

ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITA' DI BOLOGNA
SCUOLA DI SCIENZE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN ANALISI E GESTIONE DELL' AMBIENTE

**Life cycle assessment sul processo di produzione
di poliidrossialcanoati da coltura pura**

Pseudomonas putida

TESI DI LAUREA IN SISTEMI DI GESTIONE AMBIENTALE, DI POLITICA ED
ECONOMIA AMBIENTALE

Relatore

Prof.ssa Serena Righi

Presentata da

Salvatore Dimartino

Correlatori

Dott. Luciano Vogli

Dott. Stefano Macrelli

Sessione unica

Anno Accademico 2018/2019

INDICE

1. INTRODUZIONE	1
1.1. Progetto Valsovit.....	3
1.2. Processo di vinificazione.....	5
1.2.1. Vinaccia materiale di partenza.....	7
1.2.2. Attività svolte da Caviro Distillerie s.r.l.	12
1.3. Le bioplastiche	16
1.3.1. I poliidrossialcanoati (PHA)	18
1.3.2. Processi produttivi industriali di PHA	23
1.3.3. Processi sviluppati in laboratorio.....	26
1.4. Life Cycle Assessment (LCA)	27
1.4.1. Sostenibilità ambientale	27
1.4.2. Lo Standard ISO 14040	29
1.4.3. Generalità del metodo	29
1.4.3.1. Definizione dell'obiettivo e campo di applicazione.....	33
1.4.3.2. Analisi di inventario (LCI)	35
1.4.3.3. Analisi degli impatti (LCIA)	36
1.4.3.4. Interpretazione e miglioramento.....	38
1.4.4. Analisi LCA applicata alla produzione di PHA.....	38
2. MATERIALI E METODI.....	42
2.1. Obiettivo e campo di applicazione	42
2.1.1. Produzione di PHA in laboratorio.....	43
2.1.1.1. Produzione di VFA	43
2.1.1.2. Coltivazione della biomassa ed arricchimento in PHA	44
2.1.2. Estrazione dei PHA dalla biomassa	45
2.1.3. Unità funzionale.....	45

2.1.4.	Confini del sistema	46
2.1.5.	Scenari alternativi	46
2.1.5.1.	Scenario 1 estrazione con DCE	46
2.1.5.2.	Scenario 2 estrazione con DMC	47
2.1.5.3.	Scenario 3 estrazione con SDS	48
2.1.5.4.	Scenario 4 estrazione con NH ₄ -laurato.....	49
2.1.5.5.	PP.....	50
2.1.5.6.	Bio-PP.....	50
2.1.5.7.	PLA.....	51
2.2.	Analisi d’inventario.....	52
2.2.1.	Assunzioni.....	52
2.3.	Valutazione degli impatti	52
2.3.1.	Categorie d’impatto	53
2.3.1.1.	Acidification (Livello II)	54
2.3.1.2.	Climate change, excluded and included biogenic carbon (Livello I) ...	54
2.3.1.3.	Ecotoxicity freshwater (Livello II/III).....	55
2.3.1.4.	Eutrophication freshwater (Livello II).....	56
2.3.1.5.	Eutrophication marine (Livello II)	56
2.3.1.6.	Eutrophication terrestrial (Livello II)	57
2.3.1.7.	Human toxicity, cancer effects and non-cancer effects (Livello II/III)	57
2.3.1.8.	Ionizing radiation, human health (Livello II)	57
2.3.1.9.	Land use (Livello III)	58
2.3.1.10.	Ozone depletion (Livello I)	58
2.3.1.11.	Particulate matter/respiratory inorganics (Livello II/III).....	59
2.3.1.12.	Photochemical ozone formation (Livello II)	59
2.3.1.13.	Resource depletion water (Livello II).....	60
2.3.1.14.	Resource depletion mineral, fossils and renewables (Livello II)	60

2.3.1.15. Primary energy demand.....	61
2.4. Software GaBi 8.1	61
3. RISULTATI.....	62
3.1. Analisi d’inventario (LCI).....	62
3.2. Modello implementato con il software GaBi 8.1™	70
3.2.1. Produzione dei PHA	71
3.2.1.1. Produzione dei VFA	71
3.2.1.2. Produzione della biomassa arricchita in PHA	73
3.2.1.3. Estrazione dei PHA	74
3.2.1.3.1. Estrazione con DCE	75
3.2.1.3.2. Estrazione con DMC	77
3.2.1.3.3. Estrazione con SDS	78
3.2.1.3.4. Estrazione con NH ₄ -laurato.....	79
3.2.1.4. End of life	81
3.2.2. Modelli di comparazione con altri polimeri.....	82
3.2.2.1. PP.....	82
3.2.2.2. Bio-PP.....	84
3.2.2.3. PLA.....	86
3.3. Valutazione degli impatti ambientali (LCIA)	88
3.3.1. Analisi di dettaglio delle categorie d’impatto	100
3.3.1.1. Acidificazione.....	101
3.3.1.2. Cambiamento climatico, escl. ed incl. carbonio biogenico	102
3.3.1.3. Ecotossicità di acque dolci	104
3.3.1.4. Eutrofizzazione delle acque dolci.....	105
3.3.1.5. Tossicità umana con effetto cancerogeno.....	106
3.3.1.6. Uso del suolo	107
3.3.1.7. Assottigliamento dello strato di ozono	109

