA), utilizzata per alimentare i successivi stadi aerobici. Questi includono un reattore sequenziale ad alimentazione intermittente (SBR) finalizzato alla selezione ed arricchimento nei fanghi attivati di microrganismi ad alta risposta di stoccaggio mediante condizioni di “stress” dinamico, ed un reattore batch per l'accumulo di PHA con il consorzio microbico arricchito (Campanari et al., 2014).

Il processo proposto consente di eliminare i costi associati all'utilizzo di colture pure e utilizza un'alimentazione di scarto (substrato a costo zero o addirittura negativo in quanto tale substrato deve essere smaltito).

1.6 Life Cycle Assessment

1.6.1 Concetto e storia

Nel concetto sempre più affermato di “sviluppo sostenibile”, per il quale devono essere integrate assieme le sfere di sviluppo economico, sociale e ambientale, nasce l'innovativa filosofia di pensiero denominata “Life Cycle Thinking” (LCT). L'idea nuova rispetto al passato è quella di considerare un prodotto come un insieme di operazioni, di flussi in input ed output di materiali e forme di energia associate a tutti gli step del suo ciclo di vita, dalla progettazione sino alla dismissione e al recupero o smaltimento finale. È da questo nuovo concetto che si sviluppa come principale strumento operativo, in particolare in campo ambientale, la metodologia “Life Cycle Assessment” (LCA) che permette uno studio completo del prodotto considerando tutti i processi connessi col suo intero ciclo di vita.

Nello specifico il Life Cycle Thinking si pone l'obiettivo di identificare le opportunità di miglioramento di tutte le fasi del ciclo di vita di beni o servizi, in termini di impatti ambientali ridotti e maggior efficienza nell'uso delle risorse (ENEA, 2010). La visione olistica del sistema produttivo permette di tenere in considerazione il contributo di ogni processo che concorre alla realizzazione della funzione per cui è stato progettato. Per agire in quest'ottica risulta importante la collaborazione lungo la catena del valore, in modo da condividere tutte le informazioni e le conoscenze necessarie per uno studio completo e dettagliato. Altro aspetto fondamentale in un approccio LCT è il fatto di evitare che gli impatti sull'ambiente siano trasferiti su altre fasi del ciclo di vita, su altri soggetti, su altri comparti ambientali o su altre aree geografiche, nel tentativo di minimizzare quelli del sistema considerato in quel momento. Inoltre, la filosofia del Life Cycle Thinking è adottata dall'Unione Europea all'interno dell'approccio della Politica Integrata di Prodotto (IPP, Integrated Product Policy, http://ec.europa.eu/environment/ipp/index_en.htm), che propone l'applicazione di una serie di azioni che favoriscono il miglioramento continuo delle performance ambientali

dei prodotti lungo l'intero ciclo di vita [12]. Di esso fanno parte, tra gli altri, le etichette ecologiche (Ecolabel, <http://ec.europa.eu/environment/ecolabel/>) e gli acquisti verdi per le pubbliche amministrazioni (GPP, Green Public Procurement, http://ec.europa.eu/environment/gpp/index_en.htm).

Le origini del LCT risalgono alla fine degli anni '60, quando alcuni ricercatori iniziarono a studiare con metodi scientifici i problemi relativi al consumo di risorse e alla produzione di reflui connessi ai processi industriali. Capirono che l'unico metodo efficace per studiare in maniera completa i sistemi produttivi, da un punto di vista ambientale, era quello di esaminarne le prestazioni seguendo passo per passo il cammino percorso dalle materie prime: dalla loro estrazione fino al loro ritorno alla terra sotto forma di rifiuti, tenendo in considerazione anche tutti i processi di trasformazione e di trasporto (Baldo et al., 2005). Le prime applicazioni della teoria Life Cycle Thinking sono state sviluppate, all'inizio degli anni '70, da alcune grandi aziende statunitensi, dall'Agenzia per la Protezione dell'Ambiente Americana (EPA, Environmental Protection Agency), nonché da alcuni produttori inglesi di bottiglie, allo scopo di fornire un supporto decisionale (Hunt & Franklin, 1996).

In Europa, si comincia ad inserire l'analisi del ciclo di vita nelle politiche comunitarie nel 2001, con la pubblicazione da parte della commissione europea del Green Paper on Integrated Product Policy [13].

Nel 2005 il Joint Research Centre pubblica l'ILCD Handbook, ovvero delle linee guida per l'applicazione dell'approccio LCA [14].

1.6.2 La metodologia

La metodologia LCA venne definita per la prima volta dalla SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry) nel 1993, come un "procedimento oggettivo di valutazione di carichi energetici ed ambientali relativi ad un processo o un'attività, effettuato attraverso l'identificazione dell'energia e dei materiali usati e dei rifiuti rilasciati nell'ambiente. La valutazione include l'intero ciclo di vita del processo o attività, comprendendo l'estrazione e il trattamento delle materie prime, la fabbricazione,

il trasporto, la distribuzione, il riuso, il riciclo e lo smaltimento finale” (Figura 7) (SETAC, 1993).

Definizione ripresa dall’Iso (International Standard Organization), nella norma 14040, nel quale si sostiene che “l’LCA è un processo di valutazione degli aspetti ambientali associati ad un prodotto o ad un servizio” e “considera gli impatti ambientali lungo la durata del ciclo di vita del prodotto (dalla culla alla tomba) dall’acquisizione delle materie prime alla produzione, all’uso fino allo smaltimento” (ISO 14040, 2006).



Figura 7 - Le fasi del ciclo di vita (Fonte: www.alfera.it)

Le ragioni per cui si applica tale metodologia possono essere diverse. L’LCA può infatti costituire un supporto per:

- l’identificazione delle opportunità di miglioramento delle performance ambientali dei prodotti nelle diverse fasi del ciclo di vita;
- le decisioni da parte delle organizzazioni private e pubbliche riguardanti, ad esempio, la pianificazione strategica o la progettazione di nuovi prodotti e processi;
- la scelta di indicatori chiave per il monitoraggio delle prestazioni ambientali;

- definire le priorità di un prodotto o di un processo in fase di progettazione o di esercizio;
- la commercializzazione dei prodotti, ad esempio per ottenere delle certificazioni ecologiche.

Con riferimento alle norme ISO 14040 e ISO 14044 (ISO, 2006), i principi che governano lo studio sono sintetizzabili in:

- considerazione dell'intero ciclo di vita;
- focus sull'ambiente;
- approccio relativo e utilizzo di unità funzionali;
- approccio iterativo;
- trasparenza;
- comprensibilità;
- priorità dell'approccio scientifico.

Inoltre, sempre secondo le norme ISO 14040 e ISO 14044 (ISO, 2006) uno studio LCA si compone di quattro fasi (Figura 8):

1. definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione (Goal and Scope Definition);
2. analisi dell'inventario (Life Cycle Inventory – LCI);
3. valutazione dell'impatto del ciclo di vita (Life Cycle Impact Assessment – LCIA);
4. interpretazione dei risultati (Interpretation).

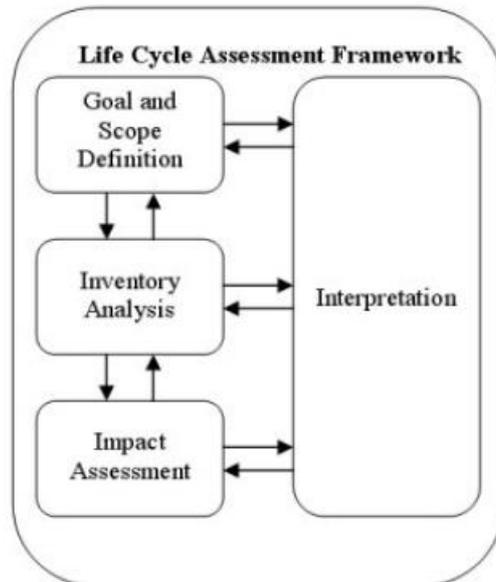


Figura 8 - Schema quattro fasi principali di un LCA (Fonte: ISO 2006)

1.6.3 Definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione

La definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione rappresenta la fase preliminare di un LCA. L'obiettivo dello studio descrive: l'applicazione prevista, le motivazioni per cui esso viene effettuato, il tipo di pubblico a cui è rivolto e se i risultati saranno utilizzati per analisi comparative e se saranno resi pubblici. Il campo di applicazione delinea invece: il sistema di prodotto considerato e le sue funzioni, l'unità funzionale, i confini del sistema, le procedure di allocazione, i requisiti di qualità dei dati, le assunzioni iniziali, le categorie di impatto scelte e il metodo di valutazione degli stessi (European Commission - Joint Research Centre - Institute for Environment and Sustainability, 2010).

Il sistema di prodotto può essere inteso come un prodotto vero e proprio, come un processo o come un servizio, e nella norma ISO 14040 (ISO, 2006) è descritto come un "insieme elementare di unità di processo, connesse tra loro per quanto riguarda materia ed energia, che perseguono una o più funzioni definite". Ogni unità di processo contiene al suo interno tutte le attività relative ad un'operazione o ad un insieme di operazioni, ed è connessa alle altre unità tramite flussi intermedi, ed in alcuni casi all'ambiente esterno attraverso flussi elementari. Un flusso elementare costituisce un flusso di materia o energia che entra nel sistema direttamente dall'ambiente senza previa trasformazione da

parte dell'uomo o un flusso di materia ed energia che esce dal sistema senza subire successive trasformazioni ad opera dell'uomo. Un flusso intermedio è un flusso non elementare, quindi va incontro a modificazioni per mano dell'uomo.

L'unità funzionale rappresenta la quantificazione delle funzioni identificate del prodotto con l'obiettivo di ottenere un riferimento a cui correlare i flussi in uscita e in entrata. Essa assicura la comparabilità dei risultati dell'LCA, la quale può diventare critica nel caso siano messi a confronto due sistemi differenti, in quanto bisogna accertarsi che la comparazione sia fatta su basi comuni. Inoltre, è necessario identificare il flusso di riferimento che costituisce la quantità di prodotto necessaria a soddisfare la funzione scelta. Tutti gli input e gli output sono proporzionali al flusso di riferimento.

I confini del sistema comprendono tutte le unità di processo da includere nello studio. Idealmente, i confini dovrebbero includere tutte quelle unità che permettono di avere solo dei flussi entranti ed uscenti dal sistema di tipo elementare. Inoltre, è possibile trascurare quei flussi che hanno poca rilevanza per gli scopi prefissati, giustificando la scelta nella fase preliminare di definizione di obiettivi e campo di applicazione. Essendo il Life Cycle Assessment una metodologia iterativa, dopo la fase di raccolta dei dati potrebbe risultare necessario espandere o restringere i confini iniziali. A supporto di ciò, entrano in gioco le regole di cut-off, che permettono di escludere nella fase di analisi di inventario quei flussi di materia o energia che non rispettano determinati parametri, quali una determinata percentuale del contributo in massa o in energia sul totale, oppure un adeguato livello di significatività degli impatti su una determinata categoria.

In relazione ai confini del sistema scelti, uno studio LCA può essere definito in quattro modi differenti (Figura 9).

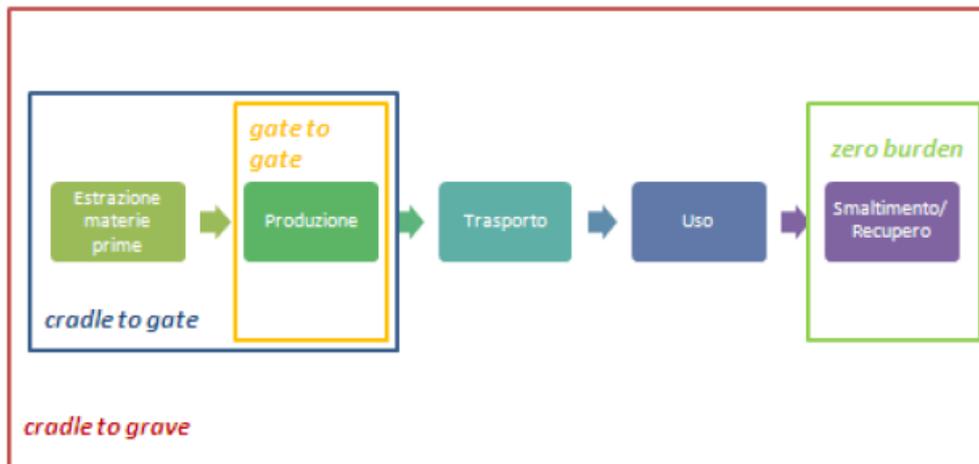


Figura 9 - Confini del sistema (Fonte: ISO 2006)

- “From cradle to grave” (dalla culla alla tomba): tiene conto di tutte le fasi del ciclo di vita. L’unità funzionale esprime la quantificazione della funzione di un prodotto e viene spesso usata per confrontare prodotti che hanno la stessa funzione, in modo da indentificarne i possibili miglioramenti.
- “From cradle to gate” (dalla culla al cancello): considera solamente la fase di estrazione delle materie prime e quella di produzione. Di solito, l’unità funzionale è definita in termini di unità di prodotto finito o di massa. Ciò permette il confronto di due processi produttivi che danno origine allo stesso tipo di prodotto, a partire da materie prime differenti, oppure determinare delle ipotesi di miglioramento.
- “Gate to gate” (dal cancello al cancello): prende in considerazione esclusivamente il processo produttivo, tralasciando sia le fasi precedenti (estrazione e trattamento delle materie prime) sia quelle successive (distribuzione, uso, fine vita). L’unità funzionale rappresenta l’unità di massa o di prodotto finito, come nel caso precedente. Questo tipo di studio dà la possibilità di confrontare due processi che generano prodotti dello stesso tipo a partire dalle stesse materie prime, oppure di trovare nuove punti di miglioramento.
- “Zero burden”: tiene conto solamente delle fasi di fine vita e viene applicato ai sistemi di gestione dei rifiuti. L’obiettivo è quello di confrontare sistemi di smaltimento differenti e in questo caso si scelgono unità funzionali come: la gestione di rifiuti per uno specifico territorio o determinate quantità e composizioni di una categoria specifica da smaltire.

I requisiti di qualità dei dati sono specificati nella fase preliminare di definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione ed influenzano direttamente la qualità dei risultati dello studio. Tali requisiti interessano principalmente la copertura temporale, geografica e tecnologica, oltre ad altri fattori come la precisione, la completezza e l'accuratezza.

1.6.4 L'analisi di inventario (LCI)

L'analisi di inventario (LCI) si basa sulla raccolta dei dati e sui calcoli necessari per la quantificazione dei flussi in ingresso e in uscita dal sistema. Le informazioni utili per lo studio possono essere ottenute da misurazioni dirette (dati primari), da database ad-hoc (dati secondari) oppure dalla letteratura e da manuali (dati terziari). L'analisi di inventario si compone di tre sotto-fasi: la raccolta dei dati, l'elaborazione dei dati e l'allocatione. Nella prima sotto-fase si raggruppano i dati in base agli input di materie prime ed energia, ed alle emissioni in aria, acqua e suolo. Nella seconda sotto-fase, i dati sono validati e sono correlati al flusso di riferimento dell'unità funzionale. La terza sotto-fase consiste nell'attribuzione dei flussi entranti ed uscenti in relazione ai prodotti ed ai co-prodotti. L'allocatione risulta necessaria quando all'interno di un processo industriale si hanno più output e bisogna assegnare i contributi relativi a materiali, energia ed emissioni per ognuno di essi. La norma ISO 14040 (ISO, 2006) consiglia di evitare l'allocatione ogni volta che sia possibile in due modi: o dividendo il processo in sotto-processi e raccogliendo dati specifici per ognuno di essi, o espandendo i confini del sistema in modo che funzioni aggiuntive legate ai co-prodotti siano considerate all'interno del sistema. Nei casi in cui non sia possibile, si ripartiscono gli input e gli output tra i differenti prodotti o funzioni seguendo le relazioni fisiche tra essi o altri legami, come ad esempio il valore economico. Poiché nella metodologia LCA si adotta un approccio scientifico, si privilegiano le prime.

1.6.5 Valutazione degli impatti ambientali (LCIA)

La valutazione dell'impatto del ciclo di vita (LCIA) ha l'obiettivo di quantificare gli impatti ambientali del sistema considerato. In altre parole si misura l'entità delle

ripercussioni sull'ambiente causate dalle emissioni generate e dalle risorse consumate dall'attività produttiva. I risultati trovati possono portare a modifiche ed aggiornamenti nell'obiettivo e campo di applicazione dello studio. Secondo la normativa ISO 14040 (ISO, 2006), questa fase si può dividere in quattro parti, due obbligatorie (classificazione e caratterizzazione) e due facoltative (normalizzazione e ponderazione).

La prima parte include: la selezione delle categorie d'impatto in base alle specifiche problematiche ambientali da analizzare, la scelta di indicatori per ciascuna di esse e la scelta di un modello per la caratterizzazione. In genere, si preferisce utilizzare categorie conosciute e consolidate, per evitare di dover formulare delle ipotesi e in modo da facilitare la comparabilità con altri studi. Altri fattori considerati durante questa fase riguardano: la completezza, ovvero la scelta di tutte le categorie interessate dal sistema; l'indipendenza, cioè l'importanza di evitare intersezioni tra categorie che porterebbero a conteggi multipli; la praticità, cioè il numero delle categorie non deve risultare eccessivo. Altri elementi definiti in questa fase sono gli indicatori che rappresentano la quantificazione di ciascuna categoria d'impatto. Ne esistono di due tipi: midpoint indicators, che sono indicatori intermedi e si riferiscono ai singoli tipi di impatto, come ad esempio l'acidificazione; endpoint indicators, che si riferiscono al danno subito dal recettore finale, ad esempio l'uomo, e sono in forma aggregata (Figura 10) (European Commission - Joint Research Centre - Institute for Environment and Sustainability, 2010).

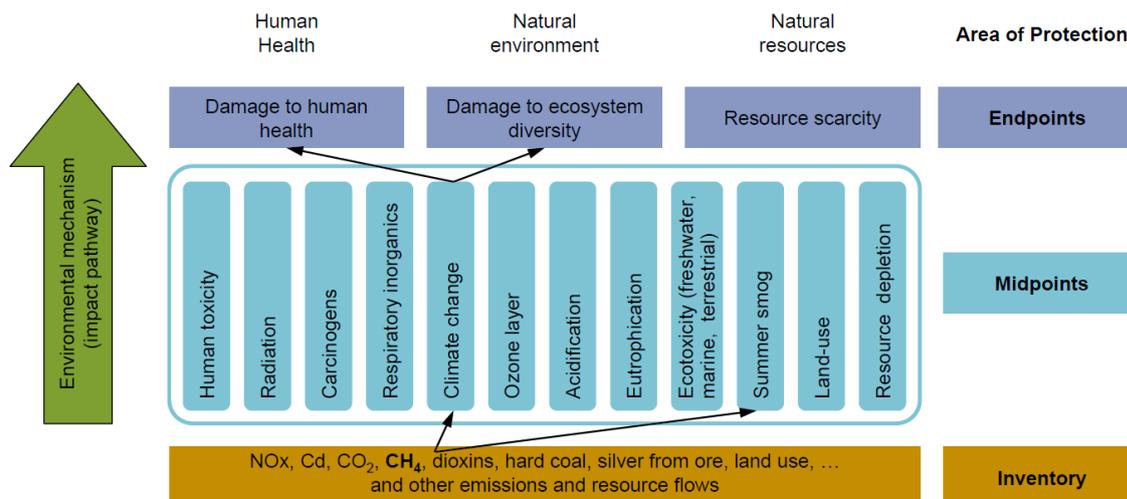


Figura 10 - Schema indicatori Midpoint e Endpoint (Fonte: JRC European commission, 2011)

La classificazione consiste nell'assegnazione dei dati raccolti nella fase di inventario ad una o più categorie d'impatto. In base all'impatto ambientale associato, ogni dato ottenuto può essere assegnato ad uno o più categorie.

La caratterizzazione consiste nella quantificazione di ogni indicatore per ciascuna categoria. Tutti i dati ricavati nella fase di inventario sono convertiti in un'unità di misura comune per ogni categoria d'impatto, attraverso l'uso di specifici fattori di caratterizzazione, ed aggregati in base alla loro appartenenza. Ad esempio, il metano ha un potenziale effetto serra pari a 25 kg di CO₂ equivalente, ciò significa che un kg di metano ha un'incidenza sull'effetto serra uguale a quello di 25 kg di CO₂. L'impatto totale sull'effetto serra del prodotto analizzato è la sommatoria di tutti i contributi dei gas serra espressi in kg di CO₂ equivalenti. In questa fase si crea un "profilo ambientale", che consiste in una serie di valori numerici associati alle categorie d'impatto.

Nella maggior parte degli studi LCA sono considerate principalmente le seguenti categorie d'impatto (tra parentesi è indicata la sfera di influenza geografica):

- diminuzione delle risorse abiotiche e biotiche (globale), tra le quali si distinguono risorse di tipo "flusso" (acqua, aria, etc.) e di tipo "stock" (combustibili fossili, minerali, etc.), e dipende dalla disponibilità e dalla quantità utilizzata;
- riscaldamento globale (globale), a causa del cosiddetto "effetto serra", il quale si genera per effetto di alcuni gas atmosferici non trasparenti alla radiazione infrarossa riemessa dal suolo terrestre, quindi con buone capacità di assorbimento, causando l'aumento della temperatura negli strati più bassi dell'atmosfera;
- impoverimento dell'ozono stratosferico (globale), dovuto alla rottura delle molecole di ozono, i cui principali responsabili sono i clorofluorocarburi (CFC) e gli idroclorofluorcarburi (HCFC), che per azione della radiazione elettromagnetica nella stratosfera si scindono e liberano atomi di cloro, i quali a loro volta interagiscono con l'ozono, distruggendolo;
- acidificazione del suolo (regionale), il quale è un fenomeno che si genera in seguito alla cessione al suolo di particolari composti (ossidi di azoto e zolfo) in grado di rilasciare protoni, con conseguente abbassamento del pH di terreni agricoli, falde acquifere, laghi e foreste, ma anche danni rilevanti a costruzioni e monumenti;

- formazione di smog fotochimico (regionale), il quale costituisce una manifestazione dell'inquinamento atmosferico in ambiente urbano e suburbano, a causa di un miscuglio di inquinanti, fra i quali predominano gli ossidi di azoto, l'ozono, l'ossido di carbonio e idrocarburi, che si forma nella bassa atmosfera per azione della luce solare sulle emissioni derivanti dalle attività umane;
- arricchimento in nutrienti (regionale), o eutrofizzazione, causato dall'immissione nell'ambiente acquatico di grandi quantità di particolari sostanze (composti di azoto e fosforo) contenute nelle acque reflue e nei fertilizzanti utilizzati in agricoltura, che causano la proliferazione di alghe microscopiche che, a loro volta, determinano una maggiore attività batterica; aumentando così il consumo globale di ossigeno. Per cui si sviluppano condizioni anaerobiche che si estendono costantemente in tutta la massa liquida provocando gravi sconvolgimenti nell'equilibrio biologico dell'ecosistema;
- tossicità umana (locale), per la quale si intende l'esposizione dell'uomo a composti chimici e biologici nocivi per le cellule del suo corpo; ad esempio una sostanza altamente tossica per l'uomo è il monossido di carbonio (CO), che se respirato anche in piccole quantità si lega all'emoglobina formando un complesso detto carbossi-emoglobina;
- eco-tossicità (locale), la quale interessa gli ecosistemi, sia acquatici sia terrestri, esposti a sostanze chimiche e biologiche nocive;
- uso del territorio (locale), il quale consiste nella degradazione del suolo (erosione, eventuali rischi di frane), nella lenta distruzione degli ecosistemi e nella perdita della qualità ambientale nei paesaggi.

Conclusa la parte obbligatoria di un LCA, secondo le norme ISO 14040 e ISO 14044 (ISO, 2006), si ha la possibilità di continuare lo studio con quella opzionale, che si compone di due fasi: la normalizzazione e la ponderazione. La normalizzazione permette di contestualizzare gli impatti secondo un riferimento specifico: gli indicatori sono divisi per un fattore di normalizzazione, quale ad esempio l'entità di emissioni o il consumo totale di risorse pro-capite per una determinata area geografica. Effettuare la normalizzazione risponde a diversi scopi: avere la possibilità di trovare incongruenze nello studio, esprimere la magnitudo dei risultati trovati relativamente ad un riferimento, avere un supporto per le fasi successive. Prima della fase successiva si esegue il

raggruppamento, che è composto dalla suddivisione delle categorie di impatto su base spaziale (locale, regionale, globale) o per tipo (uso di risorse, emissioni), e dall'ordinamento delle stesse, ad esempio secondo il livello di priorità. La fase di LCIA termina con la ponderazione, la quale consiste nell'assegnazione di un peso, basata su una scala di valori soggettiva, per ogni categoria d'impatto. In questa fase, quindi, si aggregano tutti i valori pesati in modo da ottenere un singolo indice. Questo processo è molto soggettivo, in quanto la scelta dei pesi varia in base alle priorità fissate; per tale motivo è consigliata un'analisi di sensitività per supportare le decisioni prese.

1.6.6 L'interpretazione dei risultati

Il Life Cycle Assessment si conclude con l'interpretazione dei risultati, che ha lo scopo di verificare il raggiungimento degli obiettivi dello studio, di identificare eventuali problematiche, di valutare la completezza dello studio, quindi di formulare delle conclusioni e delle ipotesi di miglioramento. I risultati sono rappresentati attraverso dei grafici e sono in genere integrati con analisi di sensitività e consistenza. L'analisi di sensitività permette di osservare il comportamento del sistema al variare dei parametri ed è usata in ottica di miglioramento prestazionale. Con l'analisi di consistenza è possibile verificare, invece, la coerenza tra ipotesi, modelli e dati utilizzati nello studio, giustificando tutte le scelte compiute ed affiancando un supporto scientifico ad ognuna di esse.

1.6.7 LCA sulla produzione di PHA

Sono stati condotti diversi studi LCA sui PHA. Questi studi differiscono l'uno dall'altro in diverse caratteristiche e condizioni di analisi. La maggior parte di essi si concentra solo sulle emissioni di gas serra e sui requisiti energetici (Kim & Dale, 2005; Harding et al., 2007; Khoo et al., 2010).

L'analisi " cradle-to-factory-gate" è la più ricorrente, mentre lo studio della fase di fine vita è piuttosto insolito (Khoo et al., 2010; Sakamoto, 2012; Posen et al., 2016). La Tabella 2 elenca una serie di studi LCA e i relativi risultati per quanto riguarda il fabbisogno energetico cumulativo e le emissioni di CO₂ (Koller et al., n.d.).

Tabella 2 - Domanda cumulativa di energia e risultati del GWP per studi LCA su PHA

Author	MJ/kg PHA	kg CO ₂ eq/kg PHA	LCA extent / System boundaries
Kurdikar et al., 2001	-	-4,0 - 5,8	Cradle-to-gate
Nonato et al., 2001	113,7	-	Cradle-to-gate
Kim and Dale, 2005	69 - 107	1,6 - 4,1	Cradle-to-gate
Harding et al., 2007	44,7	2,6	Cradle-to-gate
Kim and Dale, 2008	2,5	-2,3	Cradle-to-gate
Khoo et al., 2010	52,53	-	Fermentation & recovery stages
Sakamoto, 2012	183,8	4,6	Cradle-to-grave
Kendall, 2012	49 - 76	3,1 - 5,1	Cradle-to-gate
Fernández-Dacosta et al., 2015	106 - 158	2 - 4,3	Cradle-to-gate
Posen et al., 2016	-	2,7 - 6,9	Cradle-to-grave

Non sorprende che le conclusioni di questi studi siano talvolta contraddittorie: i risultati dipendono da diverse analisi dell'inventario e da specifiche condizioni di processo, e le emissioni del ciclo di vita sono fortemente legate alla modellazione delle ipotesi e alla scelta del feedstock (Hottle et al., 2013; Yates & Barlow, 2013). I risultati del GWP mostrano un range che va da -4 a 6,9 kg CO₂eq/kg PHA, quelli della domanda energetica invece vanno da 2,5 a 158 MJ/kg PHA.