3.3.1.8. Particolato atmosferico	110
3.3.1.9. Consumo idrico.....	111
3.3.1.10. Consumo di risorse minerali, fossili e rinnovabili.....	112
3.3.1.11. Domanda di energia primaria	114
3.3.2. Confronto con altre plastiche	115
4. DISCUSSIONE	121
5. CONCLUSIONI.....	125
6. BIBLIOGRAFIA	127
7. SITOGRAFIA	132
ALLEGATO	133

INDICE FIGURE

Figura 1- Attività svolte all'interno del progetto Valsovit.	4
Figura 2 - Vinaccia (Ganz, 2017).	7
Figura 3 – Impianto Gruppo Caviro (Fonte: Caviro.com).	12
Figura 4 - Rappresentazione del modello di economia circolare del gruppo Caviro (Fonte: Caviro.com).	15
Figura 5 - Produzione globale bioplastiche (European Bioplastics, 2016).	16
Figura 6 - Classificazione delle plastiche (European Bioplastics, 2017).	17
Figura 7 – Struttura chimica generale PHA (Valera, 2001).	18
Figura 8 – Processo industriale di produzione di PHA (Chen, 2010).	24
Figura 9 - Processo di produzione di PHA (www.biomer.de, 2018).	25
Figura 10 - Processo di estrazione di PHA (www.biomer.de, 2018).	25
Figura 11 - Processo a scala di laboratorio di produzione di PHA da vinacce (Martinez et al., 2016).	26
Figura 12- L'impronta ecologica misura ciò che noi consumiamo in termini di risorse ogni anno e valuta quanti rifiuti produciamo e la loro capacità di essere assorbiti dall'ambiente che ci circonda (greenreport.it).	28
Figura 13 - Fasi del ciclo di vita	32
Figura 14 –Schema produzione di PHA in laboratorio.	43
Figura 15- Confini del sistema del processo analizzato.	46
Figura 16 - Schema scenario 4 “DCE”.	47
Figura 17 – Schema scenario 2 “DMC”.	48
Figura 18 – Schema scenario 3 “SDS”.	49
Figura 19 – Schema scenario 4 “NH ₄ -laurato”.	49
Figura 20 – Piano “Life Cycle”.	70
Figura 21 - Piano principale per il modello di produzione di PHA.	71
Figura 22 – Piano secondario “VFA production” del piano di produzione di PHA.	71
Figura 23 - Piano “ Spreading anaerobic sludge”.	72
Figura 24 – Piano “Biomass production”.	73
Figura 25 – Piano PHA extraction.	75
Figura 26 – Piano PHA extraction with DCE.	75
Figura 27 – Piano Biomass & DCE mixing.	76
Figura 28 – Piano PHA extraction with DCE (subplan).	77
Figura 29 – Piano PHA extraction with DMC.	77
Figura 30 – Piano PHA extraction DMC (subplan).	78