Secondo l'associazione European Bioplastics [15] le emissioni gassose ad effetto serra di 1 kg di polipropilene (PP) sono pari a 2,0 kg CO₂ eq., mentre il fabbisogno energetico è di 73,4 MJ/kg. Pertanto, non è chiaro se i PHA presentino un chiaro vantaggio ambientale rispetto ai polimeri a base fossile. In ogni caso, tutti gli articoli consultati affermano che i PHA potrebbero contribuire alla sostenibilità, alla mitigazione dei cambiamenti climatici e farebbero aumentare la consapevolezza ambientale. Le attuali ricerche dimostrano che l'uso di materie prime a basso costo nella produzione e di solventi più ecologici per

l'estrazione di PHA potrebbero contribuire sia agli obiettivi climatici sia alla riduzione dei costi.

2 Materiali e Metodi

Nel seguente capitolo sarà descritta l'applicazione dell'analisi del ciclo di vita a questo specifico caso studio, ed il software utilizzato per l'analisi LCA.

2.1 Fase 1: Definizione dell'obiettivo e campo di applicazione

Come già detto nel paragrafo 1.1, l'obiettivo del presente studio è valutare la sostenibilità ambientale di un nuovo processo di produzione di PHA da biomasse residuali dell'industria vitivinicola attraverso la metodologia LCA. I sottoprodotti utilizzati come feedstock (vinaccia esausta e fanghi, provenienti dagli impianti di Caviro Distillerie), sono sottoposti a digestione anaerobica per produrre acidi grassi volatili (VFA), che a loro volta sono utilizzati per alimentare una coltura microbica mista in grado di accumulare granuli di PHA intracellulari come riserva di carbonio ed energia.

Il processo di produzione dei PHA analizzato in questo studio è stato testato a scala di laboratorio presso i laboratori di chimica del gruppo di ricerca REACH del CIRI Energia e Ambiente dell'Università di Bologna, sede di Ravenna; successivamente è stata realizzata un'ipotesi di upscaling del processo a scala industriale con l'ausilio di calcoli ingegneristici.

2.1.1 Produzione di PHA in laboratorio

Il processo per la produzione di PHA, utilizzato dal Centro Interdipartimentale di Ricerca Industriale (CIRI) dell'Università di Bologna, che coinvolge le MMC, è composto da più fasi, comprendenti (Figura 11):

- fermentazione acidogenica del carbonio organico per produrre miscele di acidi grassi volatili (VFA);
- fase di selezione della coltura, in cui i microrganismi sono selezionati in base alla capacità di stoccaggio del PHA attraverso l'uso di regimi alternativi di "feast and

- famine” (cicli di alta disponibilità e carenza di substrato al fine di selezionare popolazioni microbiche in grado di incorporare i VFA con maggiore efficienza);
- fase di produzione del PHA in cui i microrganismi selezionati vengono alimentati unicamente con i VFA prodotti nella fermentazione acidogenica con l'obiettivo di favorire l'accumulo di PHA nello spazio intracellulare.

Alla fine di queste fasi c'è quella di estrazione con solvente, in questo caso viene utilizzato il DMC (Galletti et al., 2016).

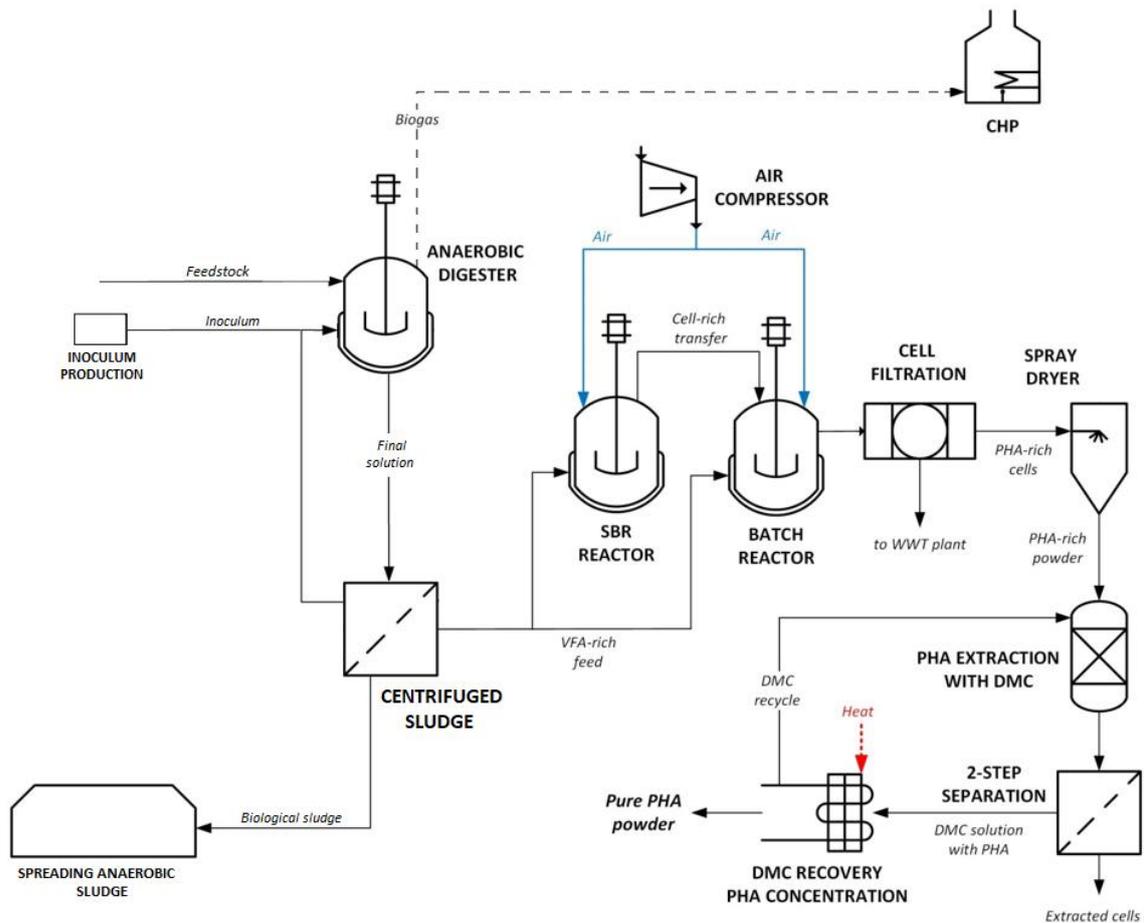


Figura 11 - Schema del processo di produzione dei PHA

2.1.1.1 Produzione VFA

Per produrre VFA sono stati impiegati i fanghi generati dagli impianti per il trattamento delle acque reflue e le vinacce esauste (residuo del processo di vinificazione).

Prima di essere immessa nel fermentatore, la biomassa microbica viene sterilizzata ad una temperatura di 120°C ed 1 bar di pressione per circa 60 minuti. Tale pretrattamento viene

effettuato al fine di eliminare i batteri metanogeni ma preservando quelli sporigeni, in modo da evitare la produzione di biogas e massimizzare, per contro, la resa della produzione di VFA.

La produzione di VFA è un processo anaerobico che coinvolge l'idrolisi e l'acidogenesi, nota come fermentazione acidogenica, in cui durante l'idrolisi i polimeri organici complessi presenti nei rifiuti sono suddivisi in più semplici monomeri organici per effetto di enzimi escreti dai microrganismi idrolitici (Valentino et al., 2017).

Successivamente, gli acidogeni fermentano questi monomeri in VFA, principalmente come acidi acetici, propionici e butirrici. Entrambi i processi coinvolgono una vasta gamma di anaerobi obbligati e facoltativi, come Batteriocidi, Clostridi, Bifidobatteri, Streptococchi e Enterobacteriaceae (Weiland, 2010).

L'attività metanogenica deve essere evitata utilizzando una bassa temperatura (Beccari et al., 2009), un basso pH (Reis et al., 2011) o una combinazione di questi diversi approcci.

I parametri che regolano la fermentazione (HRT, SRT, pH, temperatura, OLR) devono essere regolati per massimizzare la resa della conversione dei VFA e specificarne la composizione (Dionisi et al., 2001; Ligerio et al., 2001; Dionisi et al., 2006; Albuquerque et al., 2007).

2.1.1.2 Produzione della biomassa contenente PHA

Successivamente alla fase di produzione di VFA avviene la conversione di quest'ultimi in PHA, utilizzando dei reattori batch in sequenza. La separazione fisica della fase di arricchimento della coltura dalla fase di produzione del PHA consente l'ottimizzazione del processo, in quanto è stato dimostrato che in ogni fase sono necessarie condizioni diverse.

Le colture miste sono sottoposte a condizioni di "feast and famine". Nel primo reattore, che imita la fase di abbondanza, il valore del tempo di ritenzione dei fanghi viene impostato in modo da garantire che nessuna fonte di carbonio venga trasferita al secondo reattore. In quest'ultimo, corrispondente alla fase di carestia, il tempo di conservazione del fango garantisce che quasi tutto il PHA intracellulare sia consumato per la crescita e il mantenimento delle cellule (Bengtsson et al., 2008).

2.1.1.3 Estrazione PHA

Il metodo di estrazione si basa sulla solubilizzazione del PHA con dimetilcarbonato DMC. Il procedimento può essere applicato direttamente su fanghi microbici concentrati o su biomasse secche, consentendo un elevatissimo recupero di polimero e un'eccellente purezza.

L'estrazione diretta da fanghi microbici richiede una concentrazione di biomassa di 100 g/L. Tale concentrazione è stata ottenuta centrifugando e concentrando una coltura microbica pura dopo la fase di accumulo. I fanghi sono stati estratti con DMC per 1 ora a 90 °C. Successivamente, la fase DMC e i fanghi di biomassa sono stati centrifugati, separati e il polimero estratto è stato recuperato dopo l'evaporazione del DMC. Il recupero del polimero è molto elevato, circa il 96%. (Righi et al., 2017).

Tabella 3 - Estrazione PHA: resa, purezza e composizione

Batch	g dry biomass	mg PHA	yield [wt%]	HB [%]	HV [%]	HH [%]	C [%]	H[%]	N [%]	O [%]	Purity [%]
# 1	9.2	370	4.0	82	18	0	53.2	7.2	0.3	39.3	91.2
# 2	9.9	1100	11.1	89	10	1	53.7	7.1	0.1	39.1	99.8
# 3	9.8	760	7.8	88	11	1	53.3	7.1	0.2	39.4	n.d.
# 4	12.6	690	5.5	89	11	0	54.0	7.1	0.2	38.7	n.d.
# 5	13.0	580	4.5	88	11	1	53.5	7.1	0.2	39.2	n.d.
# 6	10.0	530	5.3	88	11	1	53.2	7.2	0.3	39.3	n.d.
# 7	9.0	840	9.3	87	12	1	53.6	7.1	0.2	39.1	97.6
# 8	8.6	1550	18.0	88	11	1	53.1	7.1	0.3	39.6	n.d.

Come riportato in Tabella 3, il polimero estratto risultava essere un copolimero composto principalmente da idrossibutirrato (HB) e monomeri idrossivalerati (HV) con un piccolo contributo (circa l'1%) di idrossiesanoato (HH) osservato in alcuni lotti (Galletti et al., 2016).

2.1.2 Unità funzionale

L'unità funzionale (UF) utilizzata nel presente studio è costituita da 1 kg di materiale plastico (PHA, PLA, Bio-PP e PP) pronto per la fase di stampaggio. Tutti i flussi dei

processi all'interno dei confini del sistema sono coerenti con l'unità funzionale considerata.

2.1.3 Confini del sistema

Dalla costruzione del diagramma di flusso e dalla descrizione del caso in esame si ottiene la definizione dei confini del sistema. I confini del sistema per i PHA comprendono le seguenti fasi: produzione di acidi grassi volatili (VFA), accrescimento della biomassa microbica ed arricchimento in PHA, estrazione di PHA con dimetilcarbonato (DMC) e fine vita delle plastiche a base di PHA (EoL) (Figura 12). Vengono omessi i processi considerati identici (o comunque simili) sia per una tipica plastica a base fossile sia per una plastica proveniente da risorse rinnovabili, vale a dire la fabbricazione del prodotto, la fase d'uso e quelle di raccolta e trasporto dei rifiuti. Ciò è in linea con i precedenti studi LCA sui biopolimeri e i polimeri convenzionali (Posen et al., 2016).



Figura 12 - schema del modello di produzione di PHA

Il sistema è sia "cradle-to-grave" sia "cradle-to-cradle": si assume che una percentuale degli 'oggetti in bioplastica finisca in discarica o incenerita, mentre un'altra parte venga riciclata. In questo caso studio è stato considerato lo stesso destino per tutti i tipi di plastiche (PHA, PP, bio-PP e PLA), dato che le filiere specifiche per la raccolta ed il trattamento dei rifiuti in bioplastica non sono ancora state implementate né a livello italiano né a livello europeo. Nonostante sia identica per le tutte le materie plastiche, questa fase non è stata omessa in quanto i singoli processi differiscono, e, di conseguenza, sono previsti risultati diversi.

Le diverse decisioni riguardanti il trattamento dei co-prodotti contribuiscono alle differenze tra gli studi LCA. Coerentemente con la ISO 14044, la gestione dei co-prodotti avviene tramite la modifica dei confini del sistema.

Nel modello di produzione di PHA è stata prevista la possibile presenza di biogas come co-prodotto della fermentazione acidogenica; tuttavia, nello scalare il processo a livello

industriale si è ipotizzato di massimizzare la resa dei VFA bloccando la fermentazione alla fase acidogenica, senza pertanto giungere alla produzione di biogas. Il modello prevede che nel caso in cui dovesse esserci formazione di biogas, questo venga inviato ad un impianto di cogenerazione di calore ed elettricità (CHP) e l'evitata produzione di energia elettrica e termica per altre vie venga contabilizzata come un credito per il processo.

2.1.4 Descrizione degli scenari alternativi

Come già detto precedentemente, al fine di effettuare un'analisi LCA di tipo comparativo e per poter meglio comprendere i vantaggi e gli svantaggi ambientali di questo specifico polimero, il processo di produzione di PHA (con differenti feedstock: vinacce esauste o fanghi) è stato confrontato con tre scenari alternativi, ovvero con la produzione di PP, Bio-PP e PLA.

- *PHA (da vinacce e fanghi)*

Il processo di produzione dei PHA, descritto nel paragrafo 2.1.1, non cambia a seconda del feedstock. I dati sono stati raccolti in laboratorio, rielaborati e riportati a scala industriale.

- *PP*

Il polipropilene è un polimero termoplastico, utilizzato prevalentemente per le sue proprietà meccaniche, con una struttura parzialmente cristallina, molto leggero; presenta una buona resistenza alle condizioni atmosferiche, ha buone caratteristiche meccaniche, tra le quali spiccano la rigidità, la scarsa deformabilità, la buona resistenza ai carichi, alla trazione, all'impatto e all'abrasione. Il polipropilene è impiegato per la produzione di oggetti di uso quotidiano, in special modo per pezzi che necessitano di una buona resistenza meccanica, indeformabilità e resistenza alla fiamma come parti interne di elettrodomestici e auto. In edilizia è impiegato per raccordi di scarico, tubazioni per riscaldamento a pannelli radianti e radiatori, lavabi, teli di copertura e nell'arredamento (Bano, n.d.).

- *Bio-PP*

Il polipropilene bio-based può essere prodotto utilizzando una varietà di materie prime (canna da zucchero, mais e soia) e processi produttivi. Tuttavia, non esiste una

tecnologia in grado di competere con la produzione economicamente vantaggiosa di polipropilene sintetico. Il bio-PP è utilizzato principalmente come imballaggio, trova applicazioni anche nell'edilizia e nella produzione di materiali leggeri nell'industria automobilistica. Questo polimero è generalmente estruso e stirato (processi di produzione industriale di deformazione plastica) per formare il polipropilene biorientato (BOPP), che è ampiamente utilizzato nel confezionamento di prodotti alimentari come ortaggi, carni e prodotti dolciari [16].

- PLA

È un poliestere termoplastico e biodegradabile di origine vegetale ottenuto con processi di fermentazione e distillazione a partire da amido, principalmente di mais. Ha una notevole ripresa di umidità, fatto che influenza la sua biodegradabilità: infatti, il materiale si decompone rapidamente sopra i 60 °C in condizioni di umidità elevata. Purtroppo, questo enorme valore aggiunto si perde se il PLA viene riciclato insieme alla plastica tradizionale.

Non solo assomiglia alla plastica tradizionale nelle relative caratteristiche, ma può anche essere processato facilmente con le apparecchiature standard già predisposte per la plastica.

Attualmente, il PLA viene impiegato negli imballaggi, nel settore auto (Toyota ha creato miscele di PLA con fibre per i rivestimenti interni e le guarnizioni), nel mondo informatico, ecc. La più recente innovazione, prodotta da un'azienda giapponese, è il primo compact disc interamente in PLA. L'impiego in altri settori è in via di sperimentazione. Questa bioplastica presenta costi ancora troppo elevati, nel caso del settore agricolo, o prestazioni non ancora ottimali, nel caso di quello edile [17].

Per il confronto la scelta è ricaduta su questi polimeri perché hanno molte somiglianze che li rendono comparabili con il PHA.

Esistono circa cento tipi diversi di PHA: tra questi spicca il poliidrossibutirrato (PHB), polimero maggiormente presente nel processo utilizzato dal CIRI (paragrafo 2.1.4): conosciuto dal 1925, viene prodotto in natura da vari tipi di microorganismi che sono anche in grado di demolire la molecola di PHB.

Il PHB e il PP hanno molte somiglianze, ma anche importanti differenze nelle proprietà. Il PHB presenta buone proprietà termoplastiche paragonabili ai polimeri petrolchimici (Holmes, 1998), come ad esempio polipropilene (Kusaka et al., 1998), come la temperatura di fusione ($175\div 180$ °C) (Lee, 1995), la temperatura di transizione vetrosa (Tg) del PHB e dei suoi copolimeri varia tipicamente da -15 fino a 9 °C (Gogolewski et al., 1993). La viscosità di MFI: 30-40 g/10 min (Bugnicourt et al., 2014). il modulo di Young (3,5 GPa) (Lee, 1995) e la resistenza alla trazione ($30\div 35$ MPa). Tuttavia, il PHB ha due principali inconvenienti che ne limita l'uso, ha la temperatura di degradazione molto vicina al punto di fusione (Jacquel et al., 2007); inoltre è un materiale rigido e fragile, l'allungamento a rottura è molto diversa tra PHB (5 %) e PP (400 %) (Bugnicourt et al., 2014). Il PHB è altamente cristallino (60-70% cristallinità), la velocità di cristallizzazione è elevata tra 80 e 100 °C, ma lenta al di sotto di 60 °C o superiore ai 130 °C in modo che il materiale amorfo rimanga appiccicoso per ore (Bugnicourt et al., 2014). L'elevata cristallinità conferisce al PHB un'eccellente resistenza ai solventi, la resistenza a grassi e oli varia da discreta a buona, ha una buona resistenza agli UV, ma scarsa resistenza ad acidi e basi (Shen et al., 2009). Le proprietà del PHB e del PP sono riassunte in Tabella 4.

Tabella 4 - Proprietà fisico-meccaniche (T_g =temperatura di transizione vetrosa; T_f =temperatura di fusione; Resistenza chimica e agli UV: 1=scarsa, 2=discreta, 3=buona, 4=ottima) (Fonte: Valera, 2001)

	PHB	PP
Densità (g/cm ³)	-	0,90
T _g (°C)	+15	-10
T _f (°C)	175	176
Cristallinità (%)	80	70
Resistenza a trazione (Mpa)	40	38
Allungamento a rottura (%)	8	40
Resistenza a flessione (Gpa)	3,5	-
Resistenza all'urto Izod-n. (J/m)	60	100
Costante dielettrica a 1 MHz	3	-
Resistività (ohm-cm)	≥10 ¹⁶	≥10 ¹⁶
Temperatura superiore di impiego (°C)	130	135
<i>Resistenza chimica</i>		
Acidi	1	4
Alcali	1	4
Alcoli	2	4
Oli e grassi	3	2/3
Resistenza agli UV	2	1

Il PHB è un polimero molto resistente all'idrolisi (Valera, 2001) differenziandosi dalla maggior parte delle altre materie plastiche bio-based attualmente disponibili che sono o sensibili all'umidità o solubili in acqua (Shen et al., 2009). Questo rende il materiale di interesse speciale per applicazioni nel settore del packaging alimentare, in cui gli imballaggi, una volta diventati rifiuti, possono essere compostati dopo l'uso.

Inoltre, questa scelta permette di confrontare le performance ambientali di una plastica a base petrolchimica e di plastiche alternative bio-based più diffuse (bio-PP e PLA).

Il confronto con bio-PP è fatto perché hanno caratteristiche tecniche simili ed entrambi sono bio-based, anche se bio-PP non è biodegradabile; il confronto con PLA è fatto perché, anche se con caratteristiche tecniche non propriamente paragonabili, sono entrambi polimeri bio-based e biodegradabili (Figura 4).

2.2 Fase 2: Analisi d'inventario

Lo studio si basa sia su dati primari ottenuti in laboratorio sia su dati secondari provenienti da banche dati e calcoli ingegneristici, necessari per portare l'intero processo a livello industriale. L'upscaling è stato effettuato al fine di valutare la sostenibilità del processo (a livello industriale) e permettere la comparabilità con altri studi LCA. Come detto in precedenza, l'analisi LCA è stata condotta utilizzando il software GaBi 8.1 ed i database GaBi Professional Database (Thinkstep, 2017), GaBi estensione database XIX: bioplastiche (Thinkstep, 2017) e Ecoinvent Database 2.0 (Ecoinvent Centre, 2012). Il modello per la produzione di PP, bio-PP e PLA si basa unicamente su dati provenienti da dataset di processi già presenti in GaBi, mentre il modello per la produzione di PHA è stato costruito utilizzando sia dataset di processi già presenti in GaBi, sia dataset costruiti ad hoc per la modellazione di alcuni processi.

2.2.1 Assunzioni

Per chiarire come è stato affrontato lo studio, al fine di ottenere una buona interpretazione dei risultati, è necessario elencare le assunzioni che sono state fatte durante lo studio:

- l'intero processo è progettato per una capacità di 5000 kg/h di feedstock (vinaccia o fanghi);
- è stato ipotizzato un tempo di funzionamento di circa 7200 h/anno, ovvero 300 giorni, mentre il tempo restante è dedicato alle attività di manutenzione dell'impianto;
- le biomasse in ingresso al processo sono state considerate come scarti di processo entranti a impatto zero (zero burden boundary);
- nello studio non sono stati inclusi tutti i flussi, sono stati omessi quelli meno significativi;
- confini del sistema: dallo studio è stata esclusa la fabbricazione del prodotto, la fase d'uso e quelle di raccolta e trasporto dei rifiuti;
- fine vita PHA: 85% riciclata o recuperata e il 15% in discarica.

2.3 Fase 3: Valutazione degli impatti

La terza fase della valutazione del ciclo di vita, consistente nel convertire i flussi quantificati in impatti generati dal sistema in esame, viene realizzata con l'ausilio del software LCA GaBi.

2.3.1 Categorie d'impatto

Per il presente studio è stata applicato il metodo di valutazione degli impatti ILCD/PEF recommendations v1.09, il quale fornisce un insieme di categorie d'impatto, riportate di seguito, che propongono un approccio di tipo "midpoint" (paragrafo 1.6.5). I flussi di input e di output dei processi considerati sono collegati agli impatti attraverso i flussi elementari (risorse ed emissioni), per i quali sono definiti i fattori di caratterizzazione, che mettono in relazione un dato quantitativo con un impatto ambientale attraverso funzioni definite. Esse interessano alcuni degli aspetti più rilevanti dal punto di vista ambientale, tra cui: il cambiamento climatico; la conservazione degli ecosistemi naturali e della biodiversità; la salute e la qualità della vita dell'uomo (JRC European commission, 2011). Il riferimento a livello europeo e mondiale per quanto riguarda i metodi di impatto è rappresentato attualmente dal manuale dell'International Reference Life Cycle Data System (ILCD) dal titolo "Recommendations for life cycle impact assessment in the European context, based on existing environmental impact assessment models and factors".

Le categorie d'impatto consigliate per l'approccio "midpoint", gli indicatori e i modelli di caratterizzazione sono classificati secondo la loro qualità in tre livelli:

- "I" – consigliati e soddisfacenti;
- "II" - consigliati ma migliorabili;
- "III" – consigliati ma applicabili con cautela;
- "Interim" – non consigliati, in quanto incompleti.

Secondo la metodologia ILCD, tutte le categorie d'impatto consigliate devono essere prese in considerazione nella fase di analisi degli impatti del ciclo di vita (LCIA) (JRC European commission, 2011).

Di seguito sono riportate le categorie d'impatto previste dal metodo ILCD/PEF e considerate nell'ambito di questo studio:

Acidification midpoint (AP - Level II)

L'acidificazione si riferisce all'abbassamento del pH in ambienti acquatici e terrestri, dovuto principalmente all'emissioni di NH₃, NO₂ e SO_x generate dalla combustione di combustibili fossili. L'unità di misura è espressa in moli di ioni H⁺ equivalenti.

Climate change midpoint, excl. and incl. biogenic carbon (GWP - Level I)

Il potenziale di riscaldamento globale (GWP) è il contributo all'effetto serra di un gas espresso relativamente all'effetto della CO₂. Difatti, per ogni sostanza è stato calcolato il fattore di impatto, per convertire tutti il contributo di ciascun gas ad effetto serra in emissioni di CO₂ equivalenti. Il contributo, dato dall'effetto combinato del tempo di permanenza in atmosfera di ogni gas e dallo specifico assorbimento della radiazione infrarossa emessa dalla Terra, è misurato proprio n kg di CO₂ equivalenti.

Ecotoxicity freshwater midpoint (EF, Level II/III)

Il metodo USEtoxTM, è stato sviluppato nel 2005 successivamente alla collaborazione di esperti di UNEP (United Nations Environment Program) e SETAC (Society for Environmental Toxicology and Chemistry), per l'eco-tossicità e la tossicità sull'uomo. I fattori di caratterizzazione sono stati sviluppati in funzione del comparto di emissione (aria, acqua e suolo). L'eco-tossicità considera solo gli effetti tossici sulle specie d'acqua dolce e non tiene conto degli effetti sugli altri ecosistemi, inclusi i sedimenti. L'unità di misura è espressa in CTUe (Comparative Toxic Unit for aquatic ecotoxicity), e rappresenta la frazione delle specie potenzialmente a rischio, integrata nel tempo e su volume d'acqua dolce, per unità di massa della sostanza emessa.

Eutrophication freshwater midpoint (EPf - Level II)

L'eutrofizzazione è l'accrescimento smisurato di organismi vegetali in ecosistemi acquatici, che si ha per effetto della presenza nell'ecosistema acquatico di dosi troppo elevate di sostanze nutritive come azoto, fosforo o zolfo, provenienti da fonti naturali o antropiche; l'eccessivo accrescimento e la successiva morte e decomposizione degli organismi comporta un deficit di ossigeno e la degradazione dell'habitat.

Il fosforo è considerato il fattore limitante l'accrescimento negli ambienti d'acqua dolce, quindi si fa riferimento a questo elemento per valutarne l'eutrofizzazione, e la si esprime in kg di P_{eq} .

Eutrophication marine midpoint (EPm - Level II)

Negli ambienti marini, il fattore limitante l'accrescimento è l'azoto, quindi per la caratterizzazione dell'eutrofizzazione marina si considerano i composti dell'azoto, e la si esprime in kg di N_{eq} .

Eutrophication terrestrial midpoint (EPt - Level II)

Il fattore limitante nell'eutrofizzazione terrestre, come in quella marina, è la concentrazione di azoto. Vengono ricavati, stechiometricamente, i CF di NO , NH^{4+} e NO^{3-} , quindi l'unità di misura è: moli di N_{eq} .

Human toxicity midpoint, cancer effects and non-cancer effects (HTc e HTnc - Level II/III)

L'indice di tossicità umana riflette il danno potenziale alla salute umana di una sostanza chimica rilasciata nell'ambiente; si basa sia sulla tossicità intrinseca della sostanza sia sulla sua dose potenziale. Quest'ultima è calcolata con un modello generico di esposizione, che descrive la distribuzione di una sostanza chimica in ambiente e tiene conto di una serie di vie di esposizione (inalazione, ingestione e contatto dermico). L'unità di misura è espressa in CTUh (Comparative Toxic Unit for human) che rappresenta l'aumento del numero di casi di malattia nella popolazione umana, per unità di massa di sostanza emessa. Nella fase di LCIA si tiene conto di tutti i rilasci di tutte le sostanze con un potenziale di tossicità dovuto al prodotto valutato durante l'intero ciclo di vita, indipendentemente da dove e quando questa sostanza venga rilasciata.

Ionizing radiation midpoint, human health (IR - Level II)

Questa categoria d'impatto considera l'impatto dovuto all'emissione dei radionuclidi, ovvero dei nuclidi instabili che decadono emettendo energia sotto forma di radiazioni. I fattori di caratterizzazione sono stati elaborati sulla base del modello USEtoxTM, i flussi elementari dei radionuclidi sono espressi in $kBq U^{235}_{eq}$.

Land use (LU - Level III)

Questa categoria d'impatto riflette gli effetti di un uso inopportuno del territorio, che consistono nel deterioramento del suolo (erosione, eventuali rischi di frane), nella lenta distruzione degli ecosistemi e nella perdita di qualità ambientale nel paesaggio.

L'occupazione degli ambienti naturali per l'agricoltura, la silvicoltura, l'espansione delle aree urbane e per gli usi industriali (ad es. l'estrazione mineraria) riducono sempre di più gli ecosistemi naturali. Ciò provoca l'estinzione locale di alcune specie, mentre quelle che sopravvivono si spostano in un altro habitat sub-ottimale. Per questo motivo la categoria "land use" è rappresentativa della biodiversità. I fattori di caratterizzazione per l'uso del suolo sono stati studiati da membri della UNEP/SETAC Life Cycle Initiative e ricavati da un modello proposto da Milà i Canals e coautori (2007). L'unità di misura è espressa in kg di $C_{deficit_{eq}}$.

Ozone depletion midpoint (OD - Level I)

Alcuni composti gassosi persistenti, liberati in atmosfera, possono incrementare il contenuto di cloro e bromo nella stratosfera, i quali, reagendo con l'ozono stratosferico ne causano una riduzione della concentrazione. La conseguenza è un aumento della radiazione solare sulla superficie terrestre, in particolare delle radiazioni UVB che, come è noto, sono dannose per la salute umana. I fattori di caratterizzazione per le sostanze che contribuiscono all'assottigliamento dello strato d'ozono sono determinati dalla World Meteorological Organisation (WMO, 1999) ed espressi in kg di CFC-11 equivalenti.

Particulate matter respiratory inorganics midpoint (PM - Level II/III)

Per PM si intende l'insieme delle sostanze presenti in forma di particelle sospese in aria (fibre, particelle carboniose, metalli, silice, inquinanti liquidi o solidi). I fattori di caratterizzazione per l'intake, il coefficiente di destino (per il livello di midpoint), di effetto e gravità (per il livello di endpoint), sono ricavati da modelli già elaborati (Greco et al., 2007; Humbert, 2010) e dal modello USEtox. L'unità di misura è kg $PM_{2.5}$ equivalenti.

Photochemical ozone formation midpoint (POF - Level II)

Lo smog fotochimico, tipico delle zone urbane e suburbane, è un inquinamento causato da emissioni naturali e antropiche nell'atmosfera e dalla loro reazione in presenza di luce solare. Il principale responsabile di tale forma di inquinamento è l'ozono troposferico, e la sua combinazione con i composti organici volatili (VOCs) e con l'ossido di azoto.

L'ozono è un gas tossico, in quanto può causare disturbi respiratori nelle persone e negli altri mammiferi, oltre a ridurre i tassi di produzione primaria di piante acquatiche e terrestri. L'ozono agisce attraverso la formazione di radicali liberi, che sono implicati nella carcinogenesi e nella distruzione delle membrane cellulari. È tuttavia un gas essenziale alla vita sulla Terra per via della sua capacità di assorbire la luce ultravioletta; lo strato di ozono presente nella stratosfera protegge la Terra dall'azione nociva dei raggi ultravioletti provenienti dal sole. L'unità di misura per questa categoria d'impatto è kg di NMVOC (composti organici volatili non metanici).

Resource depletion water midpoint (RDw - Level II)

Tale categoria d'impatto riflette la scarsità d'acqua, di una determinata qualità, in una specifica regione, e l'accessibilità tecnologica ed economica alla risorsa idrica. Per valutare l'esaurimento della risorsa idrica, i CF sono stati elaborati sulla base dell'Ecological Scarcity Method e calcolati, a livello di midpoint, da EC-JRC. Come riferimento per calcolare l'entità dell'esaurimento è stato stimato un consumo medio europeo, espresso in m^3_{eq} .

Resource depletion mineral, fossils and renewables midpoint (RDm - Level II)

Per quanto riguarda l'esaurimento delle risorse minerali, fossili e rinnovabili, a livello di midpoint, i CF sono espressi come Abiotic Depletion Potential (ADP), ovvero "potenziale di esaurimento abiotico", e quantificati in kg di antimonio equivalente per kg di estrazione ($kg Sb_{eq}$) (van Oers et al, 2002).

Oltre che per le 16 categorie di impatto raccomandate dal metodo ILCD/PEF v1.09 appena descritte, sono stati valutati gli impatti della richiesta energetica del processo utilizzando la categoria "Primary energy demand from renewable and non renewable resources" (ED, R+NR), la cui unità di misura è espressa in MJ.

La fase di valutazione di impatto è caratterizzata da due sottofasi facoltative, ossia la normalizzazione e la ponderazione. Nel presente studio quest'ultime non sono state attuate per non perdere informazioni e avere una visione più completa su un più ampio aspetto di categorie d'impatto. Inoltre, non sono state applicate in quanto i metodi di

pesatura e aggregazione introducono incertezza e soggettività e ancora oggi non è stato raggiunto un buon grado di standardizzazione.

2.4 Il software GaBi

Per questo lavoro di tesi è stato utilizzato il software GaBi 8.1 (www.gabi-software.com), un programma di modellizzazione degli studi LCA sviluppato dalla thinkstep (www.thinkstep.com), che contiene un'ampia banca dati di processi e flussi appartenenti a vari settori industriali e civili; i dati contenuti in questi processi riguardano gli input e gli output, sia voluti che non. Esso fornisce la possibilità di gestire correttamente i dati raccolti ai fini del calcolo dei risultati dell'analisi del ciclo di vita. Grazie al programma è possibile costruire un modello tramite la creazione di piani che contengono internamente processi e flussi. I piani possono essere di diverso livello, ovvero possono essere creati dei piani contenenti uno o più sotto-piani, il tutto per facilitare l'organizzazione e la rappresentazione grafica, e per semplificare anche la comprensione del modello. I processi, in genere, sono collegati tra loro da flussi intermedi, in input e output, i quali sono l'espressione numerica delle elaborazioni fatte in sede di LCI.

Altro elemento fondamentale dei software di modellizzazione degli studi LCA è rappresentato dalle banche dati. Esse costituiscono un importante strumento di supporto alla costruzione del modello, poiché contengono dei dati già elaborati da esperti. Per una corretta assegnazione degli impatti, ogni processo deve contenere tutti i consumi specifici relativi all'unità di riferimento; poiché spesso risulta molto complicato reperire tutte le informazioni necessarie in maniera autonoma, è molto ricorrente l'uso di processi già esistenti nel database al fine di ottenere uno studio più preciso e dettagliato.

Oltre ai databases di GaBi, Ecoinvent (www.ecoinvent.org) è un ulteriore database diffuso ed affermato a livello mondiale che offre dati documentati per migliaia di processi, e che garantisce la valutazione degli impatti ambientali dei prodotti con trasparenza e consistenza.

3 Risultati e discussione

Nel seguente capitolo sono riportati l'analisi d'inventario, i risultati della valutazione degli impatti (LCIA), ottenuti mediante il software GaBi, per i diversi scenari considerati, ed una discussione dei risultati stessi.

3.1 Analisi d'inventario (LCI)

In questo paragrafo sono mostrati i principali input ed output ottenuti dalla fase di analisi d'inventario per il modello di produzione dei PHA da colture miste, suddiviso in 3 sottofasi, relative ai differenti step della produzione (produzione di VFA, produzione della biomassa arricchita in PHA, ed estrazione dei PHA dalla biomassa con DMC). Ciascuno step è a sua volta caratterizzato da diversi processi.

Come già evidenziato nel capitolo precedente, il modello si basa sia su dati primari ricavati in laboratorio, sia su dati secondari provenienti da banche dati e calcoli ingegneristici; per portare i dati raccolti a scala di laboratorio a livello industriale sono state effettuate stime ed assunzioni, che vengono descritte nel paragrafo successivo inerente la modellazione. L'intero processo è stato modellato per una portata di 5000 kg/h di feedstock (vinaccia o fango) in ingresso.

I dati relativi alla fase di estrazione sono stati tratti da un'altra tesi di laurea e per tale motivo non si è ritenuto di inserirli nel paragrafo su LCI in quanto non parte di questo lavoro.

In Tabella 5 sono riportati i principali flussi di input ed output relativi al processo di produzione dei PHA da fanghi e da vinacce esauste, e coerenti con il flusso di 5 t di feedstock in input al processo.

Tabella 5 – flussi di input e output

Vfa production	Anaerobic acidogenic fermentation			
	Input			
	Flussi	Unità di misura	scenario "fanghi"	scenario "vinaccia"

				<i>esausta</i>
	Electricity	MJ	219	242
	Feedstock	kg	5000	5000
	Inoculum	kg	10977	21955
	Thermal Energy	MJ	755	755
	Water	kg	88990	151704
	Output			
	<i>Flussi</i>	<i>Unità di misura</i>	<i>scenario "fanghi"</i>	<i>scenario "vinaccia esausta"</i>
	Biogas	kg	0	0
	Final solution	kg	104967	177659
	Centrifuge sludge			
	Input			
	<i>Flussi</i>	<i>Unità di misura</i>	<i>scenario "fanghi"</i>	<i>scenario "vinaccia esausta"</i>
	Electricity	MJ	1209	2047
	Final solution	kg	104967	177659
	Output			
	<i>Flussi</i>	<i>Unità di misura</i>	<i>scenario "fanghi"</i>	<i>scenario "vinaccia esausta"</i>
	Biological sludge	kg	2259	4355
	Inoculum	kg	10977	21955
	VFA solution	kg	91731	151349
Biomass production	VFA Split			
	Input			
	<i>Flussi</i>	<i>Unità di misura</i>	<i>scenario "fanghi"</i>	<i>scenario "vinaccia esausta"</i>
	Electricity	MJ	35	59
	VFA solution	kg	91731	1151350
	Output			
	<i>Flussi</i>	<i>Unità di misura</i>	<i>scenario "fanghi"</i>	<i>scenario "vinaccia esausta"</i>
	VFA solution to AR	kg	45866	75675
	VFA solution to SBR	kg	45866	75675
	SBR reactor			
	Input			
	<i>Flussi</i>	<i>Unità di misura</i>	<i>scenario "fanghi"</i>	<i>scenario "vinaccia esausta"</i>
Electricity	MJ	672	1115	

Nutrients	kg	15	26
Thermal Energy	MJ	1940	3201
VFA solution to SBR	kg	45866	75675
Output			
<i>Flussi</i>	<i>Unità di misura</i>	<i>scenario "fanghi"</i>	<i>scenario "vinaccia esausta"</i>
Biomass solution to AR	kg	45756	75488
Accumulation reactor			
Input			
<i>Flussi</i>	<i>Unità di misura</i>	<i>scenario "fanghi"</i>	<i>scenario "vinaccia esausta"</i>
Electricity	kg	1006	1667
Biomass solution to AR	kg	45756	75488
Thermal Energy	MJ	715	1179
VFA solution to AR	kg	45866	75675
Output			
<i>Flussi</i>	<i>Unità di misura</i>	<i>scenario "fanghi"</i>	<i>scenario "vinaccia esausta"</i>
PHA enriched biomass solution	kg	91524	150999
Biomass filtration			
Input			
<i>Flussi</i>	<i>Unità di misura</i>	<i>scenario "fanghi"</i>	<i>scenario "vinaccia esausta"</i>
Electricity	MJ	63	104
PHA enriched biomass solution	kg	91524	150999
Output			
<i>Flussi</i>	<i>Unità di misura</i>	<i>scenario "fanghi"</i>	<i>scenario "vinaccia esausta"</i>
PHA enriched biomass (slurry)	kg	680	1134
Waste water	kg	90844	149865
Spray dryer			
Input			
<i>Flussi</i>	<i>Unità di misura</i>	<i>scenario "fanghi"</i>	<i>scenario "vinaccia esausta"</i>
Electricity	MJ	72	120
PHA enriched biomass (slurry)	kg	680	1134
Thermal Energy	MJ	2344	3910
Output			
<i>Flussi</i>	<i>Unità di misura</i>	<i>scenario "fanghi"</i>	<i>scenario</i>

				"vinaccia esausta"
	PHA enriched biomass (dried)	kg	157	263
	Waste water	kg	522	871

3.2 Modellazione

Il modello realizzato tramite GaBi è organizzato in vari livelli. Il piano principale, chiamato "PHA from wine industry" (Figura 13) contiene una serie di piani secondari e processi (Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.), alcuni già presenti all'interno del database, altri appositamente creati, nei quali è stato possibile implementare tutti i dati raccolti nella fase d'inventario.

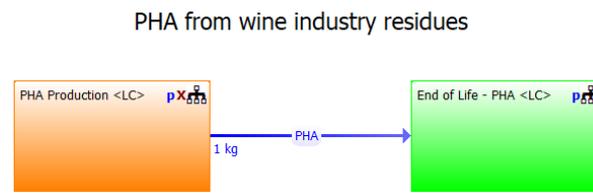


Figura 13 - Piano "PHA from wine industry residues"

3.2.1 PHA Production

Nel piano mostrato in Figura 14 sono presenti tre sottopiani, ognuno di essi fa riferimento ad una fase del processo di produzione dei PHA.

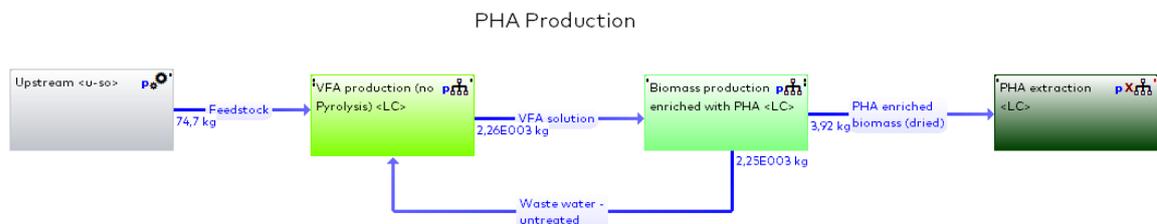


Figura 14 - Piano principale per il modello di produzione di PHA

3.2.1.1 VFA production

Come descritto nel paragrafo 1.4, la biomassa in ingresso nel sistema (Figura 15) è costituita alternativamente da fanghi o da vinacce esauste provenienti dall'impianto di "Caviro Distillerie".

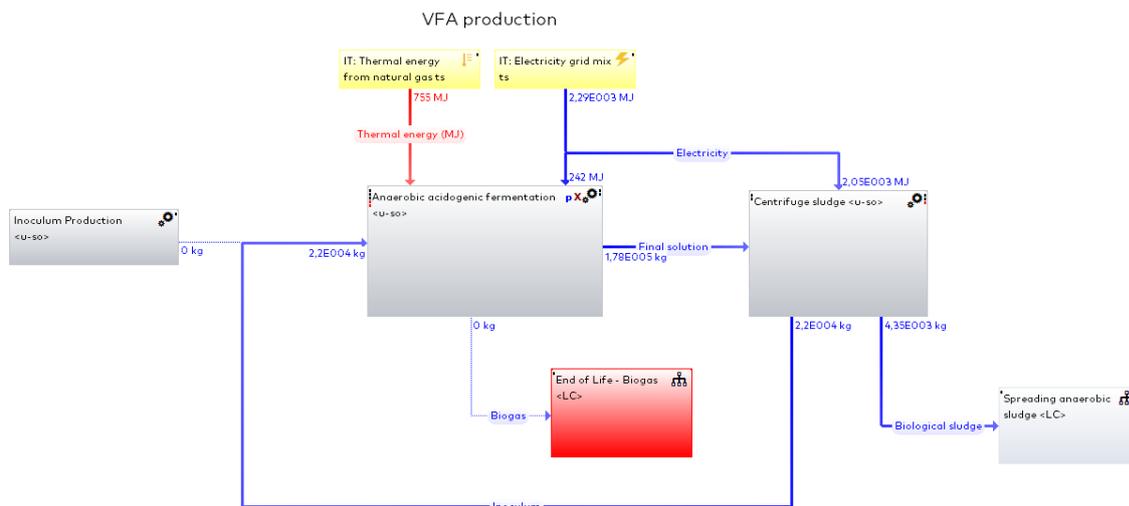


Figura 15 - sub-piano "VFA production" del piano di produzione di PHA

3.2.1.1.1 Inoculum production

Prima di essere immessa nel fermentatore, la biomassa microbica viene sterilizzata in autoclave ad una temperatura di 120°C ed 1 bar di pressione per circa 60 minuti. Tale pretrattamento viene effettuato al fine di eliminare i batteri metanogeni ma preservando quelli sporigeni, in modo da minimizzare, se non evitare completamente, la produzione di biogas e massimizzare, per contro, la resa della produzione di VFA.

3.2.1.1.2 Anaerobic acidogenic fermentation

In seguito, la biomassa, sia quella microbica sia il feedstock, viene trasferita ad un digestore anaerobico. L'energia richiesta da questo processo è data dall'energia termica necessaria per riscaldare i flussi di ingresso e mantenere il digestore a circa 40°C, e dall'energia elettrica necessaria per il pompaggio dei flussi di entrata/uscita e per la miscelazione del volume del digestore. Il calore necessario per mantenere stabile la temperatura interna del volume del digestore è calcolato in base al coefficiente di trasferimento termico e alla superficie esposta del digestore dopo il dimensionamento del

volume complessivo in sei digestori anaerobici. In particolare, i coefficienti di trasferimento termico adottati sono stati 0,7, 0,9, 1,7 W/(m² °C⁻¹) rispettivamente per pareti laterali in calcestruzzo, tetto e pavimento. Per quanto riguarda il fabbisogno di energia elettrica, le giranti, ovvero gli organi meccanici deputati al rimescolamento, richiedono 40 kJ per m³ di volume liquido (Metcalf & Eddy, 2006; Righi et al., 2016) e le pompe di aspirazione hanno un consumo di 330 J per kg di liquido pompato (Righi et al., 2016).

3.2.1.1.3 Centrifuged sludge

La centrifuga ha il compito di separare il fango (ovvero i residui solidi della digestione) dalla soluzione contenente i VFA. I primi vanno a spandimento agronomico, mentre la seconda viene inviata ai reattori aerobici dove si coltiva la biomassa microbica in grado di accumulare PHA.

3.2.1.1.4 Spreading anaerobic sludge

Il fango derivante dalla digestione anaerobica, considerato rifiuto speciale non pericoloso, è destinato al recupero mediante spandimento sul suolo a beneficio dell'agricoltura (Figura 16), come effettivamente avviene per i fanghi prodotti dagli impianti di digestione di Caviro Distillerie. Il piano di spandimento agronomico dei fanghi è costruito in modo da ottenere dei crediti, ovvero degli impatti evitati, per l'evitata produzione di fertilizzanti di sintesi che i fanghi vanno a sostituire (Vázquez-Rowe et al., 2015).

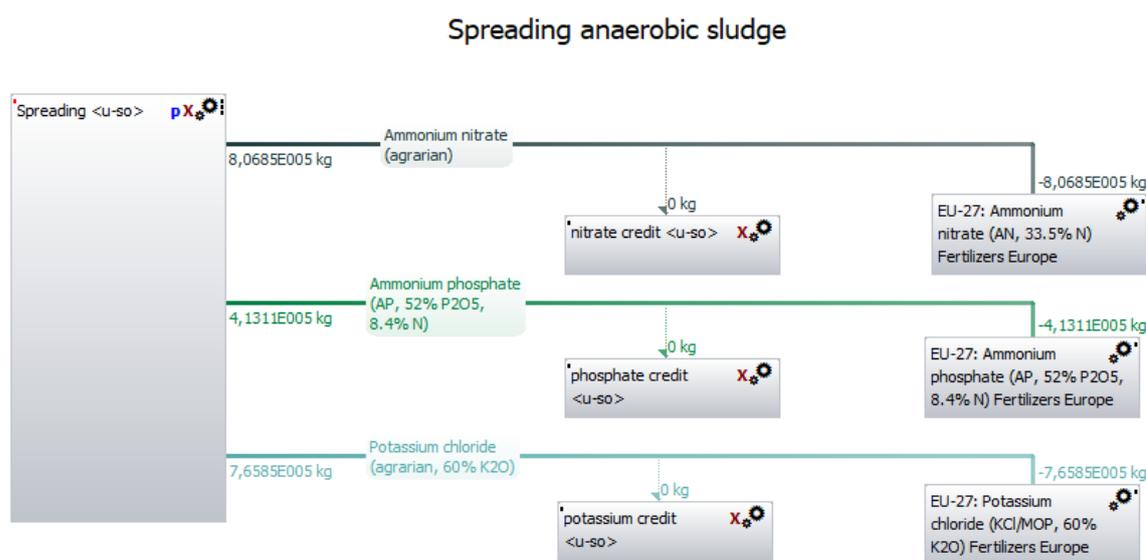


Figura 16 - piano spandimento agronomico fanghi

3.2.1.2 Biomass production

L'accumulo di PHA fino al 44% in peso della biomassa microbica è ottenuto accoppiando un reattore batch sequenziale (SBR, Sequencing Batch Reactor), in cui si ha l'accrescimento della biomassa microbica, e un reattore di accumulo (AR, Accumulation Reactor) in cui i batteri convertono i VFA in PHA. Sia in SBR che in AR è necessaria insufflazione d'aria e miscelazione del liquido. L'alimentazione di VFA ai reattori aerobici e il trasferimento della biomassa microbica sono effettuati mediante pompe. Una prima fase di disidratazione per concentrare la biomassa è effettuata mediante filtrazione, mentre un'ulteriore fase è modellata utilizzando uno spray dryer in modo da aumentare la percentuale di sostanza secca prima dell'estrazione dei PHA.

In Figura 17 è rappresentato il sotto-piano Biomass Production:

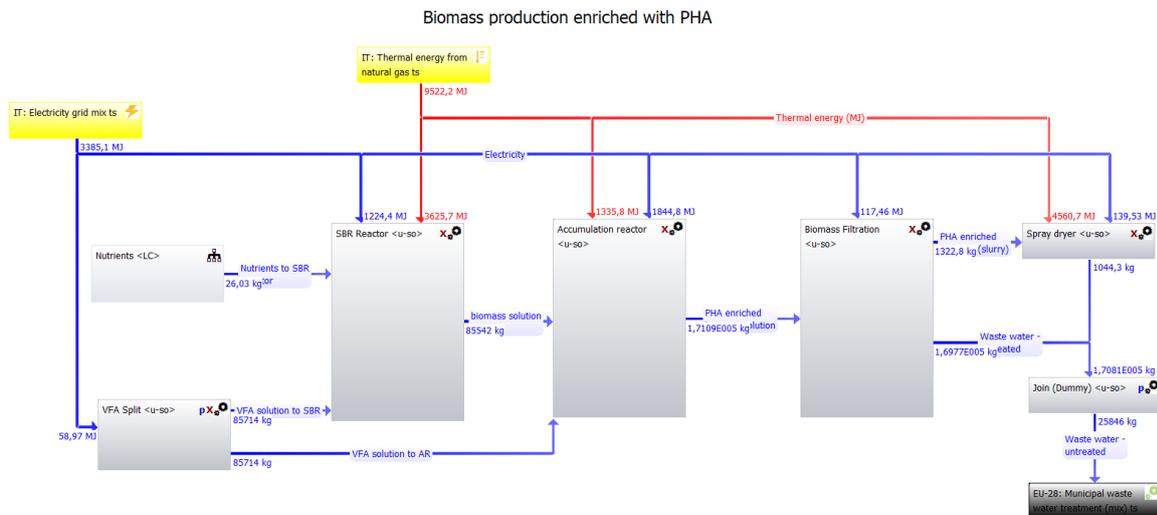


Figura 17 - sotto-piano "Biomass production" del piano di produzione di PHA

3.2.1.2.1 Nutrients

La coltura microbica mista è stata alimentata con una soluzione sintetica, contenente un terreno minerale la cui composizione è riportata in Tabella 6, ed utilizzando i VFA come fonte di carbonio.

Tabella 6 - Lista nutrienti fermentatore

		Unità di misura	Fanghi	Vinaccia
Magnesium sulphate Heptahydrate	MgSO ₄ x 7 H ₂ O	kg	0,4	0,7
Ammonium chloride	NH ₄ Cl	kg	4,5	7,6
EDTA	EDTA	kg	4,1	6,9
Dipotassium phosphate	K ₂ HPO ₄	kg	0,8	1,4
Monotassium phosphate	KH ₂ PO ₄	kg	1,8	3,1
Calcium chloride dihydrate	CaCl ₂ x 2H ₂ O	kg	3,7	6,2
Thiourea	CH ₄ N ₂ S	kg	0,1	0,2

3.2.1.2.2 SBR reactor e Accumulation reactor

Nel primo reattore aerobico batch (SBR) si produce biomassa microbica. La biomassa viene successivamente trasferita in un altro reattore aerobico funzionante in modalità batch (reattore di accumulazione, AR) dove i microbi convertono i VFA in PHA, che viene accumulato nel mezzo intracellulare fino al 44% in peso. L'insuflazione d'aria e la miscelazione del liquido sono necessarie in entrambi i reattori. Nel modello si fornisce l'ossigeno necessario per la crescita della biomassa microbica ipotizzando un assorbimento stechiometrico da parte dei microrganismi, quindi questo rappresenta la quantità minima richiesta e potrebbe sottovalutare il flusso effettivo di aria necessaria. Data tale ipotesi, la richiesta elettrica per le soffianti d'aria è di circa 1 MJ per kg di VFA forniti, considerando un trasferimento di ossigeno pari a 2,5 kg per kWh di energia elettrica per la soffiante, come nel trattamento aerobico a fanghi attivi (De Feo et al., 2013; Righi et al., 2016).

La potenza adottata per la miscelazione all'interno del bioreattore è ipotizzata pari a 360 kJ per m³ di liquido per un miscelatore a quattro pale (Platas Barradas et al., 2011).

L'alimentazione dei VFA ai reattori SBR e AR e il trasferimento della biomassa microbica dal reattore SBR al reattore AR avviene mediante pompe che richiedono 330 J per kg di liquido pompato (Righi et al., 2016).

Il fabbisogno di calore per i reattori SBR e AR comprende sia quello necessario per il riscaldamento del flusso di aspirazione, sia il calore per mantenere la temperatura dei reattori a 23°C tutto l'anno. La temperatura ambientale media annua è stata considerata di 15°C. Il coefficiente di trasferimento del calore è $0,35 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$ per un serbatoio isolato in acciaio inox (Righi et al., 2016).

3.2.1.2.3 Biomass filtration

Una prima fase di disidratazione della biomassa microbica arricchita di PHA in uscita dal reattore di accumulazione viene effettuata per filtrazione, al fine di raggiungere un contenuto di sostanza secca del 20%. La potenza della pompa che si presume di utilizzare è di 688 kJ per m^3 di liquido (Righi et al., 2016).

3.2.1.2.4 Spray dryer

Un'ulteriore fase di disidratazione è necessaria per portare il DM al 95% prima dell'estrazione dei PHA. Lo spray dryer è modellato considerando l'aria a 90 °C come mezzo di essiccazione, e con l'aria in uscita a 60 °C e il 70% di umidità relativa.

Cautelativamente, l'efficienza termica globale dello spray dryer funzionante in equicorrente è assunta al 50%. Il consumo di energia elettrica è dovuto ad una pompa da 100 bar e a soffianti ad aria (De Feo et al., 2013; Righi et al., 2016). Il fabbisogno energetico specifico per kg di ingresso al 20% DM è di 3,4 MJ di calore, 11,5 kJ di elettricità per le pompe, 92,6 kJ di elettricità per le soffianti (Righi et al., 2016).

Gran parte dell'acqua in uscita dalla filtrazione della biomassa e dallo spray dryer viene rimessa in circolo e riutilizzata dal fermentatore nel piano VFA production; l'acqua in eccesso invece va al trattamento delle acque reflue urbane.

3.2.1.3 PHA Extraction

Il modello (Figura 18) è progettato per l'estrazione di poliidrossibutirrato (PHB) da un consorzio microbico misto con un contenuto di polimero del 44% in peso. Il metodo si basa sulla solubilizzazione dei PHA con dimetilcarbonato (DMC). Il DMC è un composto che trova largo impiego come solvente grazie alla sua bassa tossicità ed al basso impatto ambientale. Il procedimento può essere applicato direttamente su fanghi microbici concentrati o su biomasse secche, consentendo un elevatissimo recupero di polimero

(>92%) e un'eccellente purezza (>95%) (Righi et al., 2017). L'estrazione dalla biomassa essiccata richiede un rapporto in peso su volume tra biomassa e solvente del 2,5%. La biomassa e il solvente sono centrifugati e mantenuti a 90°C per 4 ore. Successivamente, la biomassa residua viene centrifugata e il polimero viene recuperato dopo la filtrazione e l'evaporazione del solvente. Il processo di estrazione consta di una serie di attrezzature: 1) centrifughe; 2) reattori a batch; 3) essiccatori ad aria (Samorì et al., 2015).

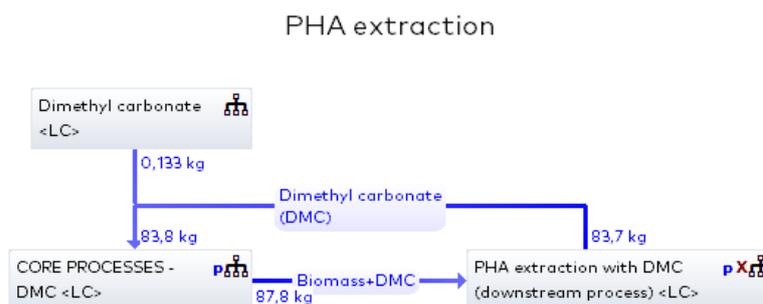


Figura 18 - sotto-piano "PHA extraction"

3.2.2 End of Life

In Italia la raccolta differenziata domestica è estesa a tutti gli imballaggi in plastica, quindi qualsiasi imballaggio, indipendentemente dal polimero o combinazione di polimeri con i quali è realizzato, può essere conferito nella raccolta differenziata, che viene gestita in autonomia dai Comuni.

COREPLA ritira la raccolta differenziata dai Comuni convenzionati (la quasi totalità dei Comuni italiani) e riconosce in cambio un corrispettivo che copre i maggiori costi che il Comune ha sostenuto per effettuare la raccolta. In pratica quasi tutti i cittadini italiani hanno accesso al servizio di raccolta differenziata. Successivamente si fa carico delle operazioni di selezione che permettono di separare gli imballaggi da avviare a riciclo, creando una serie di flussi specifici per polimero e tipologia di imballaggio, che vengono ceduti alle aziende riciclatrici. Il flusso residuo, costituito dai materiali estranei e dalla frazione di imballaggi non selezionabili con tecnologie automatiche o per i quali non esiste una filiera di riciclo industriale, viene destinato al recupero energetico. Stando all'ultimo rapporto di gestione del COREPLA risulta che ben l'85% della plastica

immessa al consumo venga riciclata o recuperata e il restante 15% venga smaltito in discarica (Corepla, 2016).

Gli imballaggi in plastiche biodegradabili/compostabili possono essere conferiti nella raccolta differenziata della plastica o, laddove questa è stata attivata e sempre secondo le istruzioni del singolo Comune, insieme alla raccolta della FORSU. Ad oggi non esiste una filiera di raccolta differenziata dedicata al PHA, nè esistono impianti di riciclo industriali specifici in grado di gestire imballaggi in questo materiale: l'attuale destino è perciò la raccolta differenziata insieme alle altre plastiche o la raccolta differenziata insieme alla FORSU.

Sempre secondo COREPLA, per un imballaggio in plastica biodegradabile e compostabile destinato al circuito domestico che non sia uno shopper lo scenario più probabile al momento è il recupero energetico. Per tale motivo, la fase di fine vita del polimero (Figura 19) è modellata nello stesso modo per tutte le materie plastiche analizzate.

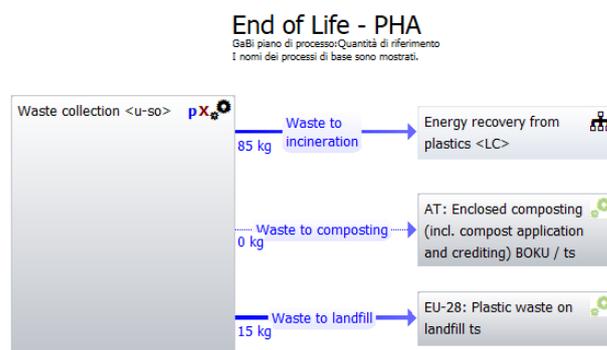


Figura 19 - Piano di fine vita

3.2.3 Descrizione degli scenari alternativi

Come già accennato in precedenza, al fine di effettuare un'analisi LCA di tipo comparativo e per poter meglio comprendere i vantaggi e gli svantaggi ambientali, il processo di produzione di PHA, è stato confrontato con scenari alternativi: sono il modello per la produzione di PP, Bio-PP e PLA. Questi ultimi si basano su dati

provenienti da dataset contenuti nel database GaBi Professional e nell'estensione dedicata alle bioplastiche.

- Scenario produzione PP

Nella produzione delle poliolefine, polimeri, tra i più diffusi il PP, il PE ed il PIB, vengono impiegate tre tecniche principali: la tecnologia ad alta pressione, i processi di soluzione o di sospensione e la polimerizzazione in fase gassosa (Figura 20 e Figura 21).

Tecnologia ad alta pressione: quando il monomero viene tenuto ad alte pressioni e temperature al di sopra del punto di fusione del polimero, la miscela monomero/polimero può agire come mezzo di polimerizzazione. Iniziatori e catalizzatori possono essere aggiunti a questo supporto. Questa tecnologia viene utilizzata solo per il LDPE e impiega pressioni fino a 300 MPa e temperature fino a 300°C.

Processi di soluzione o di sospensione: molti idrocarburi saturi a basso peso molecolare dissolvono le poliolefine. Se la temperatura è superiore al punto di fusione del polimero e la concentrazione del polimero è bassa, il polimero rimarrà come una soluzione vera e propria. Tuttavia, a temperature più basse e concentrazioni più elevate, il polimero forma una sospensione o una fanghiglia in sospensione. Utilizzare soluzioni o sospensioni come mezzo di polimerizzazione richiede temperature relativamente basse (70-110°C) e pressioni relativamente basse (1-5 MPa).

Polimerizzazione a fase gassosa: un reattore a fase gassosa è essenzialmente un letto fluido di particelle di polimero secco che viene mantenuto agitando o facendo passare gas ad alta velocità attraverso di esso. Le pressioni sono di solito relativamente basse a circa 2MPa e le temperature sono solitamente comprese tra 70 e 110°C. Una varietà di configurazioni diverse sono utilizzate principalmente per ottenere una dimensione e una forma delle particelle accettabili nel prodotto finale. La polimerizzazione in fase gassosa è utilizzata per HDPE, PP e LDPE.

Il sistema di base è così strutturato:

- Elettricità: l'elettricità utilizzata è modellata in base alla situazione specifica del singolo paese. La modellazione del sistema di produzione di energia elettrica comprende la produzione e la fornitura di combustibili primari, il generatore di vapore, il generatore di energia elettrica e la distribuzione. Si considera che l'elettricità derivi dalla fornitura pubblica di energia elettrica e dalla generazione

da impianti elettrici in loco. I materiali in input utilizzati per la produzione di elettricità sono combustibili fossili, come carbone, petrolio e gas.

- Vapore/energia termica: anche questo processo è modellato in base alla situazione specifica del paese. Si considera come un sottoprodotto della fornitura pubblica di energia elettrica, oppure che venga dalla produzione di vapore in impianti in loco. I materiali in input utilizzati per produrre vapore sono combustibili fossili, come carbone, petrolio e gas. Un'altra fonte di vapore sono gli impianti di incenerimento dei rifiuti.
- Trasporti: sono inclusi tutti i processi di trasporto utilizzati. Sono inclusi i trasporti d'oltremare da e verso i principali porti e tutti i trasporti di gasdotti e/o petroliere per le importazioni di petrolio grezzo.
- Vettori energetici: il petrolio grezzo è modellato in base alla produzione e alla fornitura di petrolio grezzo all'Europa occidentale. L'approvvigionamento di petrolio grezzo è considerato a scala nazionale. La lavorazione del petrolio è considerata standard a livello mondiale, con un'efficienza energetica complessiva dell'ordine del 90%. Per il fabbisogno energetico del processo sono stati utilizzati dati dell'IEA sulla produzione petrolifera mondiale e dati frutto di elaborazione. La modellazione riguarda l'estrazione, il trasporto e la consegna, comprese le emissioni prodotte nel sito di estrazione e le perdite riportate durante la successiva distribuzione del petrolio. Il trasporto per la produzione interna di petrolio grezzo si basa sulle caratteristiche della produzione del Mare del Nord, che rappresenta il 98% della produzione interna. Per quanto riguarda il Mare del Nord, circa il 75% del petrolio è consegnato mediante oleodotto, mentre il restante 25% è consegnato tramite petroliera. La modellizzazione del carbone copre la produzione, il trasporto e la consegna [16].

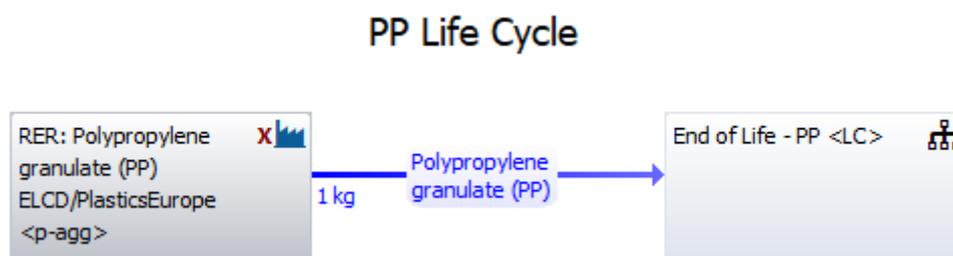


Figura 20 - ciclo di vita PP

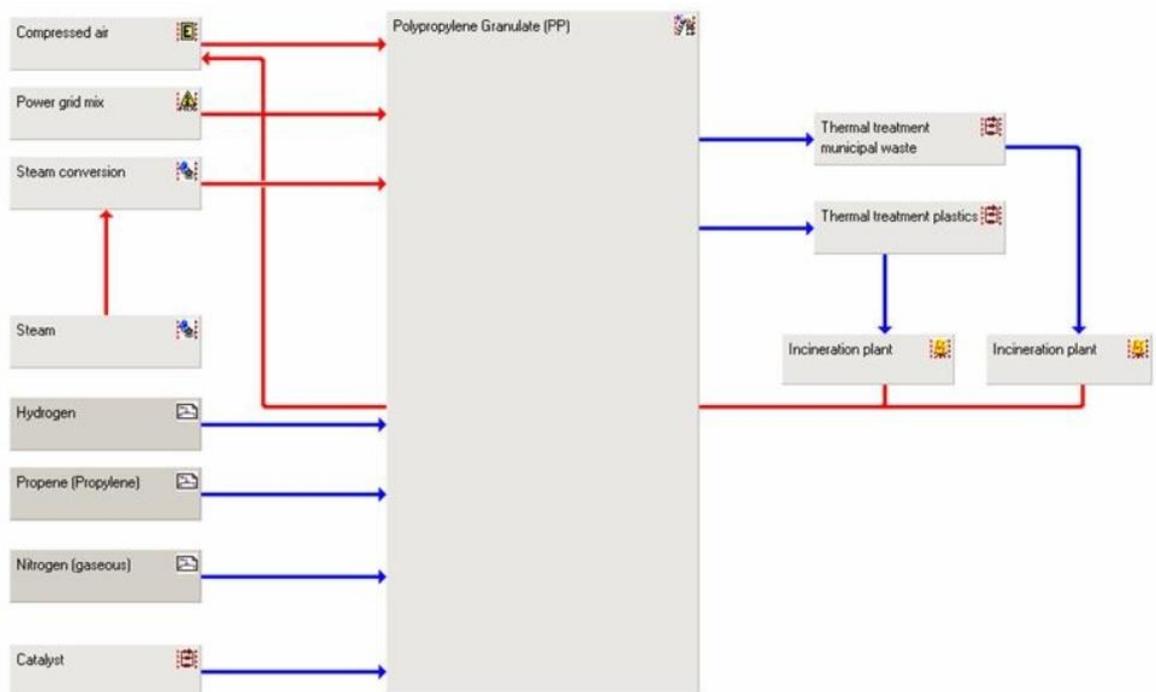


Figura 21 - modello del piano di produzione del PP (presente nel dataset GaBi)

Per il fine vita, secondo il rapporto del COREPLA (2016), il 43% della plastica immessa al consumo va a recupero energetico, il 42% viene riciclata o recuperata e il restante 15% viene smaltito in discarica (Figura 22).

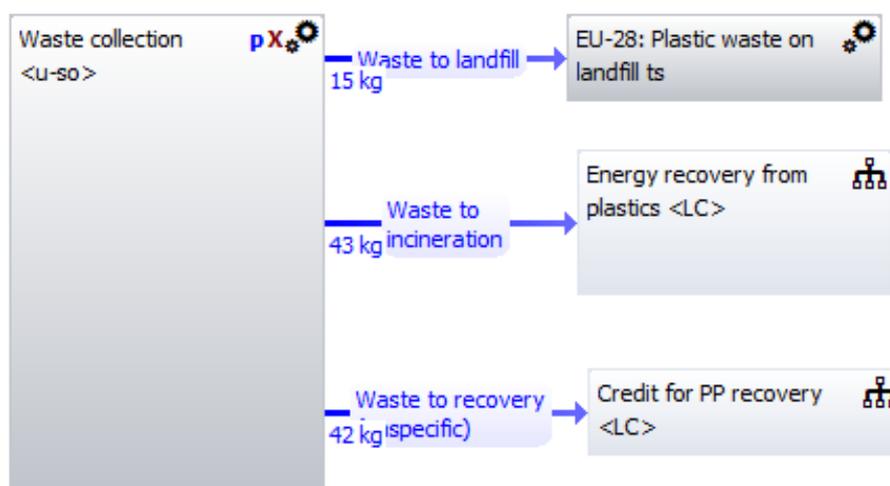


Figura 22 - fine vita PP

- Scenario produzione bio-PP

La produzione di bio-PP, nel dataset di GaBi, comprende la fermentazione del mais per ottenere bioetanolo, seguita dalla fase di disidratazione per produrre bioetilene (Figura 23 e Figura 24). Il bioetilene è il materiale di partenza per la fase di dimerizzazione in cui una porzione del bioetilene è convertito in butene, seguita da reazione con il bioetilene rimanente nella fase di metatesi (scambio di due o più ioni fra elementi e gruppi aventi la stessa valenza) per ottenere biopropilene. Infine, il bio-PP viene prodotto attraverso la polimerizzazione standard della fase gassosa.

Disidratazione: la reazione di disidratazione viene effettuata ad alte temperature (250-400 °C).

Dimerizzazione: la reazione descrive la formazione di un unico dimero da due monomeri ed è definita come una forma speciale di polimerizzazione. La dimerizzazione dell'etilene avviene solitamente a temperature moderate (50-60 °C) in fase liquida. L'etilene e il catalizzatore omogeneo sono alimentati in un reattore, l'etilene viene poi dimerizzato a butene-1 (alchene, isomero del butene). Per la rimozione del catalizzatore, il liquido prelevato dal reattore viene vaporizzato, seguito da una fase di distillazione e separazione dell'etilene non convertito in una prima torre di distillazione (colonna di riciclo) e del butene-1 desiderato in una seconda colonna (butene-1). L'etilene non convertito viene riciclato nel reattore. L'uso del catalizzatore non è considerato nel dataset.

Metatesi e isomerizzazione: il processo OCT (Olefin Conversion Technology) combina le due principali reazioni di isomerizzazione e metatesi. L'isomerizzazione (spostamento dei doppi legami) da butene-1 a butene-2 avvia la reazione di metatesi tra butene-2 ed etilene per formare il prodotto desiderato, il propilene. Il prodotto del propilene, proveniente dal reattore, viene raffreddato e frazionato nella colonna di etilene (l'etilene non convertito viene rimosso e riciclato al reattore di metatesi), seguito dall'alimentazione della colonna di propilene per rimuovere il butene non convertito per il riciclaggio. La quantità di etilene e butene riciclato vengono spurgati per rimuovere piccole quantità di olefine e impurezze più elevate.

Polimerizzazione: il polipropilene viene prodotto attraverso il processo in fase gassosa. Qui una combinazione 50:50 in peso viene divisa tra due processi, il processo di fase gassosa in un reattore a letto fluido e il processo di fase gassosa in un reattore verticale.

Per il modello si è assunto che il propilene fossile sia sostituito 1:1 da bio-PP.

Il sistema di base è il seguente:

- **Elettricità:** l'elettricità è modellata in base alle situazioni specifiche dei singoli paesi. La modellizzazione specifica per paese si realizza su più livelli. 1) le singole centrali elettriche specifiche per vettore energetico e gli impianti per le fonti energetiche rinnovabili sono modellati in base all'attuale mix di reti elettriche nazionali. La modellazione del mix dei consumi elettrici comprende le perdite di trasmissione/distribuzione e l'uso proprio da parte dei produttori di energia (consumo proprio delle centrali elettriche e "altri" consumi propri) nonché l'elettricità importata; 2) per modellare si considerano le norme nazionali in materia di emissioni e di efficienza delle centrali elettriche, così come la quota di centrali elettriche e centrali termoelettriche a ciclo combinato (CHP); 3) si tiene conto della fornitura specifica per ogni paese dei vettori energetici (quota delle importazioni e/o della fornitura nazionale), comprese le proprietà specifiche per paese del vettore energetico; 4) i processi di prospezione, estrazione/produzione, trasformazione e trasporto delle catene di approvvigionamento del vettore energetico sono modellati in base alla situazione specifica di ciascun paese produttore di energia elettrica.
- **Vapore/Energia termica:** l'energia termica e la fornitura di vapore sono modellate in base alla situazione specifica del singolo paese per quanto riguarda gli standard di emissione e considerati i vettori energetici. L'energia termica e il vapore di processo sono prodotti in impianti di riscaldamento. L'energia termica e il vapore sono prodotti in impianti di riscaldamento. L'efficienza per la produzione di energia termica è per definizione del 100% in relazione al corrispondente input di vettore energetico. Per il vapore l'efficienza può variare dall'85%, al 90%, fino al 95%. I vettori energetici utilizzati per la produzione di energia termica e vapore sono modellati in base alla specifica situazione di importazione, come per l'elettricità.
- **Trasporti:** Sono inclusi tutti i processi di trasporto rilevanti e noti. Sono presi in considerazione i trasporti marittimi oceanici e fluviali, così come i trasporti su rotaia, camion e condotte di merci alla rinfusa.
- **Vettori energetici:** i vettori energetici sono modellati in base alla situazione specifica dell'approvvigionamento, come per l'elettricità.

- Prodotti di raffineria: il gasolio, la benzina, i gas tecnici, gli oli combustibili, i lubrificanti e i residui come il bitume sono modellati con un modello di raffineria parametrizzato specifico per paese. Il modello di raffineria rappresenta l'attuale standard nazionale nelle tecniche di raffinazione (ad es. livello delle emissioni, consumo interno di energia, ecc.) e lo spettro di produzione dei singoli prodotti specifici per paese, che può essere molto diverso da un paese all'altro. L'approvvigionamento di petrolio grezzo è modellato, ancora una volta, in base alla situazione specifica del paese con le rispettive proprietà delle risorse [16].

Bio-PP Life Cycle

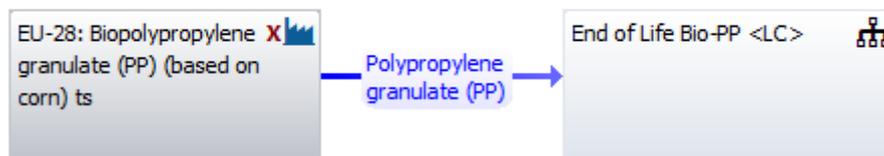


Figura 23 - ciclo di vita Bio-PP

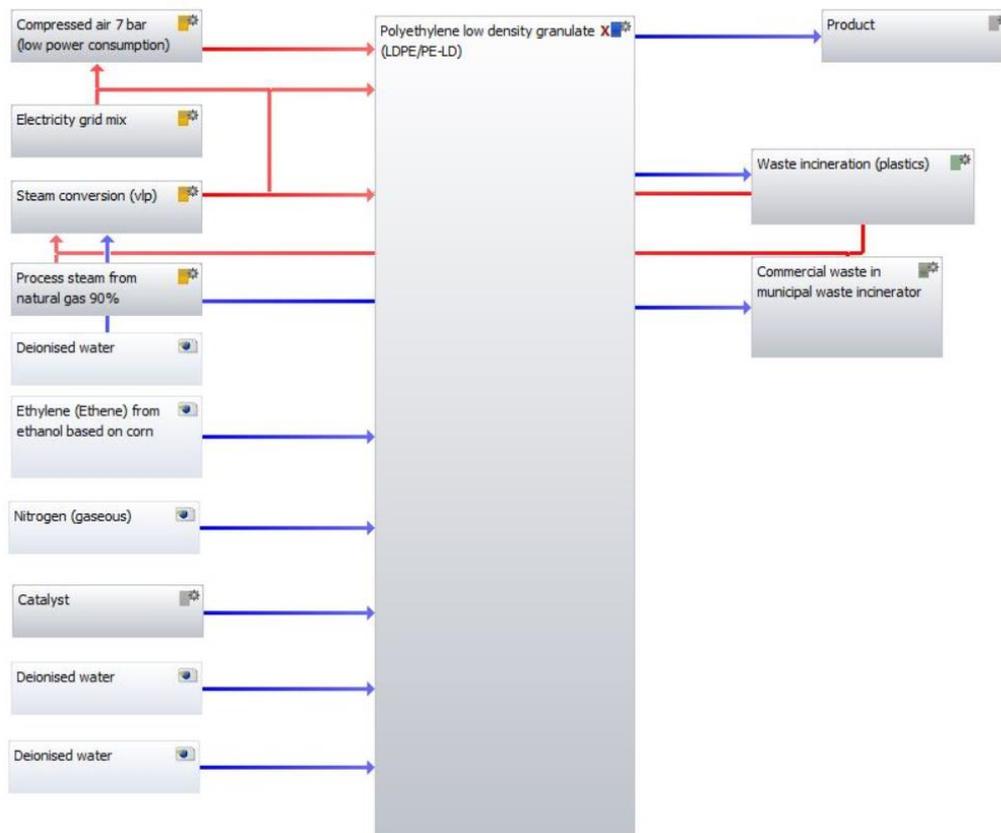


Figura 24 - modello del piano di produzione di bio-PP (presente nel dataset GaBi)

Come descritto in precedenza per il fine vita dei PHA, l'attuale destino delle bioplastiche immesse nel circuito della raccolta differenziata (85% della plastica immessa al consumo) è costituito dal recupero energetico, il restante 15% viene smaltito in discarica (Figura 25).

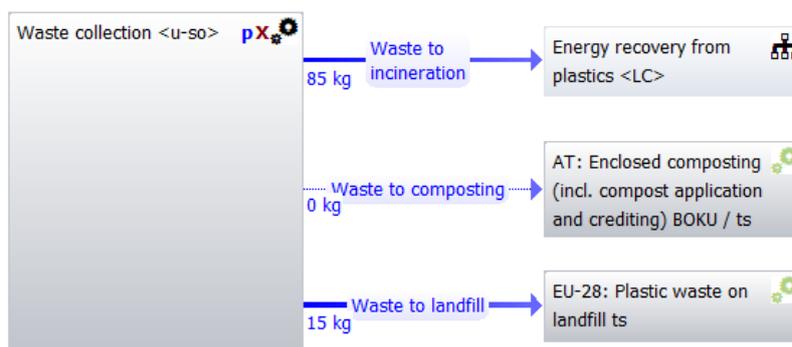


Figura 25 - piano di fine vita bio-PP

- Scenario produzione PLA

Data l'assenza del PLA puro all'interno del dataset GaBi, è stato utilizzato un processo contenente una miscela di amido e PLA.

Per le miscele di amido viene utilizzato come input l'amido termoplastico. Pertanto, l'amido e il PLA vengono combinati per ottenere l'amido miscelato.

Durante il preriscaldamento delle macchine, i rifiuti vengono generati fino al raggiungimento della temperatura corretta. Utilizzando il PLA come secondo componente, viene garantita anche la biodegradabilità. Per quanto riguarda le miscele di amido, la percentuale di amido varia dal 30 al 70 per cento.

Descrizione del processo di produzione (Figura 27):

- Elettricità, energia termica: l'elettricità (e l'energia termica come sottoprodotto) utilizzata è modellata in base alla situazione specifica del paese. Anche in questo caso la modellizzazione specifica per ogni paese si realizza su più livelli. 1) le

singole centrali in servizio sono modellate in base all'attuale rete nazionale. Ciò include le perdite e l'elettricità importata; 2) nel modello sono state considerate le norme nazionali in materia di emissioni e di efficienza delle centrali elettriche; 3) si tiene conto dell'approvvigionamento specifico del paese (quota delle risorse utilizzate, per importazione e/o fornitura nazionale), comprese le proprietà specifiche del paese; 4) i processi di importazione, trasporto, estrazione mineraria ed esplorazione per la catena di approvvigionamento del vettore energetico sono modellati in base alla situazione specifica di ogni paese produttore di energia. Le diverse tecniche di estrazione mineraria e di esplorazione (emissioni ed efficienze) nei diversi paesi di esplorazione sono contabilizzate in base alle conoscenze e alle informazioni ingegneristiche attuali.

- Vapore/energia termica: l'alimentazione di vapore è modellata in base alla situazione specifica del singolo paese per quanto riguarda l'efficienza tecnologica e i vettori energetici utilizzati. Le efficienze vanno dall' 84% al 94% in relazione al vettore energetico rappresentativo (gas, petrolio, carbone). Il carbone, il petrolio grezzo e il gas naturale utilizzati per la produzione di vapore sono modellati in base alla situazione specifica delle importazioni (come per l'elettricità).
- Trasporti: sono inclusi tutti i processi di trasporto utilizzati. Sono inclusi i trasporti d'oltremare, compreso il trasporto ferroviario e su strada da e verso i principali porti per l'importazione di merci. Inoltre, sono inclusi tutti i gasdotti e/o il trasporto di gas in autocisterna e importazioni di petrolio.
- Vettori energetici: il carbone, il petrolio grezzo, il gas naturale e l'uranio sono modellati in base alla situazione specifica delle importazioni (come per l'elettricità).
- Prodotti di raffineria: diesel, benzina, gas, oli combustibili, oli e residui come il bitume sono modellati attraverso un modello parametrato per paese specifico. Il modello di raffineria rappresenta l'attuale standard nazionale nelle tecniche di raffinazione (ad es. livello delle emissioni, consumo interno di energia, ecc.) e lo spettro di produzione dei singoli prodotti specifici per paese, che può essere molto diverso da paese a paese. Di conseguenza, i prodotti di raffineria utilizzati mostrano l'uso specifico delle risorse per paese. L'approvvigionamento di petrolio grezzo è modellato, anche in questo caso, sulla base della situazione petrolifera specifica del paese con le rispettive proprietà delle risorse [16].

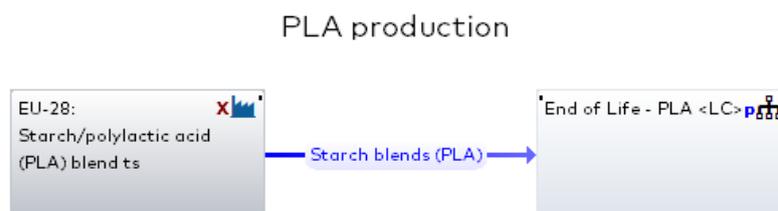


Figura 26 - ciclo di vita PLA

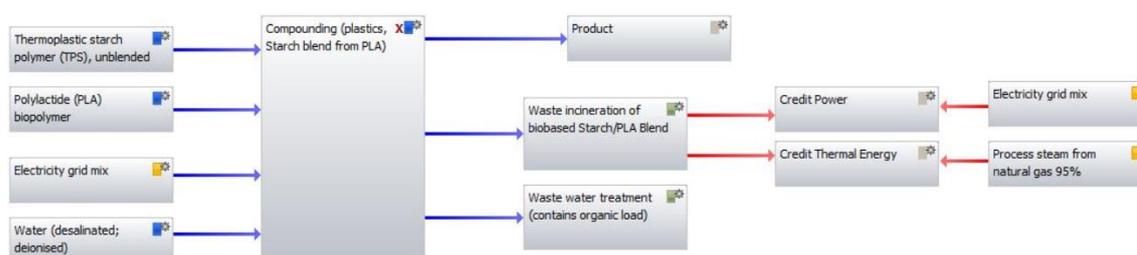


Figura 27 - processo di produzione del PLA (presente nel dataset GaBi)

Come già anticipato, il fine vita è lo stesso delle altre bioplastiche, PHA e bio-pp, ovvero l'85% della plastica immessa al consumo viene inviata a recupero energetico e il restante 15% viene smaltito in discarica (Figura 25).

3.3 Valutazione degli impatti ambientali (LCIA)

In questo paragrafo vengono presentati i risultati della fase di LCIA. Dapprima vengono mostrati i risultati relativi ai due scenari di produzione dei PHA (da fanghi e da vinacce esauste) per l'intero ciclo di vita e per le sottofasi in cui è stato suddiviso, relativi a tutte le categorie di impatto considerate. Successivamente, per ciascuna categoria d'impatto, tali risultati vengono confrontati con quelli relativi alle plastiche di confronto (PP, Bio-PP e PLA), ed analizzati in dettaglio per identificare i processi ed i flussi che maggiormente influiscono sul risultato.

In Tabella 7 e Tabella 8 vengono riportati sia i risultati globali relativi all'intero ciclo di vita, sia alle sottofasi del ciclo, di primo livello (PHA production e End of Life) e, per la

fase di produzione, anche di secondo livello (VFA production, Biomass production e PHA extraction) per le categorie d'impatto proposte dal metodo ILCD/PEF recommendations v1.09:

Tabella 7 - Risultati globali relativi allo scenario con i fanghi

Impact category	Unit	PHA from wine industry residues	VFA production	Biomass production	PHA extraction	End of Life
AC	mole of H+ eq.	3,9E-02	8,8E-03	2,5E-02	5,7E-03	-2,3E-03
GWP (excl. bio CO2)	kg CO2 eq.	2,7E+01	6,0E+00	1,6E+01	5,5E+00	1,1E+00
GWP (incl. bio CO2)	kg CO2 eq.	2,9E+01	6,0E+00	1,6E+01	7,2E+00	1,1E+00
FE	CTUe	5,5E+00	1,9E-02	5,3E+00	1,5E-01	-2,2E-02
EuF	kg P eq.	4,9E-04	2,1E-05	4,6E-04	1,3E-05	7,2E-06
EuM	kg N eq.	1,6E-02	6,2E-03	7,5E-03	1,9E-03	-5,4E-04
EuT	mole of N eq.	5,4E-01	4,6E-01	6,3E-02	2,1E-02	-4,9E-03
HTc	CTUh	7,1E-08	4,6E-09	6,3E-08	3,7E-09	-5,0E-10
HTnc	CTUh	-1,6E-07	-2,0E-07	1,7E-08	2,5E-08	1,7E-09
IR	kBq U235 eq.	9,8E-01	3,6E-01	6,8E-01	-6,4E-02	-2,4E-01
LU	kg C deficit eq.	1,4E+01	5,1E+00	7,8E+00	1,2E+00	-3,6E-01
OD	kg CFC-11 eq.	1,0E-07	1,6E-10	8,4E-08	1,6E-08	2,3E-09
PM	kg PM2,5 eq.	1,6E-03	3,5E-04	1,1E-03	1,7E-04	-1,0E-04
POF	kg NMVOC	3,1E-02	6,9E-03	1,8E-02	5,9E-03	-1,7E-03
WD	m ³ eq.	3,7E-01	1,4E-01	2,2E-01	1,4E-02	-3,6E-02
RD	kg Sb eq.	-1,9E-05	-7,6E-05	5,4E-05	3,0E-06	-2,4E-06
ED, R+NR	MJ	4,8E+02	1,0E+02	3,0E+02	7,7E+01	-3,1E+01
ED, NR	MJ	3,7E+02	5,9E+01	2,4E+02	6,9E+01	-2,7E+01
ED, R	MJ	1,1E+02	4,4E+01	6,0E+01	7,7E+00	-3,4E+00

Tabella 8 - Risultati globali relativi allo scenario con le vinacce

Impact category	Unit	PHA from wine industry residues	VFA production	Biomass production	PHA extraction	End of Life
AC	mole of H+ eq.	3,8E-02	7,8E-03	2,4E-02	5,7E-03	-2,3E-03
GWP (excl. bio CO2)	kg CO2 eq.	2,6E+01	5,3E+00	1,6E+01	5,5E+00	1,1E+00
GWP (incl. bio CO2)	kg CO2 eq.	2,8E+01	5,3E+00	1,6E+01	7,2E+00	1,1E+00
FE	CTUe	5,4E+00	1,1E-02	5,2E+00	1,5E-01	-2,2E-02
EuF	kg P eq.	4,2E-04	2,0E-05	3,9E-04	1,3E-05	7,2E-06
EuM	kg N eq.	1,5E-02	6,5E-03	7,1E-03	1,9E-03	-5,4E-04
EuT	mole of N eq.	6,1E-01	5,2E-01	6,2E-02	2,1E-02	-4,9E-03
HTc	CTUh	6,7E-08	4,2E-09	5,9E-08	3,7E-09	-5,0E-10
HTnc	CTUh	-1,7E-07	-1,9E-07	-3,1E-09	2,5E-08	1,7E-09
IR	kBq U235 eq.	9,4E-01	3,3E-01	6,7E-01	-6,4E-02	-2,4E-01
LU	kg C deficit eq.	1,4E+01	4,9E+00	7,8E+00	1,2E+00	-3,6E-01
OD	kg CFC-11 eq.	1,0E-07	1,5E-10	8,4E-08	1,6E-08	2,3E-09
PM	kg PM2,5 eq.	1,6E-03	3,0E-04	1,1E-03	1,7E-04	-1,0E-04
POF	kg NMVOC	3,0E-02	6,1E-03	1,8E-02	5,9E-03	-1,7E-03
WD	m ³ eq.	3,6E-01	1,3E-01	2,1E-01	1,4E-02	-3,6E-02
RD	kg Sb eq.	-3,2E-05	-9,1E-05	5,6E-05	3,0E-06	-2,4E-06
ED, R+NR	MJ	4,6E+02	8,6E+01	3,0E+02	7,7E+01	-3,1E+01
ED, NR	MJ	3,5E+02	4,4E+01	2,4E+02	6,9E+01	-2,7E+01
ED, R	MJ	1,1E+02	4,2E+01	6,0E+01	7,7E+00	-3,4E+00

Dal punto di vista delle performance ambientali lo scenario con le vinacce esauste risulta essere il più vantaggioso per la maggior parte delle categorie d'impatto, tranne: eutrofizzazione terrestre e formazione dell'ozono fotochimico.

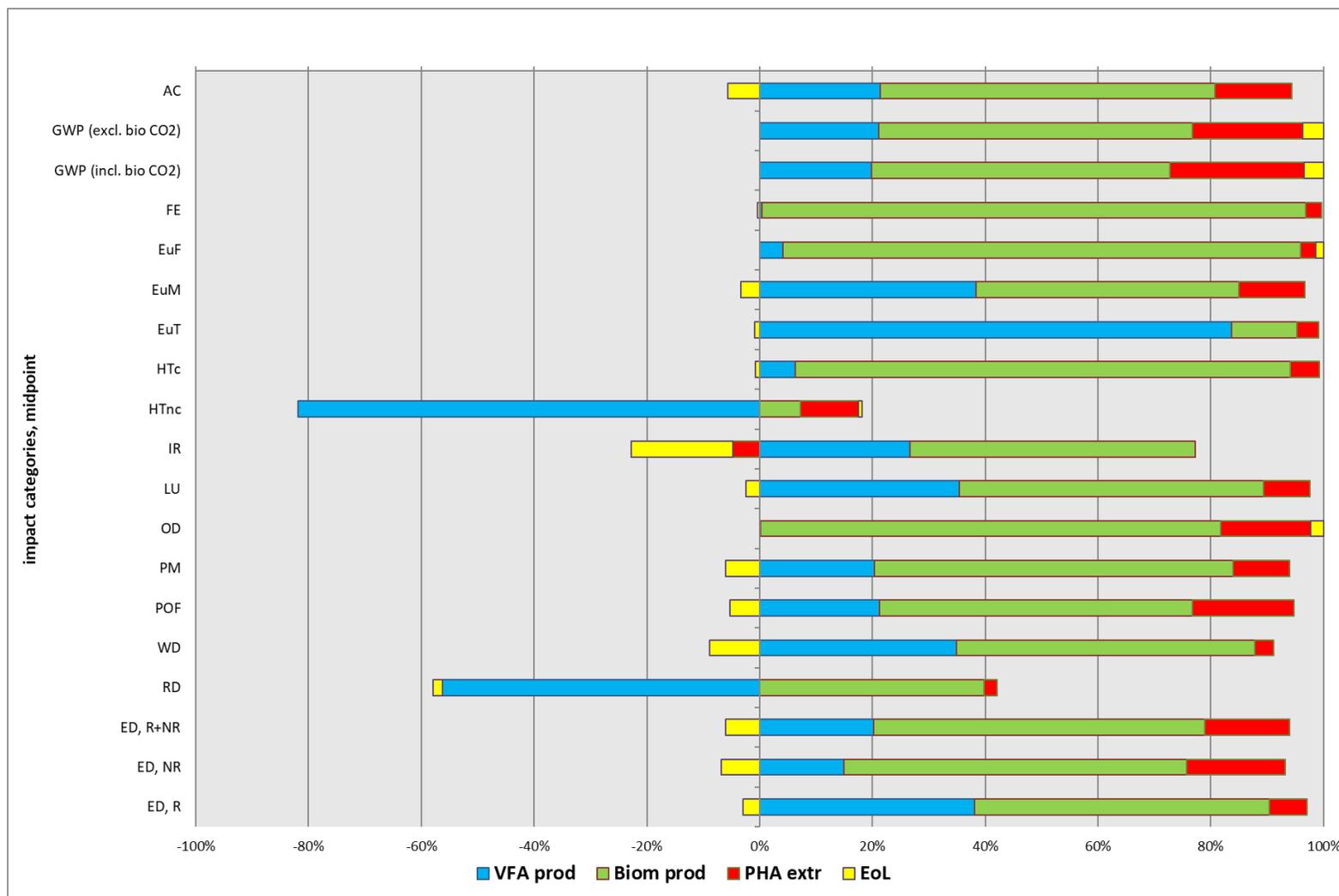


Figura 28 - Analisi dei contributi relativi delle singole fasi del ciclo di vita dei PHA prodotti da fanghi

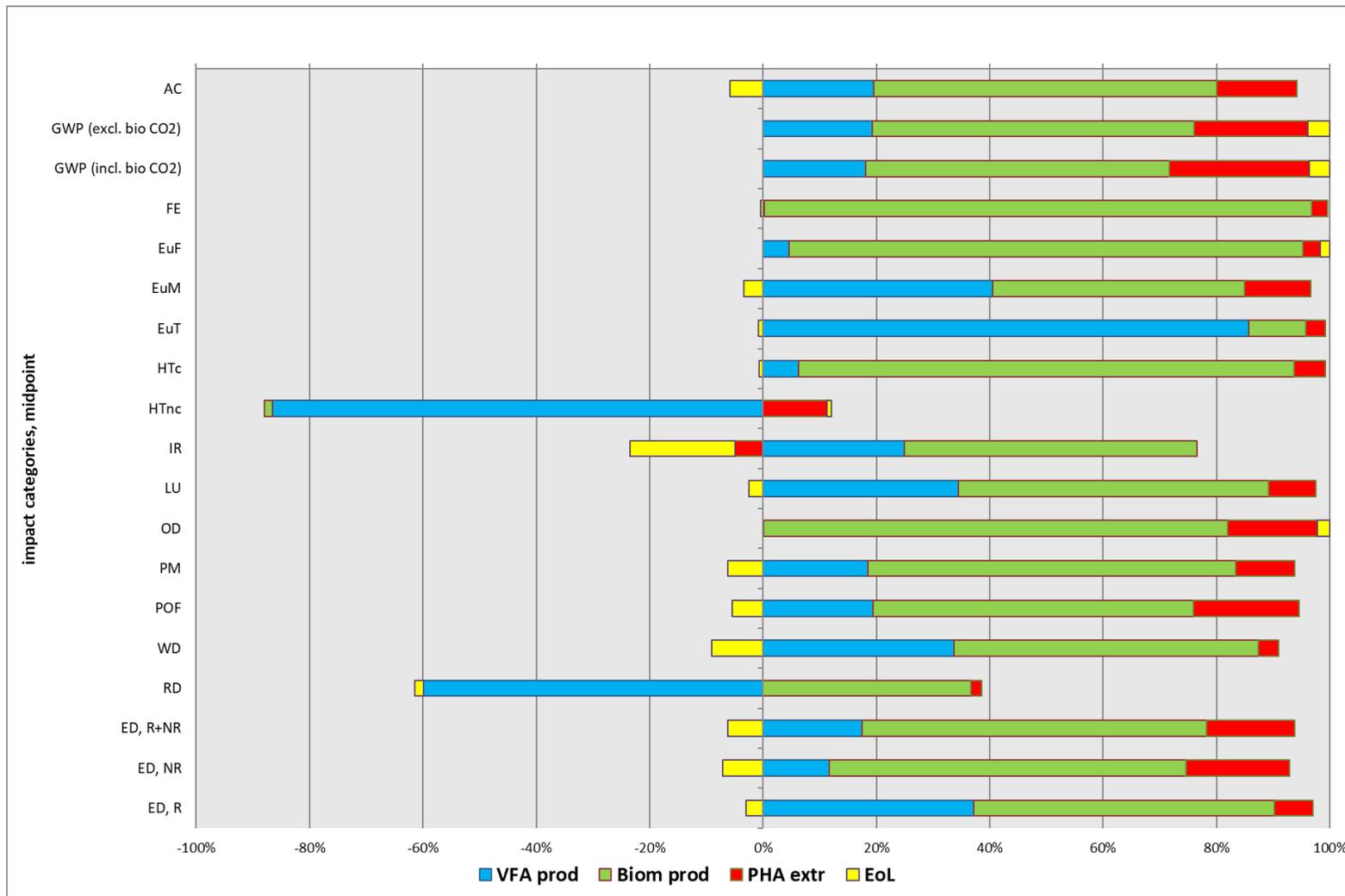


Figura 29 - Analisi dei contributi relativi delle singole fasi del ciclo di vita dei PHA prodotti da vinacce

Dai grafici in Figura 28 e Figura 29, che mostrano i contributi relativi di ciascuna fase del processo, si può notare come, per la maggior parte delle categorie, la fase più impattante sia “biomass production” (min: 45%, max: 97%) fatta eccezione per l’eutrofizzazione terrestre e la tossicità umana con effetti non cancerogeni. Inoltre, si evince che, in molte categorie, si ottengono crediti grazie alle emissioni evitate dai piani “End of life” e “VFA production”.

3.3.1 Categorie d’impatto

In questo paragrafo vengono discussi i risultati per alcune delle categorie d’impatto proposte dal metodo ILCD/PEF recommendations v1.09. Sono state scelte quelle più rappresentative, ed omesse quelle categorie che presentano un andamento simile (Allegato1) ad altre qui presenti.

Tutti i valori in percentuale di ogni flusso e processo rappresentano il contributo al valore dell’indicatore.

3.3.1.1 Acidificazione

L’acidificazione si riferisce all’abbassamento del pH, dovuto principalmente alle emissioni di NH₃, NO₂ e SO_x generate dalla combustione di composti fossili.

Dall’analisi dei contributi relativi delle fasi in cui è suddiviso il ciclo di vita (Figura 28 e Figura 29) si evince che la fase che incide maggiormente è la produzione della biomassa (circa il 60%), seguita dalla produzione dei VFA (circa il 19%) e dall’estrazione dei PHA (circa il 17%).

Da un’analisi dettagliata dei processi si evidenzia che la produzione di energia elettrica (“IT: electricity grid mix”) è il processo che provoca maggior impatto nei piani "VFA production" e "Biomass production"; nel piano "Biomass production", inoltre, si ha un contributo anche dal processo di produzione dell’energia termica (“IT: thermal energy from natural gas”). Per il piano "PHA extraction" gli impatti sono associati ai processi di produzione di energia elettrica e di vapore da gas naturale (“IT: process steam from natural gas 95%”). Da tali processi si hanno emissioni di ossidi di azoto e biossido di zolfo derivanti dai processi di combustione che rappresentano il principale contributo all’impatto per ciascun piano (min: 40%, max: 58.9%). Infine, dalla fase di fine vita si

ottengono crediti, generati dalle emissioni evitate grazie al recupero energetico dei manufatti in PHA. Il processo con cui è stato modellato il recupero energetico delle plastiche, infatti, per questa categoria ha un impatto inferiore rispetto al processo di produzione di energia elettrica di rete utilizzato nel modello per l'ottenimento dei crediti.

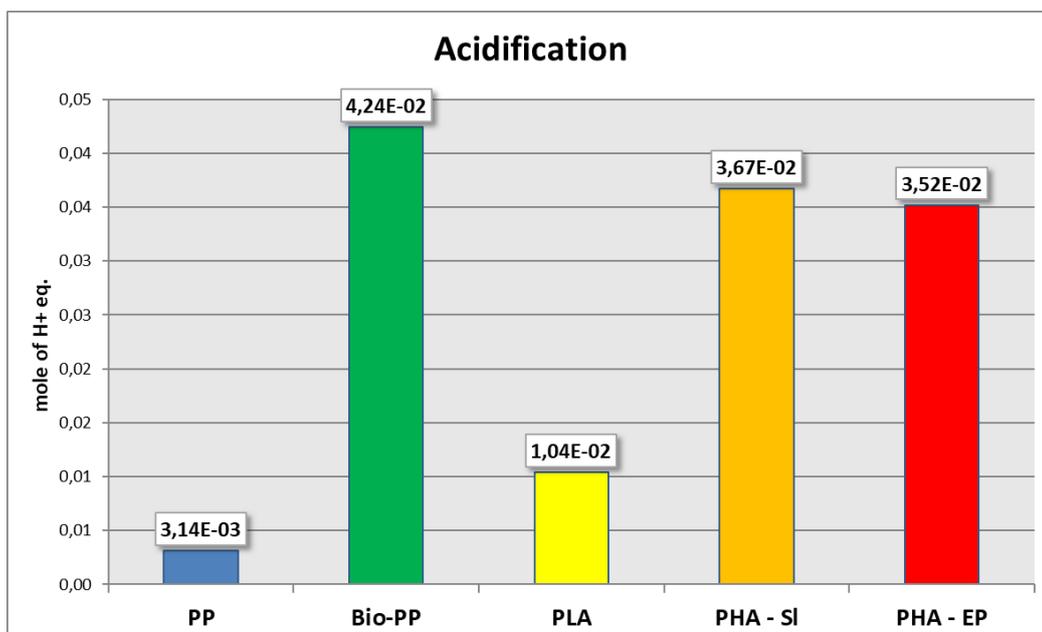


Figura 30 - Acidificazione: scenari a confronto

Confrontando i PHA con le altre plastiche in esame (PP, bio-PP e PLA) (Figura 30) si denota come le performances, per questa categoria d'impatto, siano migliori rispetto a quelle del bio-PP, ma nettamente peggiori rispetto al PLA ed al PP.

Come evidenziato in precedenza, gli impatti per questa categoria derivano principalmente dai processi di combustione per la produzione di energia elettrica e termica. Confrontando questo indicatore con l'indicatore di "domanda energetica primaria" (Paragrafo 3.3.12) si nota come la produzione di PHA richieda un quantitativo di energia maggiore rispetto a PP e PLA. Di conseguenza, anche le emissioni acidificanti sono quantitativamente superiori.

Per quanto riguarda il bio-PP, il risultato negativo è fortemente influenzato dalle emissioni di ammoniaca, ossidi di azoto e ossidi di zolfo probabilmente nella fase agricola. Il dataset utilizzato però non permette di scendere nel dettaglio della fase di

produzione e quindi non è possibile, al momento, ottenere maggiori informazioni sugli impatti.

3.3.1.2 Cambiamento climatico, escl. ed incl. carbonio biogenico

Il Global Warming viene espresso in kg di CO₂ equivalente (kg CO₂ eq.), ovvero tutte le emissioni di gas climalteranti vengono convertite in anidride carbonica tramite fattori di impatto.

Dall'analisi dei contributi relativi delle fasi in cui è suddiviso il ciclo di vita (Figura 28 e Figura 29) si evince che, per entrambi i feedstock, la fase che incide maggiormente è la produzione della biomassa (circa il 57%), seguita dall'estrazione dei PHA (circa il 20%), dalla produzione dei VFA (circa il 19%) e dal fine vita (circa il 4%).

Da un'analisi dettagliata dei processi si evidenzia che la produzione di energia elettrica attraverso il mix elettrico nazionale è il processo che provoca maggior impatto nei piani "VFA production" e "Biomass production" (circa il 36%); nel piano "Biomass production", inoltre, si ha un contributo anche dal processo di produzione dell'energia termica da gas naturale (circa il 33%). Per il piano "PHA extraction" gli impatti sono associati ai processi di produzione di energia elettrica (circa il 3%) e di vapore da gas naturale (circa il 12%).

Per quanto riguarda il fine vita, il flusso che contribuisce di più (circa il 9%) è dato dalle emissioni in aria di biossido di carbonio dovuto all'incenerimento delle plastiche. Si ottengono dei crediti dall'evitata produzione di gas ed energia elettrica (circa il 6%).

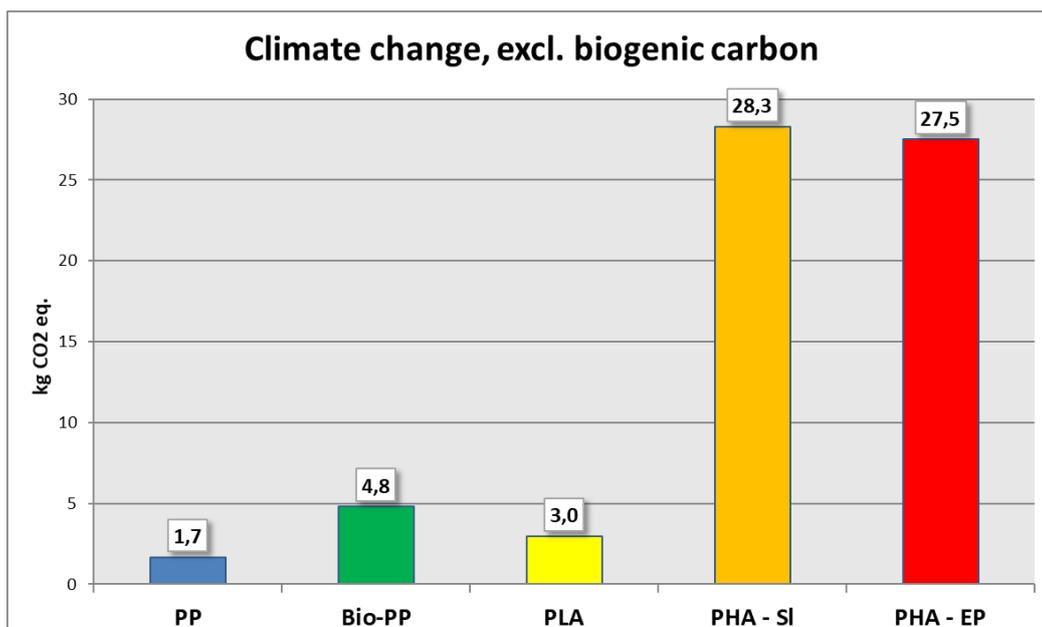


Figura 31 - Cambiamento climatico, escluso carbonio biogenico: scenari a confronto

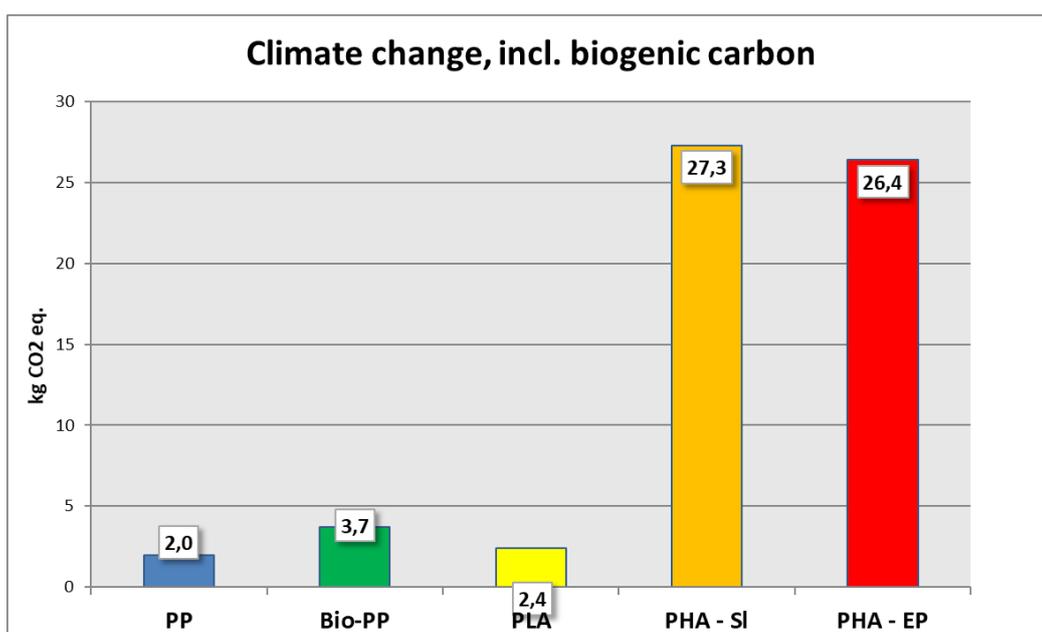


Figura 32 - Cambiamento climatico, incluso carbonio biogenico: scenari a confronto

Confrontando i PHA con le altre plastiche in esame (Figura 31 e Figura 32) si denota come le performances, per queste categorie d'impatto, siano nettamente peggiori. I processi che determinano i maggiori impatti, ovvero la di produzione di energia elettrica, termica e di vapore, utilizzati nelle varie fasi del ciclo di vita dei PHA, determinano

maggiori emissioni di gas climalteranti, in particolare di metano (per un totale di circa il 9%). Per entrambe le categorie d'impatto l'andamento è lo stesso perchè non ci sono emissioni di carbonio biogenico.

3.3.1.3 Ecotossicità acque dolci

L'ecotossicità in acque dolci viene espressa come ammontare di unità tossiche comparative, CTUe, che stima la frazione di specie affette nel tempo e nel volume su unità di massa di inquinante emesso.

Dall'analisi dei contributi relativi delle fasi in cui è suddiviso il ciclo di vita (Figura 28 e Figura 29) si evince che, per entrambi i feedstock, la fase che incide maggiormente è la produzione della biomassa (circa 97%) e dalla fase di estrazione (circa il 3%).

Da un'analisi dettagliata si evidenzia che, del piano "Biomass production", ciò che incide maggiormente riguarda la produzione di nutrienti. In particolare: EDTA (circa il 49%), cloruro di ammonio (circa il 17%), cloruro di calcio (circa il 12%) e idrossido di potassio (circa l'11%). Per tutti i nutrienti, il contributo maggiore è dato dal rilascio in acqua di ioni di zinco (per un totale di circa il 42%).

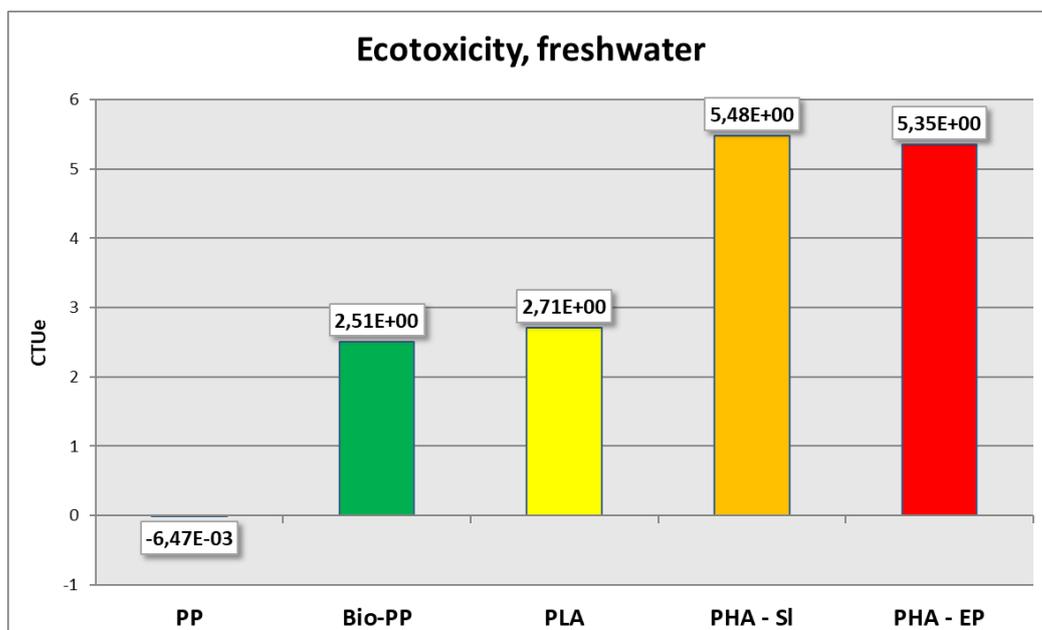


Figura 33 - Ecotossicità acque dolci: scenari a confronto

Confrontando i PHA con le altre plastiche in esame (Figura 33) si denota come le performances, per queste categorie d'impatto, siano le peggiori.

L'ottimo risultato del PP è dovuto a crediti ottenuti grazie al fine vita (paragrafo 3.2.3).

3.3.1.4 Eutrofizzazione acque dolci

Per valutare l'eutrofizzazione marina si fa riferimento ai composti del fosforo, espressi in kg di P_{eq} .

Dall'analisi dei contributi relativi delle fasi in cui è suddiviso il ciclo di vita (Figura 28 e Figura 29) si evince che, per entrambi i feedstock, la fase che incide maggiormente è la produzione della biomassa (circa il 87%), seguita dal fine vita (circa il 6%), dalla produzione dei VFA (circa il 4%) e dall'estrazione dei PHA (circa il 3%).

Da un'analisi dettagliata si evidenzia che, del piano "Biomass production", ciò che incide maggiormente riguarda la produzione di nutrienti. In particolare: EDTA (circa il 40%), cloruro di ammonio (circa il 12%) e idrossido di potassio (circa il 12%). Per tutti i nutrienti, il contributo maggiore è dato dal rilascio a lungo termine in acqua di fosfato (per un totale di circa il 52%).

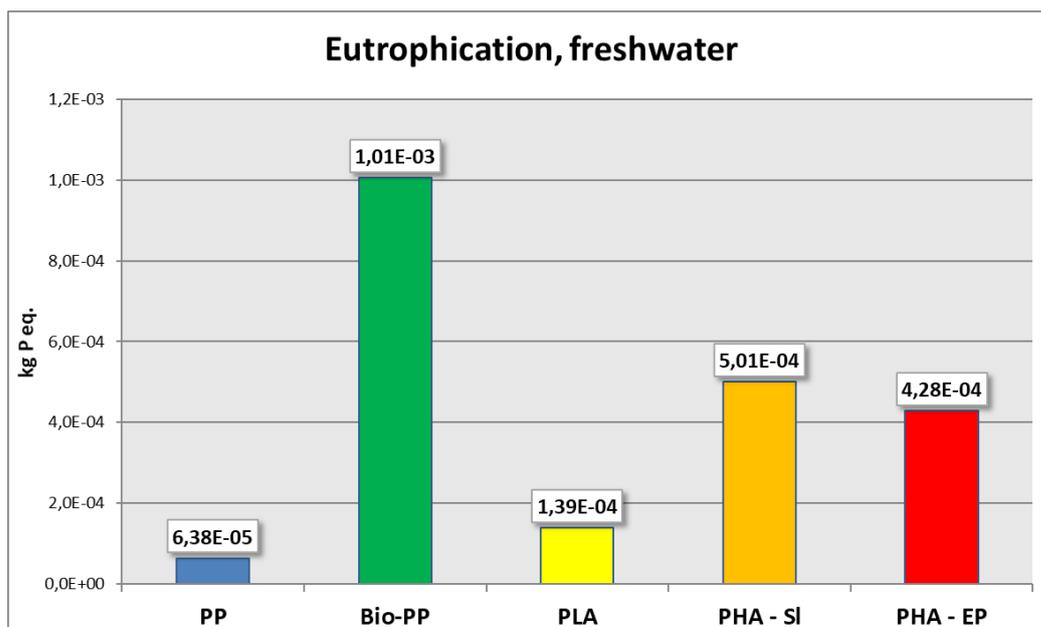


Figura 34 - Eutrofizzazione acque dolci: scenari a confronto

Confrontando i PHA con le altre plastiche in esame (Figura 34) si denota come le performances, per questa categoria d'impatto, siano migliori rispetto a quelle del Bio-PP ma peggiori rispetto al PLA e PP. Per il bio-PP le prestazioni negative sono presumibilmente dovute alle emissioni di fosfato in acque dolci nella fase agricola (circa il 98%).

3.3.1.5 Tossicità sull'uomo con effetti cancerogeni

La tossicità umana viene espressa come ammontare del numero di casi di malattia nella popolazione umana, per unità di massa di sostanza emessa. L'unità di misura è CTUh (Comparative Toxic Unit for human).

Dall'analisi dei contributi relativi delle fasi in cui è suddiviso il ciclo di vita (Figura 28 e Figura 29) si evince che, per entrambi i feedstock, la fase che incide maggiormente è la produzione della biomassa (circa l'80%), seguita dalla produzione dei VFA (circa il 10%) e dall'estrazione dei PHA (circa il 10%). Invece, si ottengono degli impatti evitati dalla fase di fine vita.

Da un'analisi dettagliata dei processi si evidenzia che nel piano "Biomass production" gli impatti maggiori sono causati dalle emissioni di cromo esavalente dai processi di produzione di EDTA (circa il 31%) e cloruro di ammonio (circa il 10%).

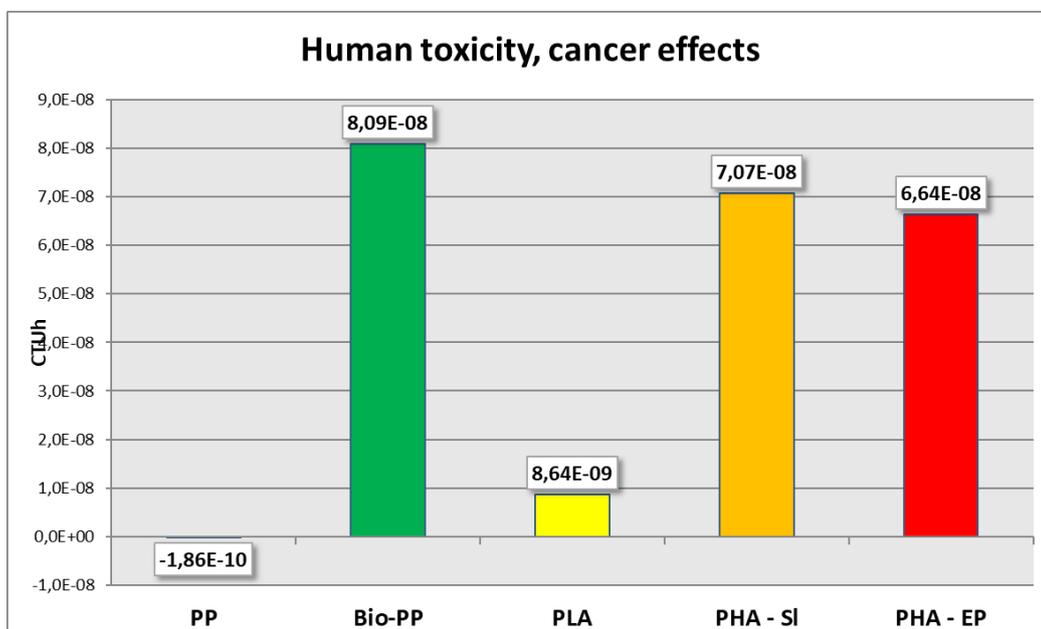


Figura 35 - Tossicità sull'uomo con effetti cancerogeni: scenari a confronto

Confrontando i PHA con le altre plastiche in esame (Figura 35) si denota come le performances, per questa categoria d'impatto, siano migliori rispetto a quelle del Bio-PP ma decisamente peggiori rispetto a quelle del PLA e PP.

Per il Bio-PP le prestazioni negative sono dovute alle emissioni in acqua di metalli pesanti, come il cromo, nella fase di produzione.

3.3.1.6 Uso del suolo

Questa categoria d'impatto riflette il danno agli ecosistemi a causa degli effetti dell'occupazione e della trasformazione del suolo ed è espressa in kg di deficit di carbonio equivalente (kg Cdeficit_{eq}).

Dall'analisi dei contributi relativi delle fasi in cui è suddiviso il ciclo di vita (Figura 28 e Figura 29) si evince che, per entrambi i feedstock, la fase che incide maggiormente è la

produzione della biomassa (circa il 50%), seguita dalla produzione dei VFA (circa il 25%) e dall'estrazione dei PHA (circa il 10%). Invece, si ottengono degli impatti evitati dalla fase di fine vita.

Da un'analisi dettagliata dei processi si evidenzia che la produzione di energia elettrica è il processo che provoca maggior impatto nei piani "VFA production" (circa il 37%) e "Biomass production" (circa il 50%); nel piano "Biomass production", inoltre, si ha un contributo anche dal processo di produzione dell'energia termica.

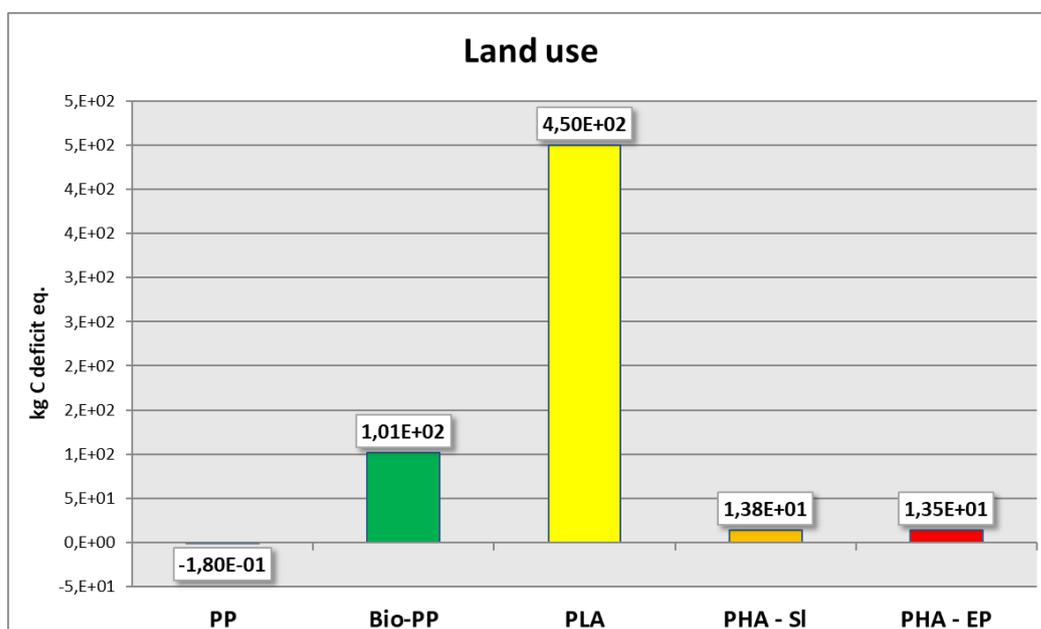


Figura 36 - Uso del suolo: scenari a confronto

Confrontando i PHA con le altre plastiche in esame (Figura 36 - Uso del suolo: scenari a confronto) si denota come le performances, per questa categoria d'impatto, siano nettamente migliori di quelle del PLA e Bio-PP ma peggiori del PP.

Gli elevati impatti del PLA e Bio-PP sono presumibilmente dovuti alla trasformazione e occupazione del suolo nella fase agricola. Per il PP, nella fase di fine vita, si ottengono impatti evitati, superiori agli impatti causati dalla fase di produzione, grazie all'energia recuperata dalla combustione dei manufatti in plastica e dalla conseguente evitata produzione di energia elettrica attraverso il mix nazionale.

3.3.1.7 Assottigliamento dello strato di ozono

I fattori di caratterizzazione per le sostanze che contribuiscono all'assottigliamento dello strato d'ozono, sono determinati dalla World Meteorological Organisation (WMO) ed espressi in kg di CFC-11 equivalenti.

Dall'analisi dei contributi relativi delle fasi in cui è suddiviso il ciclo di vita (Figura 28 e Figura 29) si evince che, per entrambi i feedstock, la fase che incide maggiormente è la produzione della biomassa (circa l'82%), seguita dalla fase di estrazione (circa il 16%), dal fine vita (circa il 2%) e una parte trascurabile dalla fase di produzione.

Da un'analisi dettagliata si evidenzia che, del piano "Biomass production", ciò che incide maggiormente riguarda la produzione di nutrienti. In particolare: EDTA (circa il 57%), cloruro di ammonio (circa il 12%) e idrossido di potassio (circa il 7%). Per l'EDTA il contributo maggiore è dato dal rilascio in aria di tetracloruro di carbonio (per un totale di circa il 36%). Inoltre, per tutti i nutrienti, ci sono emissioni in aria di bromoclorodifluorometano (per un totale di circa il 27%).

Il bromoclorodifluorometano a causa della sua ininfiammabilità, è stato usato in estintori nella seconda metà del secolo XX, ma è stato messo al bando dal Protocollo di Montreal del 1994 in quanto sostanza che attacca fortemente l'ozono stratosferico.

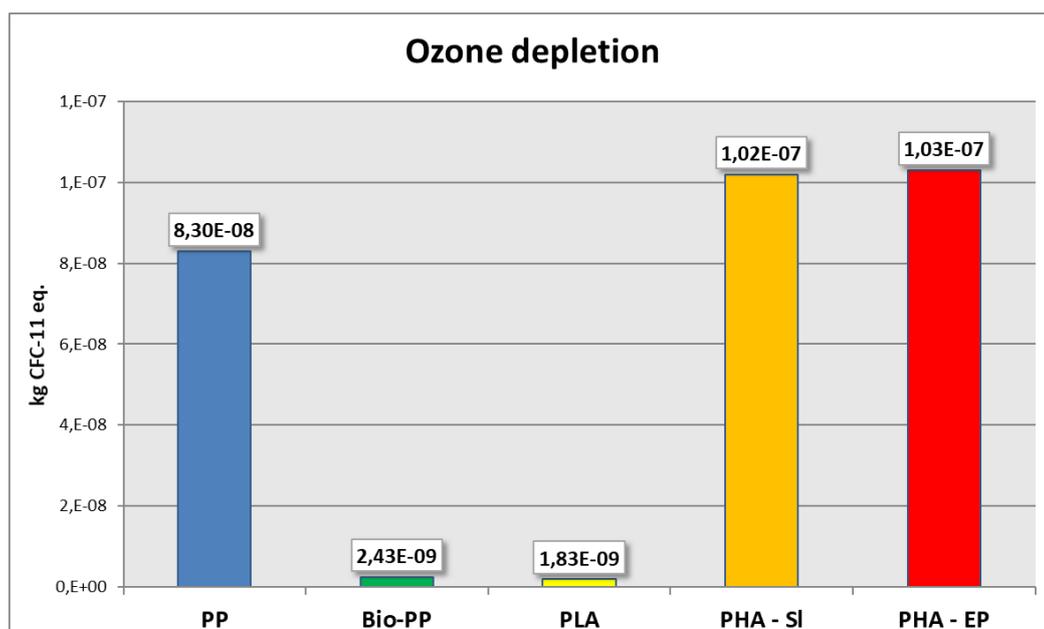


Figura 37 – Assottigliamento dell'ozono: scenari a confronto

Confrontando i PHA con le altre plastiche in esame (Figura 36 - Uso del suolo: scenari a confronto Figura 37) si denota come le performances, per questa categoria d'impatto, siano nettamente le peggiori.

Le scarse prestazioni del PP sono dovute alle emissioni in aria di idrocarburi nella fase di produzione (100%). Il dataset utilizzato però non permette di scendere nel dettaglio della fase di produzione e quindi non è possibile, al momento, ottenere maggiori informazioni sugli impatti.

3.3.1.8 Particolato atmosferico

La presente categoria d'impatto viene espressa in kg PM_{2.5}eq.

Dall'analisi dei contributi relativi delle fasi in cui è suddiviso il ciclo di vita (Figura 28 e Figura 29) si evince che, per entrambi i feedstock, la fase che incide maggiormente è la produzione della biomassa (circa il 70%), seguita dalla produzione dei VFA (circa il 18%) e dall'estrazione dei PHA (circa il 13%). Invece, si ottengono impatti evitati dalla fase di fine vita.

Da un'analisi dettagliata dei processi si evidenzia che la produzione di energia elettrica è il processo che provoca maggior impatto nei piani "VFA production" (circa il 25%) e "Biomass production" (circa il 37%); nel piano "Biomass production", inoltre, si ha un contributo anche dal processo di produzione dell'energia termica (circa il 18%) e dai processi di produzione dei nutrienti, in particolare: EDTA (circa il 9% e cloruro di ammonio (circa il 3%). Per il piano "PHA extraction" gli impatti sono associati ai processi di produzione di energia elettrica (circa il 5%) e di vapore da gas naturale (circa il 6%).

Da un'analisi dettagliata si evidenzia che gli impatti sono dovuti alle emissioni in aria di diossido di zolfo (per un totale di circa il 64%), dovuti alla produzione di energia elettrica (circa il 38%), di energia termica (circa l'11%), di vapore (circa il 4%) e di nutrienti (circa il 11%). Sono presenti anche emissioni in aria di ossidi di azoto (circa l'11%) dovute principalmente all'energia elettrica (circa il 5%) e termica (circa il 4%).

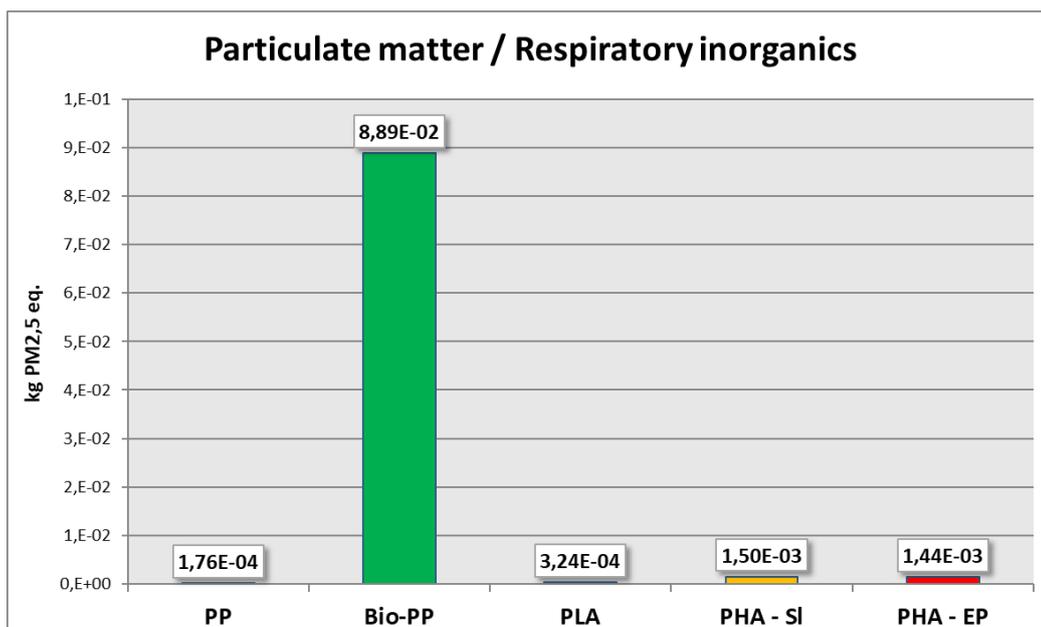


Figura 38 - Particolato atmosferico (PM): scenari a confronto

Confrontando i PHA con le altre plastiche in esame (Figura 38) si denota come le performances, per questa categoria d’impatto, siano leggermente peggiori rispetto a PLA, nettamente peggiori rispetto al PP ma nettamente migliori del Bio-PP.

L’impatto elevato del Bio-PP è dovuto principalmente alle polveri emesse nella fase di produzione (circa il 98%). Il dataset utilizzato però non permette di scendere nel dettaglio della fase di produzione e quindi non è possibile, al momento, ottenere maggiori informazioni sugli impatti.

3.3.1.9 Consumo di acqua

Il consumo di acqua viene espresso in kg di acqua consumata.

Dall’analisi dei contributi relativi delle fasi in cui è suddiviso il ciclo di vita (Figura 28 e Figura 29) si evince che, per entrambi i feedstock, la fase che incide maggiormente è la produzione della biomassa (circa il 50%), seguita dalla produzione dei VFA (circa il 35%) e dall’estrazione dei PHA (circa il 10%). Invece, si ottengono dei crediti dalla fase di fine vita.

Da un'analisi dettagliata dei processi si evidenzia che la produzione di energia elettrica è il processo che provoca maggior impatto nei piani "VFA production" e "Biomass production". Nella fase di fine vita si ottengono impatti evitati grazie all'energia recuperata dalla combustione dei manufatti in PHA e dalla conseguente evitata produzione di energia elettrica attraverso il mix nazionale.

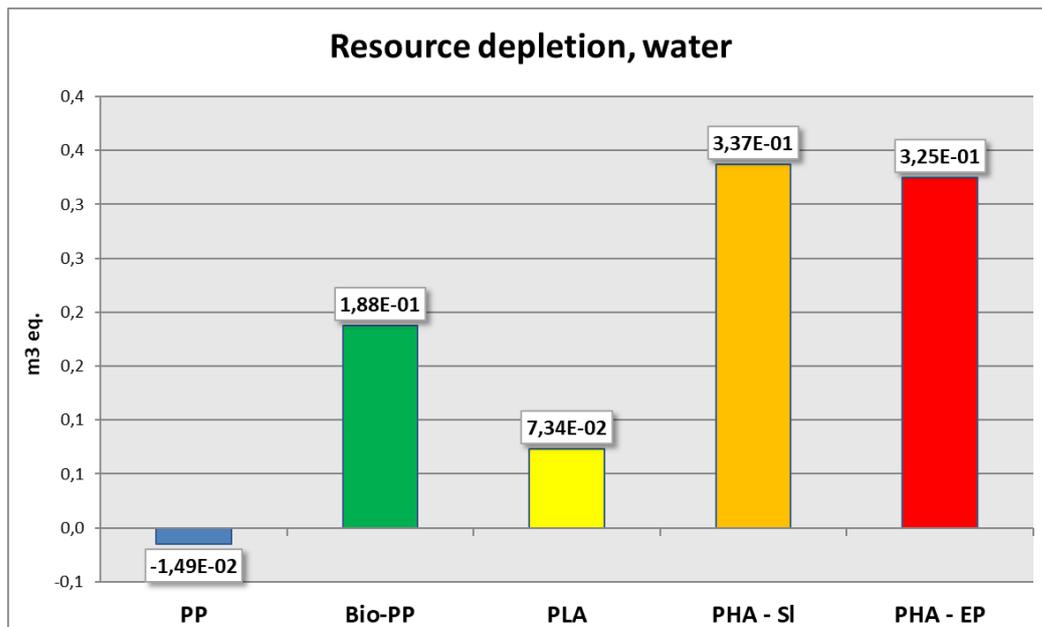


Figura 39 - Consumo di acqua: scenari a confronto

Confrontando i PHA con le altre plastiche in esame (Figura 39) si denota come le performances, per questa categoria d'impatto, siano le peggiori. Per il PP, nella fase di fine vita, si ottengono impatti evitati, superiori agli impatti causati dalla fase di produzione, grazie all'energia recuperata dalla combustione dei manufatti in plastica e dalla conseguente evitata produzione di energia elettrica attraverso il mix nazionale.

3.3.1.10 Consumo delle risorse minerali, fossili e rinnovabili

Questa categoria d'impatto considera il consumo delle risorse abiotiche ed è espressa in kg di antimonio equivalente (kg Sb_{eq}).

Dall'analisi dei contributi relativi delle fasi in cui è suddiviso il ciclo di vita (Figura 28 e Figura 29) si evince che, per entrambi i feedstock, la fase che incide maggiormente è la produzione della biomassa (circa il 18%) e dalla fase di estrazione (circa il 5%). Invece, si ottengono dei crediti dalla fase di produzione dei VFA (circa il 58%) e dal fine vita (circa il 2%).

Da un'analisi dettagliata si evidenzia che, del piano "Biomass production", gli impatti sono di solfuro (circa il 34%) e di fosfato (minerale) (circa il 33%) dovuto ai processi di produzione dell'acido fosforico. Inoltre, in tutte le fasi del ciclo di vita, ci sono emissioni di argento dai processi di produzione di energia elettrica (circa l'89%). Si ottengono dei crediti dal piano "VFA production", ovvero degli impatti evitati, per l'evitata produzione di fertilizzanti di sintesi che i fanghi vanno a sostituire, in particolare di fosfato (minerale) (circa il 283%) e potassio (circa il 15%). Dei crediti si ottengono anche dall'energia recuperata dal fine vita.

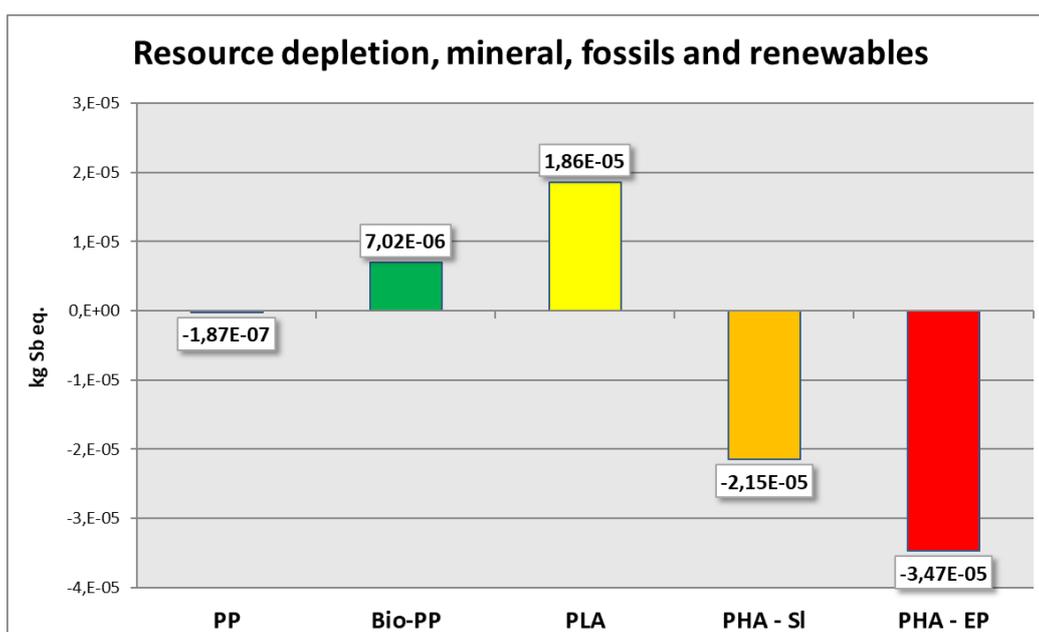


Figura 40 - Consumo delle risorse minerali, fossili, fonti rinnovabili: scenari a confronto

Confrontando i PHA con le altre plastiche in esame (Figura 40) si denota come le performances, per questa categoria d'impatto, siano nettamente le migliori. Per il PLA, invece, le prestazioni ambientali negative sono date dalle emissioni di tantalio (circa il 55%), zolfo (circa il 10%) e fosfato (minerale) (circa il 13%) del processo di produzione.

3.3.1.11 Domanda di energia primaria

Questa categoria d'impatto rappresenta la domanda di energia primaria da fonti rinnovabili e non rinnovabili e viene espressa in MJ.

Dall'analisi dei contributi relativi delle fasi in cui è suddiviso il ciclo di vita (Figura 28 e Figura 29) si evince che, per entrambi i feedstock, la fase che incide maggiormente è la produzione della biomassa (circa il 60%), seguita dalla produzione di PHA (circa il 18%) e dalla fase di estrazione (circa il 15%). Invece, si ottengono dei crediti dal fine vita.

Gli impatti per questa categoria derivano principalmente dai processi di combustione per la produzione di energia elettrica (circa il 60%), termica (circa il 37%) e di vapore (circa il 12%) utilizzate in tutte le fasi del ciclo di vita.

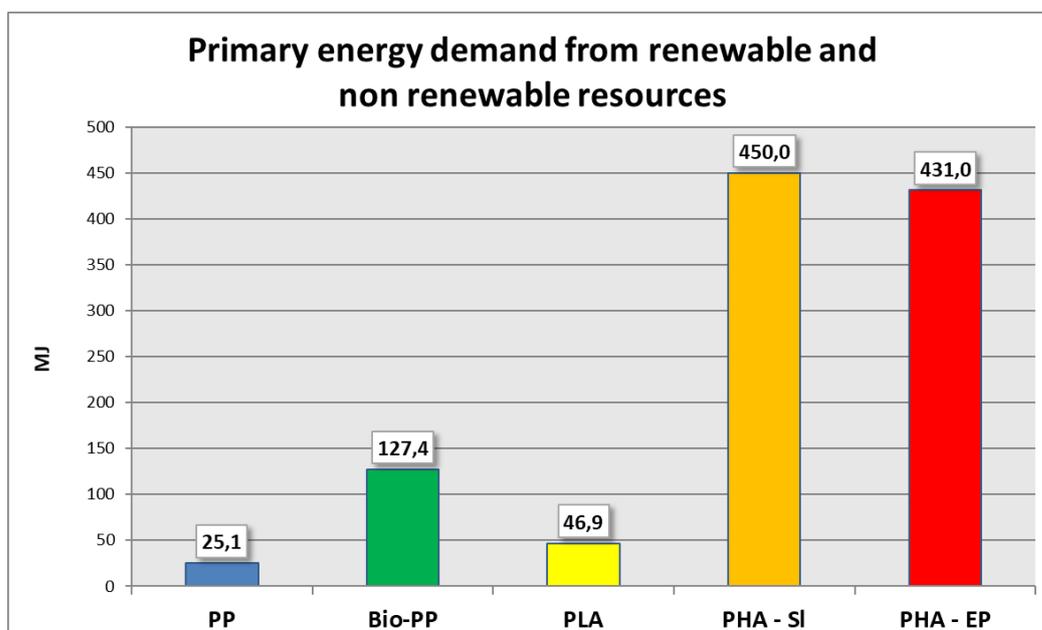


Figura 41 - Domanda di energia primaria: scenari a confronto

Confrontando i PHA con le altre plastiche in esame (Figura 41) si denota come le performances, per questa categoria d'impatto, siano nettamente peggiori. Infatti, alcuni processi del ciclo di vita richiedono molta energia (centrifuga, reattore SBR e spray dryer).

3.4 Discussione

Questo studio permette di mettere in luce i vantaggi e gli svantaggi, dal punto di vista degli impatti ambientali, di un nuovo processo di produzione di PHA da biomasse residuali dell'industria vitivinicola, confrontato con una plastica a base petrolchimica e con plastiche alternative bio-based.

3.4.1 Valutazione dell'analisi d'inventario e della modellazione

Il processo di produzione dei PHA analizzato in questo studio è stato testato a scala di laboratorio, nell'ambito del progetto VALSOVIT, dal gruppo di ricerca REACH del CIRI. Come prima cosa è stata effettuata un'analisi completa dei processi rientranti all'interno dei confini del sistema ed è stata svolta una ricerca bibliografica per meglio comprendere le singole fasi attuate nel processo di produzione di PHA. In seguito, si è proceduto alla raccolta dati, sulla base di essa è stato costruito un inventario, il più dettagliato possibile, comprendente tutti i flussi di materia ed energia in input e in output dei singoli processi analizzati. Partendo da questi dati è stato poi effettuato un upscaling di ogni processo, ovvero le singole fasi del processo a scala di laboratorio sono state ridisegnate e portate a scala industriale. Successivamente con il software GaBi si è passata alla fase di modellazione per valutare la sostenibilità del processo.

Allo scopo di valutare la bontà dell'analisi di inventario, si è fatto riferimento al manuale messo a punto dalla Commissione Europea, l'"ILCD Handbook: Specific guide for Life Cycle Inventory data sets". Esso propone delle linee guida per definire la qualità dei dati, gli indicatori individuati sono:

- rappresentatività tecnologica (TeR);
- rappresentatività geografica (GR);
- rappresentatività temporale (TiR);
- completezza (C);
- precisione/incertezza (P);
- adeguatezza e coerenza metodologica (M).

Di seguito commenterò i dati di inventario alla luce delle indicazioni fornite dalla manuale della Commissione Europea.

Rappresentatività tecnologica (TeR)

Questa tecnologia considerata nella modellazione è molto simile a quella utilizzata in laboratorio. Quindi si può affermare, in generale, che la qualità dei dati raccolti è buona, in quanto per la maggior parte si tratta di dati primari forniti, a scala di laboratorio, dal gruppo di ricerca REACH del CIRI e con stime ed assunzioni effettuate con il supporto dell'ing. chimico Stefano Macrelli, si è proceduto a portarli a livello industriale.

Rappresentatività geografica (GR)

Il processo è stato sviluppato nell'ambito del progetto VALSOVIT, finanziato dalla regione Emilia-Romagna, si è ipotizzato che la produzione a scala industriale avvenga all'interno dell'azienda Caviro Distillerie s.r.l. (sede di Faenza, provincia di Ravenna) e coerentemente con ciò sono state utilizzate fonti energetiche provenienti dal mix italiano. Anche da questo punto di vista si può affermare che la qualità dei dati raccolti è buona.

Rappresentatività temporale (TiR)

Il livello di questo indicatore è buono perché si tratta di dati recenti che sono una media di diversi esperimenti. I dati raccolti fanno riferimento alla scala di laboratorio, quindi un tempo limitato, mentre nella scala industriale è stato ipotizzato un tempo di funzionamento in continuo, per 24h al giorno e di 7200 h/anno, ovvero 300 giorni.

Completezza (C)

Nella fase di spandimento dei fanghi, nel piano "VFA production", sono state omesse le emissioni della fase di stoccaggio e non è stato considerato il trasporto dal sito di produzione fino al campo. All'interno del piano "Biomass production non sono stati considerati alcuni nutrienti in tracce nel reattore SBR e non è stato considerato il consumo energetico del ricircolo dell'acqua. Tutto sommato possiamo affermare che la completezza sia buona perché si tratta di flussi che sono stati considerati come secondari. A livello dell'intero sistema, invece, si potrebbero inserire le fasi di fabbricazione del prodotto in plastica, del suo uso e della raccolta a fine vita, nonché tutte le fasi di

trasporto. Si ricorda che queste fasi non fanno parte di quest'analisi il cui scopo è sostanzialmente quelli di comparare le performances della fase di produzione.

Precisione/incertezza (P)

Le misure sono state effettuate all'interno del laboratorio e i dati ci sono stati forniti senza alcun tipo di errore associato. Per tale motivo su questo aspetto ci sono ampi margini di miglioramento.

Adeguatezza e coerenza metodologica (M)

È stata applicata la metodologia LCA coerente con le norme di riferimento ISO 14040 e ISO 14044.

In conclusione, si può affermare che la qualità dei dati è piuttosto buona. Ciò nonostante, il lavoro potrebbe essere ulteriormente migliorato e dettagliato. Come verrà discusso nel paragrafo Sviluppi futuri (1.4.2.1 Sviluppi futuri).

3.4.2 Valutazione comparativa degli impatti degli scenari analizzati

Nel presente studio sia per non perdere informazione e per non introdurre un fattore di soggettività che per la mancata standardizzazione nel metodo LCA, si è deciso di non applicare le fasi di normalizzazione e ponderazione dei risultati, e quindi la loro sintesi in un valore unico che possa indicare in maniera univoca quale sia l'alternativa.

I PHA prodotti a partire da residui dell'industria vinicola analizzati nel progetto Valsovit ottengono risultati migliori in termini di utilizzo del suolo, particolato e esaurimento delle risorse rispetto ai PP (sia a base fossile che biologica) e ai PLA. Per l'acidificazione e l'eutrofizzazione i risultati sono peggiori di PP e PLA, ma migliori del bio-PP. Il risultato negativo per il bio-PP è probabilmente fortemente influenzato dalle emissioni nella fase agricola. In termini di esaurimento delle risorse, il risultato positivo dei PHA è dovuto all'uso di materiali residui e rinnovabili. La performance negativa nella categoria di esaurimento idrico è dovuta principalmente all'elevato consumo di acqua nella fase di

produzione dei VFA. La fase di produzione della biomassa ha una forte influenza sulle categorie GWP e ED; ciò è dovuto principalmente ad un elevato consumo energetico dei processi che si svolgono in questa fase.

In Tabella 9 vengono ulteriormente riassunte e semplificate le presentazioni dei risultati facendo uso di smile che indicano il livello delle prestazioni ambientali relativo alle plastiche.

Tabella 9 - Tabella riassuntiva performances ambientali (sorridente=buone, neutra=medie e triste=cattive)

<i>Impact category</i>	PP	Bio-PP	PLA	PHA - SI	PHA - Ep
AC					
GWP (excl. bio CO2)					
GWP (incl. bio CO2)					
FE					
EuF					
EuM					
EuT					
HTc					
HTnc					
IR					
LU					
OD					
PM					
POF					
WD					
RD					
ED, R+NR					

Dai risultati si evince che le performances ambientali negative dei PHA prodotti da fanghi e vinacce sono dovute, per quasi tutte le categorie d'impatto, dall'elevato consumo energetico (elettrico e termico) dei vari processi di produzione.

In Tabella 10 sono mostrati i consumi energetici dei vari processi:

Tabella 10 - Consumi energetici dei vari processi (in rosso sono evidenziati i processi più energivori)

Processo	Unità di misura	Scenario "fanghi"		Scenario "vinaccia esauta"	
		Elettricità	Energia termica	Elettricità	Energia termica
An Ac Fermentation	MJ	219	755	242	755
Centrifuge sludge	MJ	1209	no	2047	no
VFA split	MJ	35	no	59	no
SBR Reactor	MJ	672	1940	1115	3201
Accumulation Reactor	MJ	1006	715	1667	1179
Biomass filtration	MJ	63	no	104	no
Spray dryer	MJ	72	2344	120	3910

1.4.2.1 Sviluppi futuri

Potrebbero essere introdotti alcuni accorgimenti per migliorare l'efficienza energetica di tutto il processo di produzione dei PHA, dato che alcuni processi richiedono molta energia (centrifuga, reattore SBR e spray dryer). Per esempio, si potrebbero utilizzare delle fonti energeiche a minore impatto ambientale e/o apportare le seguenti miglorie:

- i consumi della centrifuga potrebbero essere ridotti utilizzando dei flocculanti che aumentino il peso secco del fango prima che questo venga centrifugato;
- riduzione dei consumi delle soffianti per il reattore SBR aumentando la solubilità dell'ossigeno utilizzando un impianto in pressione, a parità di ossigeno trasferito in soluzione;
- recupero di calore mediante condensazione dei vapori in uscita dallo spray dryer per riscaldare la corrente in ingresso da essiccare.

Inoltre, si potrebbero utilizzare gli stessi scarti agroalimentari come alternativa ai nutrienti della fase di produzione della biomassa in modo da ridurre gli impatti prodotti da quest'ultimi.

3.4.3 Confronto con la letteratura

Il presente lavoro di tesi è stato comparato con alcuni degli studi analizzati nel paragrafo 1.6.7. Sono stati scelti i seguenti perché presentano dei risultati sulla domanda di energia primaria e sulle emissioni di gas climalteranti, per confrontare le performances dei vari processi di produzione di PHA da colture miste e inoltre alcuni di questi mettono a confronto le prestazioni ambientali di plastiche a base petrolchimica con plastiche bio-based.

Il primo caso studio è tratto da un articolo di Sakamoto (2012). In questo studio, svoltosi a Shanghai, le emissioni di CO₂ e i consumi energetici di una plastica biodegradabile sono confrontati con quelli di plastiche convenzionali usando la metodologia LCA. I risultati mostrano che la plastica biodegradabile ha un vantaggio rispetto alla plastica convenzionale dal punto di vista della riduzione delle emissioni di CO₂ da combustione e dell'esaurimento delle risorse di combustibili fossili. Di conseguenza, rivela chiaramente che l'utilizzo della plastica biodegradabile è un'alternativa efficace alla plastica convenzionale. I confini del sistema sono del tipo "cradle-to-grave": viene considerata la trasformazione, la fase d'uso e per il fine vita il prodotto viene inviato completamente al compostaggio. Nel presente studio, invece, non viene considerata la fase d'uso, nel fine vita l'85% del PHA viene inviato al recupero energetico e la restante parte va in discarica. I risultati, confrontati, mostrano che Sakamoto (2012) ha ottenuto un risultato di 183 MJ/kg PHA e 4,6 kg CO₂eq/kg PHA, mentre nel presente studio si ottengono 480 MJ/kg PHA e 27 kg CO₂eq/kg PHA per i fanghi e 460 MJ/kg PHA e 26 kg CO₂eq/kg PHA per le vinacce. Nonostante Sakamoto (2012) consideri la fase d'uso, ottiene dei risultati migliori. Il feedstock utilizzato è uno scarto alimentare, la buccia di patata. Gli impatti della fase di produzione del polimero sono minori e i maggiori sono dati dal fine vita del

PHB, ovvero dal compostaggio. Nel presente studio, invece, i risultati sono opposti, molti impatti nella fase di produzione e meno nel fine vita. La discrepanza dei risultati può essere dovuta alla differenza nel metodo di calcolo utilizzato.

Il secondo caso studio con cui è stato confrontato il presente lavoro è tratto da un articolo di Kim & Dale (2005). In questo studio, svoltosi all'Università del Michigan, si cerca di stimare le prestazioni ambientali dei PHA, dalla produzione agricola al processo di fermentazione e recupero dei PHA. Vengono studiati due tipi di sistemi di produzione di PHA: PHA da granella di mais e PHA da stocchi mais. Tale studio mette in evidenza che uno dei motivi principali dell'elevato impatto del PHA nelle categorie smog fotochimico, acidificazione ed eutrofizzazione è costituito dagli impatti ambientali associati alla fase di coltivazione del mais. Pertanto, altri approcci per ridurre questi impatti nel processo agricolo sono necessari per ottenere migliori prestazioni associate alla coltivazione. I confini del sistema sono del tipo "cradle-to-gate": viene considerata la produzione di mais, la produzione di destrosio (fresatura a umido del mais), il processo di fermentazione e recupero del PHA e i processi a monte (ad esempio fertilizzanti, agrochimici, combustibili, elettricità, ecc.). Vengono omesse la fase d'uso e il fine vita. Nel presente studio, invece, l'ipotesi è del tipo zero burden boundary, ovvero le biomasse in ingresso al processo sono state considerate come scarti di processo entranti a impatto zero e viene considerato la fase di fine vita delle plastiche. I risultati, confrontati, mostrano che Kim & Dale (2005) hanno ottenuto un risultato di 107 MJ/kg PHA e 4,1 CO₂eq/kg PHA per i PHA da granella di mais e 69 MJ/kg PHA e 1,6 CO₂eq/kg PHA per i PHA da stocchi di mais, mentre nel presente studio si ottengono 480 MJ/kg PHA e 27 kg CO₂eq/kg PHA per i fanghi e 460 MJ/kg PHA e 26 kg CO₂eq/kg PHA per le vinacce. Gli impatti maggiori sono dati dalla fase di fresatura ad umido, ma ottengono molti crediti espandendo i confini del sistema e quindi considerando i sottoprodotti come il destrosio, l'olio, la farina e il mangime. Nel presente studio invece non si ottengono sottoprodotti. Lo studio considera soltanto l'energia non rinnovabile, invece nel presente studio viene considerata l'energia rinnovabile e non. La discrepanza dei risultati può essere dovuta anche alla differenza nel metodo di calcolo utilizzato, TRACI, invece nel presente studio è stato utilizzato l'ILCD/PEF v1.09.

Il terzo caso studio con cui è stato confrontato il presente lavoro è tratto da un articolo di Harding e coautori (2007). In questo studio, svoltosi all'Università di Cape Town, si cerca di stimare le prestazioni ambientali del PHB e compararle con quelle del PP e PE. I risultati dimostrano che le performances del PHB sono migliori rispetto a quelle del PP e PE. I confini del sistema sono del tipo "cradle-to-gate": viene considerata la fase di coltivazione dedicata della canna da zucchero, da cui si ricava il glucosio per alimentare la biomassa microbica, e la fase di produzione del polimero, vengono invece omesse la fase d'uso e il fine vita. Nel presente studio vengono utilizzati scarti vitivinicoli per i quali non vengono considerati gli impatti ambientali derivanti dalla loro produzione (zero burden boundary), e si considera la fase di fine vita del polimero. Harding e coautori (2007) hanno ottenuto come risultati 44,7 MJ/kg PHA e 2,6 kg CO₂eq/kg PHA, mentre nel presente studio si ottengono 480 MJ/kg PHA e 27 kg CO₂eq/kg PHA per i fanghi e 460 MJ/kg PHA e 26 kg CO₂eq/kg PHA per le vinacce. I processi che contribuiscono maggiormente a tutte le categorie di impatto sono la produzione di vapore (utilizzato nella sterilizzazione del feedstock destinato al fermentatore) e la generazione di energia elettrica, dalla quale si ottengono anche dei crediti. Nel presente studio, in tutte le fasi del ciclo di vita, gli impatti maggiori sono causati dai processi di produzione di energia elettrica e termica. La discrepanza dei risultati può essere dovuta, oltre alle differenze del processo e dei confini del sistema, anche alla differenza nel metodo di calcolo utilizzato, che in questo articolo è CML 2000.

Il quarto caso studio con cui è stato confrontato il presente lavoro è tratto da un articolo di Gurieff e Lant (2007). In questo studio, svoltosi all'Università del Queensland, è stata effettuata una valutazione del ciclo di vita, sia dal punto di vista ambientale sia economico, del processo di produzione dei PHA da colture miste. Tale processo è stato confrontato con la produzione di PHA da colture pure e di HDPE. Dai risultati si evince che vi è una chiara necessità di ottimizzare l'intero processo di produzione del PHA da colture miste. La produzione di energia è il fattore che contribuisce maggiormente ai costi del processo e all'impatto ambientale. Se si rendessero disponibili fonti di energia rinnovabile affidabili ed economiche, grazie all'aiuto della legislazione, e dei sussidi, l'attuale processo diverrebbe interessante sia dal punto di vista finanziario che ambientale. I confini del sistema sono del tipo "cradle-to-gate": viene considerata soltanto la fase di produzione del polimero e vengono omesse la fase d'uso e il fine vita. La materia prima

utilizzata è costituita da acque reflue provenienti dall'industria alimentare, nel presente studio analogamente vengono utilizzati fanghi derivanti dai processi di depurazione delle acque reflue. In entrambi i casi si assume che le biomasse in ingresso al processo siano scarti entranti a impatto zero. I risultati mostrano che nello studio di Gurieff e Lant (2007) i processi più energivori sono le centrifughe poste nella fase di filtrazione della biomassa e ciò è in linea con il presente studio. Infatti hanno ottenuto un risultato di 20,4 kg CO₂eq/kg PHA, mentre nel presente studio si ottengono 27 kg CO₂eq/kg PHA per i fanghi e 26 kg CO₂eq/kg PHA per le vinacce.

4 Conclusioni

L'obiettivo del presente studio è valutare la sostenibilità ambientale di un processo innovativo di produzione di PHA da biomasse residuali dell'industria vitivinicola applicando la metodologia LCA. I sottoprodotti, vinaccia e fanghi, sono sottoposti a digestione anaerobica per produrre acidi grassi volatili (VFA), che a loro volta sono utilizzati per alimentare una coltura microbica mista in grado di accumulare granuli di PHA intracellulari come riserva di carbonio ed energia.

Tale studio si inserisce all'interno del progetto VALSOVIT, attraverso il quale si vuole mettere in luce l'importanza dell'utilizzo dei sottoprodotti della filiera vitivinicola per produrre prodotti ad alto valore aggiunto rendendo l'industria maggiormente sostenibile sia a livello ambientale sia a livello economico, nell'ottica di un'economia più circolare.

Il processo di produzione dei PHA analizzato in questo studio è stato testato a scala di laboratorio nell'ambito del progetto VALSOVIT, mentre la valutazione di sostenibilità è stata effettuata a livello industriale, dopo aver effettuato un upscaling del processo.

Inoltre, si è valutato non solo il fabbisogno energetico e le emissioni di gas serra legate al ciclo di vita dei PHA, ma anche tutti gli altri aspetti ambientali indicati dal metodo ILCD/PEF v1.09. Infine, le prestazioni ambientali dei PHA sono state confrontate con quelle di una plastica a base petrolchimica e di due plastiche alternative bio-based. La valutazione delle performances ambientali è stata condotta secondo l'approccio LCA, coerente con la normativa ISO 14040. Per l'analisi LCA è stato utilizzato il software GaBi 8.1 come supporto per la modellazione del sistema di prodotto e per la creazione di scenari alternativi.

Dallo studio è emerso che le prestazioni ambientali del PHA per le diverse categorie di impatto sono in genere peggiori di quelle delle altre plastiche analizzate. I principali impatti derivano dalla fase di produzione della biomassa, che risulta essere quella maggiormente energivora; proprio i processi di produzione di energia elettrica, energia termica e vapore, insieme al processo di produzione dei nutrienti necessari alla crescita della biomassa, risultano essere quelli maggiormente impattanti, e non sono compensati dai crediti ottenuti dal fine vita.

Le fasi di normalizzazione e ponderazione dei risultati, e quindi la loro sintesi in un valore unico che possa indicare quale sia l'alternativa migliore in assoluto, non sono ancora state standardizzate nel metodo LCA, di conseguenza non sono rese obbligatorie. Nel presente studio si è perciò deciso di non applicarle, per non perdere informazione e per non introdurre un fattore di soggettività. È comunque piuttosto evidente dall'osservazione del profilo ambientale degli scenari rispetto a tutte le categorie di impatto scelte che il PP mostra performances migliori rispetto a PHA, Bio-PP e PLA. Questo è facilmente spiegabile dall'osservazione del fatto che la tecnologia di produzione del PP è ampiamente utilizzata in tutto il mondo ed efficientata al massimo anche dal punto di vista ambientale, mentre le tecnologie di produzione delle bioplastiche sono più giovani e probabilmente migliorabili. Inoltre, il Bio-PP ed il PLA utilizzati per il confronto derivano da colture dedicate e quindi risentono delle problematiche a queste correlate (consumo di suolo, consumo di acqua, utilizzo di fertilizzanti e di pesticidi). È anche estremamente importante tenere in considerazione il fatto che la non biodegradabilità del PP non è un aspetto considerato nell'analisi LCA, in quanto di ciò non si tiene conto in nessuna categoria di impatto (es. ecotossicità e tossicità umana) mentre si tratta di un'importante svantaggio.

Concludendo è possibile affermare che i PHA prodotti a partire da scarti dell'industria vitivinicola sono di grande interesse in quanto bio-based e biodegradabili e promettenti anche in considerazione degli ampi margini di miglioramento ancora possibili nel processo produttivo.

5 Allegato 1

Di seguito sono riportate le categorie d'impatto non discusse nel paragrafo 3.3.

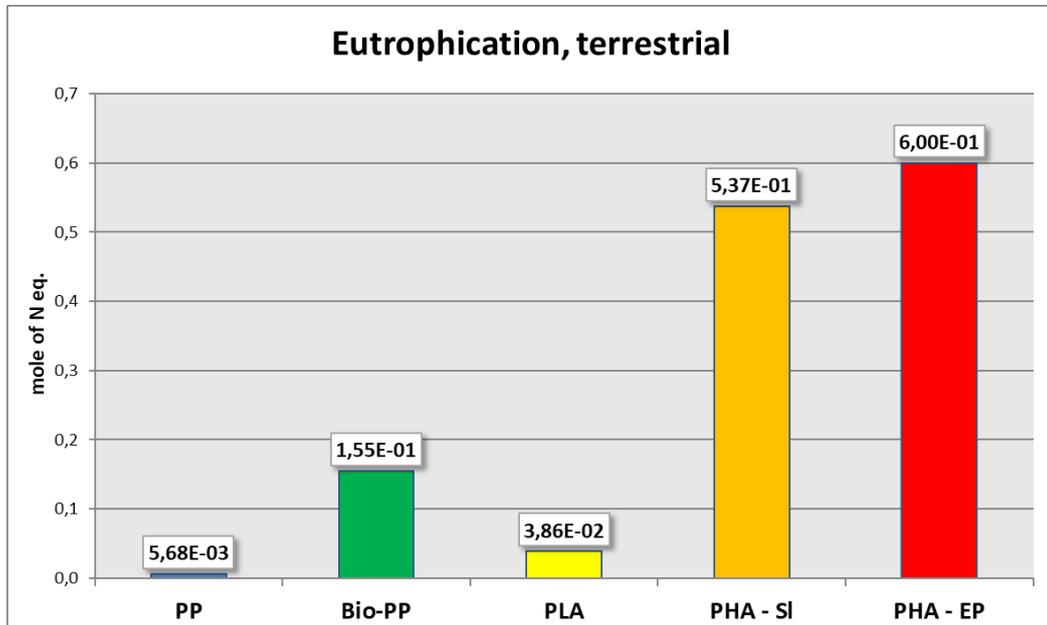


Figura 42 - Eutrofizzazione terrestre: scenari a confronto

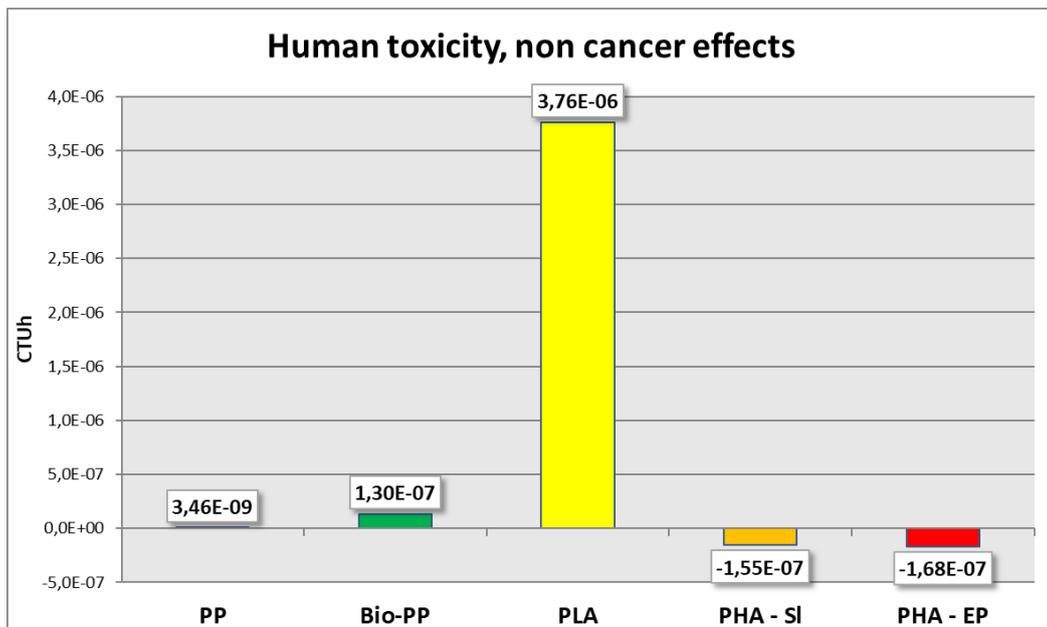


Figura 43 - Tossicità sull'uomo con effetti non cancerogeni

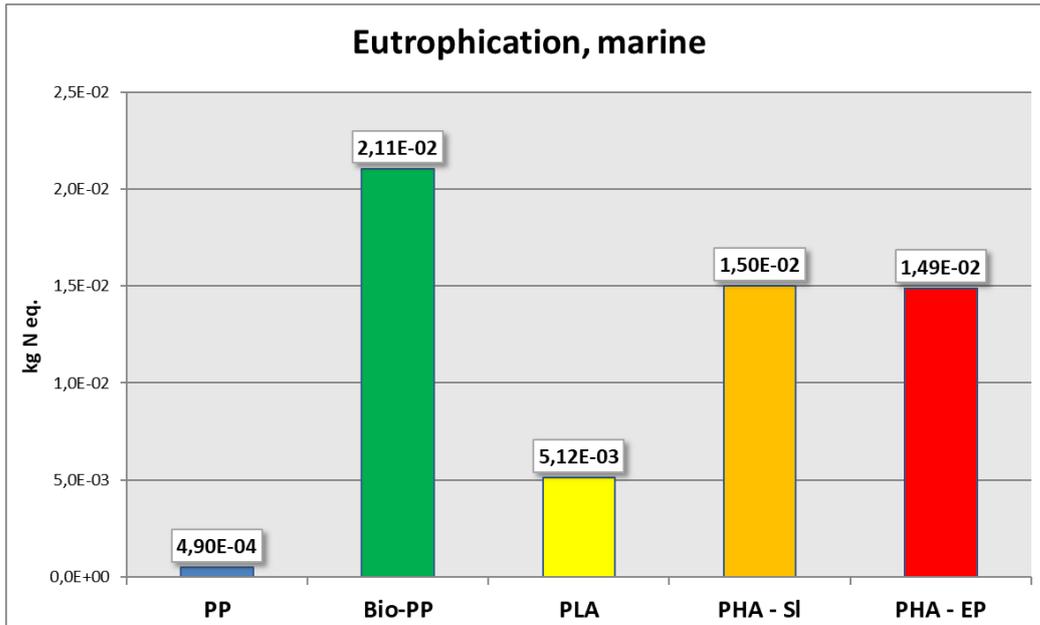


Figura 44 - Eutrofizzazione marina

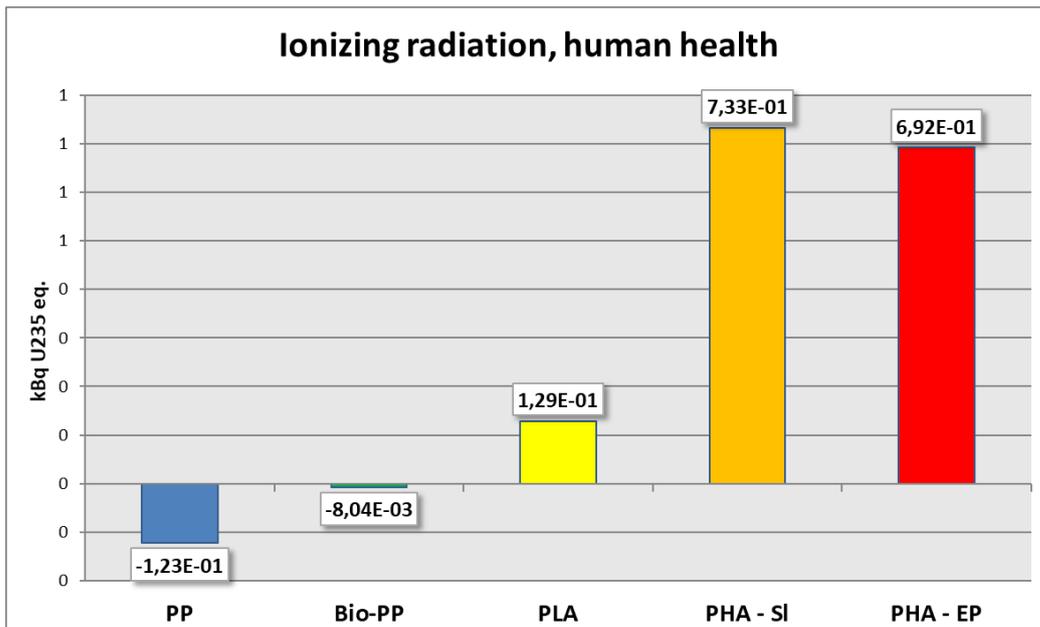


Figura 45 - Radiazione ionizzante: scenari a confronto

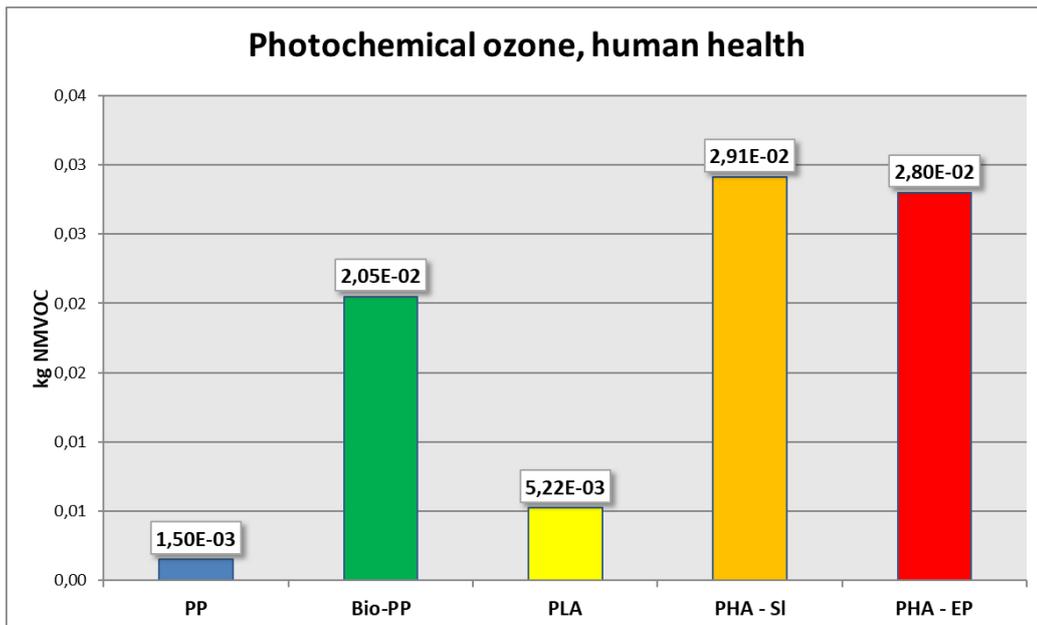


Figura 46 - Formazione dell'ozono fotochimico

6 Bibliografia

- Albuquerque, M. G. E., Eiroa, M., Torres, C., Nunes, B. R., & Reis, M. A. M. (2007). Strategies for the development of a side stream process for polyhydroxyalkanoate (PHA) production from sugar cane molasses. *Journal of Biotechnology*, 130(4), 411–421. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2007.05.011>
- Anjum, A., Zuber, M., Zia, K. M., Noreen, A., Anjum, M. N., & Tabasum, S. (2016). Microbial production of polyhydroxyalkanoates (PHAs) and its copolymers: A review of recent advancements. *International Journal of Biological Macromolecules*, 89, 161–174. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.04.069>
- Antoniou, P. H., Levitt, C. E., & Schreihans, C. (2011). Managing Value Chain Strategy. *Journal of Management & Marketing Research*, 9(2), 1–11. Retrieved from <http://search.ebscohost.com.ezproxy.liv.ac.uk/login.aspx?direct=true&db=eda&AN=74559439&site=eds-live&scope=site>
- ARPAE - Agenzia regionale per la prevenzione, l'ambiente e l'energia D.-R. (2016). Atti amministrativi - COOP . AGRICOLA DI SAN BIAGIO , FAENZA - AUTORIZZAZIONE UNICA AMBIENTALE.
- Baldo, G. L., Marino, M., & Rossi, S. (2005). *Analisi del Ciclo di Vita (LCA)*.
- Bano, V. (n.d.). Materiali e prodotti polimerici, tecnologie costruttive e strategie progettuali - Proprietà, caratteristiche prestazionali, lavorazioni, additivi, invecchiamento e degrado.
- Beccari, M., Bertin, L., Dionisi, D., Fava, F., Lampis, S., Majone, M., ... Villano, M. (2009). Exploiting olive oil mill effluents as a renewable resource for production of biodegradable polymers through a combined anaerobic-aerobic process. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84(6), 901–908. <https://doi.org/10.1002/jctb.2173>
- Bengtsson, S., Werker, A., Christensson, M., & Welander, T. (2008). Production of polyhydroxyalkanoates by activated sludge treating a paper mill wastewater. *Bioresource Technology*, 99(3), 509–516. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.020>
- Bruschi, I. (2017). Economia circolare: produrre, consumare, riutilizzare.
- Bugnicourt, E., Cinelli, P., Lazzeri, A., & Alvarez, V. (2014). Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging. *Express Polymer Letters*, 8(11), 791–808. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.82>
- Byrom, D. (1994). Plastics from microbes. Microbial synthesis of polymers and polymer precursors. *Advanced Materials*, 5–33. Retrieved from

<http://doi.wiley.com/10.1002/adma.19950071218>

- Campanari, S., E Silva, F. A., Bertin, L., Villano, M., & Majone, M. (2014). Effect of the organic loading rate on the production of polyhydroxyalkanoates in a multi-stage process aimed at the valorization of olive oil mill wastewater. *International Journal of Biological Macromolecules*, *71*, 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.06.006>
- Carol Sze Ki Lin, Lucie A. Pfaltzgraff, Lorenzo Herrero-Davila, Egid B. Mubofu, Solhy Abderrahim, James H. Clark, Apostolis A. Koutinas, Nikolaos Kopsahelis, Katerina Stamatelatou, Fiona Dickson, Samartha Thankappan, Zahouily Mohamed, R. B. and R. L. (2013). Food waste as a valuable resource for the production of chemicals, materials and fuels. Current situation and global perspective. *Energy & Environmental Science*, *426*.
- Commissione Europea. (2012). L'innovazione per una crescita sostenibile: una bioeconomia per l'Europa.
- Commissione Europea. (2015). Piano d'azione dell'Unione europea per l'economia circolare, *369*.
- Corepla. (2016). Relazione sulla gestione 2016.
- De Feo, G., De Gisi, S., Galasso, M., & Flaccovio, D. (2013). Fanghi di depurazione: produzione, caratterizzazione e trattamento, *192*.
- Dionisi, D., Majone, M., Tandoi, V., & Beccari, M. (2001). Sequencing batch reactor: Influence of periodic operation on performance of activated sludges in biological wastewater treatment. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *40*(23), 5110–5119. <https://doi.org/10.1021/ie001008k>
- Dionisi, D., Majone, M., Vallini, G., Di Gregorio, S., & Beccari, M. (2006). Effect of the applied organic load rate on biodegradable polymer production by mixed microbial cultures in a sequencing batch reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, *93*(1), 76–88. <https://doi.org/10.1002/bit.20683>
- Ellen MacArthur Foundation. (2013). Towards the Circular Economy. *Ellen MacArthur Foundation*, *1*, 1–96. <https://doi.org/10.1162/108819806775545321>
- Emadian, S. M., Onay, T. T., & Demirel, B. (2017). Biodegradation of bioplastics in natural environments. *Waste Management*, *59*, 526–536. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.006>
- ENEA. (2010). DEPUIS: Design of Environmentally friendly Products Using Information Standards. Retrieved from <http://www.depuis.enea.it/>
- European Bioplastics. (2016). What are bioplastics?, (June), 2014. Retrieved from <http://www.bancodealimentos.es/bancos/aprende/queson>
- European Commission. (2012). Commission staff working document accompanying the document communication on innovating for sustainable growth: a bioeconomy for Europe, *51*.

- European Commission -- Joint Research Centre -- Institute for Environment and Sustainability. (2010). *International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook - General guide for Life Cycle Assessment -- Detailed guidance. Constraints*. <https://doi.org/10.2788/38479>
- European Commission - Joint Research Centre - Institute for Environment and Sustainability. (2010). *Framework and Requirements for Life Cycle Impact Assessment Models and Indicators. International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook*. <https://doi.org/10.2788/38719>
- Galletti, P., Samorì, C., Conti, R., & Beglaryan, S. (2016). Feasibility study and technological report on PHAs and their production from winewaste, 1–31.
- Gogolewski, S., Jovanovic, M., Perren, S. M., Dillon, J. G., & Hughes, M. K. (1993). The effect of melt-processing on the degradation of selected polyhydroxyacids: polylactides, polyhydroxybutyrate, and polyhydroxybutyrate-co-valerates. *Polymer Degradation and Stability*, *40*(3), 313–322. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(93\)90137-8](https://doi.org/10.1016/0141-3910(93)90137-8)
- Greco, S.L., Wilson, A., Spengler, J.D. & Levy, J. I. (2007). Spatial patterns of mobile source particulate matter emissions-to-exposure relationships across the United States, *41*, 1011–1025. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.09.025>
- Gurieff, N., & Lant, P. (2007). Comparative life cycle assessment and financial analysis of mixed culture polyhydroxyalkanoate production. *Bioresource Technology*, *98*(17), 3393–3403. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.10.046>
- Harding, K. G., Dennis, J. S., von Blottnitz, H., & Harrison, S. T. L. (2007). Environmental analysis of plastic production processes: Comparing petroleum-based polypropylene and polyethylene with biologically-based poly- β -hydroxybutyric acid using life cycle analysis. *Journal of Biotechnology*, *130*(1), 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2007.02.012>
- Hoekje, Z. (1960). Method of making absorbable surgical sutures from poly-beta-hydroxy acids, 5–7.
- Holmes, P. A. (1985). Applications of PHB - A microbially produced biodegradable thermoplastic. *Physics in Technology*, *16*, 32–36. <https://doi.org/10.1088/0305-4624/16/1/305>
- Holmes, P. A. (1988). Biologically produced (R)-3-hydroxy-alkanoate polymers and copolymers. In *Developments in Crystalline Polymers* (pp. 1–65). <https://doi.org/10.1016/B978-0-7020-2797-0.00001-1>
- Holmes, P. A. (1998). Biologically produced (R)-3-hydroxy-alkanoate polymers and copolymers. In *Developments in Crystalline Polymers* (Vol. 2, pp. 1–65). <https://doi.org/10.1016/B978-0-7020-2797-0.00001-1>
- Hottle, T. A., Bilec, M. M., & Landis, A. E. (2013). Sustainability assessments of bio-based polymers. *Polymer Degradation and Stability*.

<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.016>

- Humbert, S. (2010). *Geographically differentiated life-cycle impact assessment of human health. Dissertation Abstracts International: Section B: The Sciences and Engineering*. Retrieved from <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=psyh&AN=2010-99220-018&site=ehost-live>
- Hunt, R. G., & Franklin, W. E. (1996). LCA - How it Came about - Personal Reflections on the Origin and the Development of LCA in the USA. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 1, 4–7. <https://doi.org/10.1007/BF02978624>
- ISO 14040. (2006). Environmental management — Life cycle assessment — Principles and framework. *Iso 14040, 2006*, 1–28. <https://doi.org/10.1136/bmj.332.7550.1107>
- ISO 14044. (2006). Environmental management -- Life cycle assessment -- Requirements and guidelines. The International Organization for Standardization. *Iso 14044*, 46. Retrieved from http://www.iso.org/iso/catalogue_detail?csnumber=38498
- Jacquel, N., Lo, C. W., Wu, H. S., Wei, Y. H., & Wang, S. S. (2007). Solubility of polyhydroxyalkanoates by experiment and thermodynamic correlations. *AIChE Journal*, 53(10), 2704–2714. <https://doi.org/10.1002/aic.11274>
- JRC European commission. (2011). *ILCD Handbook: Recommendations for Life Cycle Impact Assessment in the European context*. <https://doi.org/10.278/33030>
- Khoo, H. H., Tan, R. B. H., & Chng, K. W. L. (2010). Environmental impacts of conventional plastic and bio-Based carrier bags. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 15(3), 284–293. <https://doi.org/10.1007/s11367-010-0162-9>
- Kim, S., & Dale, B. (2005). Life Cycle Assessment Study of Biopolymers (Polyhydroxyalkanoates)-Derived from No-Tilled Corn (11 pp). *The International Journal of Life Cycle Assessment*. Retrieved from http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi?db=pubmed&cmd=Retrieve&dopt=AbstractPlus&list_uids=11602483556757123498related:qrHRgFJNBK E J
- Kim, S., & Dale, B. E. (2005). Life cycle assessment study of biopolymers (Polyhydroxyalkanoates) derived from no-tilled corn. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 10(3), 200–210. <https://doi.org/10.1065/lca2004.08.171>
- Koller, M., Salerno, A., Muhr, A., Reiterer, A., & Chiellini, E. (n.d.). World's largest Science, Technology & Medicine Open Access book publisher Wiley Lactose as a Raw Material for Microbial Production of Biodegradable Polyesters.

- Krausmann, F., Gingrich, S., Eisenmenger, N., Erb, K. H., Haberl, H., & Fischer-Kowalski, M. (2009). Growth in global materials use, GDP and population during the 20th century. *Ecological Economics*, 68(10), 2696–2705. <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2009.05.007>
- Kusaka, S., Iwata, T., & Doi, Y. (1998). Microbial synthesis and properties of ultra-high-molecular-weight poly[(R)-3-hydroxybutyrate]. *J Macromol Sci Pure Appl Chem A*, 35(2), 319–335.
- Laycock, B., Halley, P., Pratt, S., Werker, A., & Lant, P. (2014). The chemomechanical properties of microbial polyhydroxyalkanoates. *Progress in Polymer Science*, 39(2), 397–442. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.06.008>
- Lee, S. Y. (1995). Bacterial polyhydroxyalkanoates. *Biotechnology and Bioengineering*. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0290\(19960105\)49:1<1::AID-BIT1>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0290(19960105)49:1<1::AID-BIT1>3.0.CO;2-P)
- Ligero, P., De Vega, A., & Soto, M. (2001). Influence of HRT (hydraulic retention time) and SRT (solid retention time) on the hydrolytic pre-treatment of urban wastewater. *Water Science and Technology*, 44(4), 7–14.
- Metcalf & Eddy. (2006). *Ingegneria delle acque reflue: trattamento e riuso*.
- Noda, I., Green, P. R., Satakowski, M. M., & Schectman, L. A. (2005). Preparation and Properties of a Novel Class of Polyhydroxyalkanoate Copolymers. *Biomacromolecules*, 6(2), 580–586. [https://doi.org/S1525-7797\(04\)09472-3](https://doi.org/S1525-7797(04)09472-3)
- Platas Barradas, O., Jandt, U., Da Minh Phan, L., Villanueva, M., Rath, A., Reichl, U., ... Zeng, A.-P. (2011). Criteria for bioreactor comparison and operation standardisation during process development for mammalian cell culture. *BMC Proceedings*, 5(Suppl 8), P47. <https://doi.org/10.1186/1753-6561-5-S8-P47>
- Posen, I. D., Jaramillo, P., & Griffin, W. M. (2016). Uncertainty in the Life Cycle Greenhouse Gas Emissions from U.S. Production of Three Biobased Polymer Families. *Environmental Science and Technology*, 50(6), 2846–2858. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05589>
- Progetto Valsovit. (2016). Valsovit, 1–55. Retrieved from http://www.valsovit.it/nqcontent.cfm?a_id=13622
- Provincia di Ravenna. (2015). *Autorizzazione integrata ambientale, provvedimento n. 2580*.
- Reis, M., Albuquerque, M., Villano, M., & Majone, M. (2011). Mixed culture processes for polyhydroxyalkanoate production from agro-industrial surplus/organic wastes as feedstocks. *Comprehensive Biotechnology*, (August), 669–83.
- Righi, S., Baioli, F., Samorì, C., Galletti, P., Tagliavini, E., Stramigioli, C., ... Fantke, P. (2017). A life cycle assessment of poly-hydroxybutyrate extraction from microbial biomass using dimethyl carbonate. *Journal of Cleaner Production*, 168, 692–707. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.227>

- Righi, S., Vogli, L., & Macrelli, S. (2016). BioGrapPa Life Cycle Assessment REPORT.
- Ruggieri, L., Cadena, E., Martínez-Blanco, J., Gasol, C. M., Rieradevall, J., Gabarrell, X., ... Sánchez, A. (2009). Recovery of organic wastes in the Spanish wine industry. Technical, economic and environmental analyses of the composting process. *Journal of Cleaner Production*, *17*(9), 830–838. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2008.12.005>
- Sakamoto, Y. (2012). Life cycle assessment of biodegradable plastics. *Journal of Shanghai Jiaotong University (Science)*, *17*(3), 327–329. <https://doi.org/10.1007/s12204-012-1279-8>
- Salehizadeh, H., & Van Loosdrecht, M. C. M. (2004). Production of polyhydroxyalkanoates by mixed culture: Recent trends and biotechnological importance. *Biotechnology Advances*, *22*(3), 261–279. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2003.09.003>
- Samorì, C., Abbondanzi, F., Galletti, P., Giorgini, L., Mazzocchetti, L., Torri, C., & Tagliavini, E. (2015). Extraction of polyhydroxyalkanoates from mixed microbial cultures: Impact on polymer quality and recovery. *Bioresource Technology*, *189*, 195–202. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.062>
- Serafim, L. S., Lemos, P. C., Albuquerque, M. G. E., & Reis, M. A. M. (2008). Strategies for PHA production by mixed cultures and renewable waste materials. *Applied Microbiology and Biotechnology*, *81*(4), 615–628. <https://doi.org/10.1007/s00253-008-1757-y>
- SETAC. (1993). *A Conceptual Framework for Life Cycle Impact Assessment*.
- Shen, L., Haufe, J., Patel, M. K., & Science, G. (2009). Product overview and market projection of emerging bio-based plastics. *Group Science, Technology and Society*, (June), 41. <https://doi.org/10.1002/9780470697474.ch1>
- Steinbüchel, A., & Lütke-Eversloh, T. (2003). Metabolic engineering and pathway construction for biotechnological production of relevant polyhydroxyalkanoates in microorganisms. *Biochemical Engineering Journal*. [https://doi.org/10.1016/S1369-703X\(03\)00036-6](https://doi.org/10.1016/S1369-703X(03)00036-6)
- Taguchi, S., & Doi, Y. (2004). Evolution of Polyhydroxyalkanoate (PHA) production system by “enzyme evolution”: Successful case studies of directed evolution. *Macromolecular Bioscience*, *4*(3), 145–156. <https://doi.org/10.1002/mabi.200300111>
- U.S.Congress, O. of T. A. (1993). Biopolymers : Making Materials Nature’s Way September 1993. *Office of Technology Assessment*, (September), 1–80.
- Valentino, F., Morgan-Sagastume, F., Campanari, S., Villano, M., Werker, A., & Majone, M. (2017). Carbon recovery from wastewater through bioconversion into biodegradable polymers. *New Biotechnology*, *37*, 9–23. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2016.05.007>
- Valera, M. (2001). Poliidrossialcanoati polimeri biodegradabili del futuro? *La*

Chimica E L'industria, 1–7.

- van Oers, L., de Koning, A., Guinee, J. & Huppes, G. (2002). Abiotic Resource Depletion in LCA . Amsterdam: Road and Hydraulic Engineering Institute, Ministry of Transport and Water., 2002.
- Vázquez-Rowe, I., Golkowska, K., Lebuf, V., Vaneeckhaute, C., Michels, E., Meers, E., ... Koster, D. (2015). Environmental assessment of digestate treatment technologies using LCA methodology. *Waste Management*, 43, 442–459. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.05.007>
- Weiland, P. (2010). Biogas production: Current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85(4), 849–860. <https://doi.org/10.1007/s00253-009-2246-7>
- Yates, M. R., & Barlow, C. Y. (2013). Life cycle assessments of biodegradable, commercial biopolymers—A critical review. *Resources, Conservation and Recycling*, 78, 54–66. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.06.010>

7 Sitografia

- [1] www.chemistryworld.com
- [2] www.chimicare.org
- [3] www.chimicaverde.it
- [4] www.adnkronos.com
- [5] www.regionieambiente.it
- [6] www.matrec.com
- [7] www.inumeridelvino.it
- [8] www.grappamarolo.it
- [9] www.huffingtonpost.it
- [10] www.valsovit.it
- [11] www.tavernello.it
- [12] www.isprambiente.gov.it
- [13] ec.europa.eu/environment/ipp
- [14] eplca.jrc.ec.europa.eu
- [15] www.plasticseurope.org
- [16] gabi-documentation-2017.gabi-software.com

8 Ringraziamenti

Al termine del mio lavoro di tesi magistrale desidero ringraziare Roberto Conti e Cristian Torri per le informazioni, i dati forniti e l'aiuto nella comprensione del processo di produzione dei PHA.

L'ing. Stefano Macrelli per il supporto, la costante disponibilità e i numerosi chiarimenti.

Luca Stramare di COREPLA per avermi fornito le informazioni necessarie alla realizzazione del fine vita delle plastiche.

Infine, ringrazio Filippo Baioli per i numerosi consigli e l'assistenza nell'elaborazione del modello.