Figura 31 – Piano extraction with SDS.....	79
Figura 32 – Piano PHA extraction with NH ₄ -laurato.	80
Figura 33 – Piano End of life.....	82
Figura 34 - Scenari a confronto. Analisi del ciclo di vita per le categorie: acidificazione, cambiamento climatico incl. ed escl. il carbonio biogenico, ecotossicità acque dolci, eutrofizzazione acque dolci, eutrofizzazione marina.....	91
Figura 35 Scenari a confronto. Analisi del ciclo di vita per le categorie: ecotossicità terrestre, tossicità umana con effetto cancerogeno, tossicità umana con effetto non cancerogeno, radiazione ionizzante, uso del suolo e assottigliamento dello strato di ozono.....	92
Figura 36 – Scenari a confronto. Analisi del ciclo di vita per le categorie: particolato atmosferico, riduzione ozono fotochimico, consumo d’acqua, consumo di minerali fossili e rinnovabili e domanda energetica.	93
Figura 37 - Analisi dei contributi relativi delle singole fasi del ciclo di vita di PHA estrazione con DCE.....	96
Figura 38 - Analisi dei contributi relativi delle singole fasi del ciclo di vita. Scenario 2, estrazione con DMC.	97
Figura 39 - Analisi dei contributi relativi delle singole fasi del ciclo di vita. Scenario 3, estrazione con SDS.	98
Figura 40 - Analisi dei contributi relativi delle singole fasi del ciclo di vita. Scenario 4, estrazione con NH ₄ -laurato.	99
Figura 41 – Acidificazione, confronto fra metodi estrattivi.....	101
Figura 42 - Cambiamento climatico, escluso carbonio biogenico, confronto fra scenari.....	103
Figura 43 - Cambiamento climatico, incluso carbonio biogenico, confronto fra scenari.	103
Figura 44 – Ecotossicità acque dolci, confronto fra scenari.	104
Figura 45 - Eutrofizzazione acque dolci, confronto fra scenari.	105
Figura 46 - Tossicità umana con effetti cancerogeni, confronto fra scenari.	107
Figura 47 – Uso del suolo, confronto fra scenari.....	108
Figura 48 - Assottigliamento dello strato di ozono, scenari a confronto.	109
Figura 49 - Particolato atmosferico, confronto fra scenari.	110
Figura 50 - Consumo idrico, scenari a confronto.....	112
Figura 51 - Consumo di risorse minerali, fossili e rinnovabili, confronto fra scenari.....	113
Figura 52 - Domanda di energia primaria, scenari a confronto	114
Figura 53 – Categorie d’impatto ILCD/PEF recommendations v1.09. e primary energy demand relative alle plastiche: PP, Bio-PP PLA e PHA.....	118
Figura 54 - Eutrofizzazione marina.	133

Figura 55 – Eutrofizzazione terrestre.....	133
Figura 56 - Tossicità sull'uomo con effetti non cancerogeni.	134
Figura 57 - Radiazione ionizzante.	134
Figura 58 - Formazione dell'ozono fotochimico.	135

INDICE TABELLE

Tabella 1 - Composizione media della vinaccia (De Rosa & Castagner, 1994).....	9
Tabella 2 - Principali poliidrossialcanoati prodotti in natura n= numero di CH ₂ nella catena lineare (Valera, 2001).	20
Tabella 3 – Principali aziende produttrici di PHA a livello mondiale (Chanprateep, 2010) ...	23
Tabella 4 – GWP e domanda cumulativa energetica di studi LCA su PHA.....	39
Tabella 5 - Lista nutrienti terreno minerale.	44
Tabella 6 – Flussi in input e output: VFA production e Biomass production.	63
Tabella 7 - Flussi in input e output dell'estrazione con DCE.	64
Tabella 8 - Flussi in input e output dell'estrazione con DMC.....	66
Tabella 9 - Flussi in input e output dell'estrazione con SDS.....	68
Tabella 10 - Flussi in input e output dell'estrazione con NH ₄ -laurato.	69
Tabella 11 - Risultati relativi allo scenario 1: estrazione con DCE.....	89
Tabella 12 - Risultati relativi allo scenario 2: estrazione con DMC.....	89
Tabella 13- Risultati relativi allo scenario 3: estrazione con SDS.	90
Tabella 14 - Risultati relativi allo scenario 4: estrazione con NH ₄ -laurate.....	90
Tabella 15 – Quantitativi in ingresso di vinaccia per 1 kg di PHA in uscita.	100
Tabella 16 - Consumi energetici dei processi di produzione dei PHA; i valori sono riferiti ad un flusso in input di 6700 kg di vinaccia.	123

1. INTRODUZIONE

Le plastiche appartengono alla famiglia dei polimeri organici, negli anni hanno avuto un'ampia diffusione commerciale dovuta principalmente alle loro ottime caratteristiche fisico-meccaniche (leggerezza, flessibilità, elasticità, facilità di lavorazione e costo basso di produzione), che le hanno rese adatte per svariate applicazioni. Eppure, l'utilizzo di prodotti realizzati in plastica comporta degli impatti potenzialmente dannosi per la salute umana e per l'ambiente, derivanti soprattutto da una gestione non virtuosa del fine vita dei prodotti.

In seguito agli effetti nocivi e ai problemi derivanti dall'inquinamento ambientale legato alla dispersione di materie plastiche in ambiente, vi è stata la necessità di ricercare materiali che potessero offrire prestazioni simili alle plastiche tradizionali, minimizzando il più possibile gli impatti negativi derivanti dal loro ciclo di vita (produzione e fine vita). Fra le alternative alle plastiche tradizionali, vi è lo sviluppo dei polimeri bio-based, prodotti, interamente o parzialmente, con risorse rinnovabili (Biopolypropylene, 2011).

Tra le varie plastiche a base biologica, molto promettenti sono i poliidrossialcanoati (PHA), che sono poliesteri lineari prodotti dai batteri attraverso la conversione aerobica di varie fonti di carbonio. I PHA sono biosintetizzati, biocompatibili e biodegradabili e danno origine a rifiuti organici a basso impatto ambientale (Jendrossek, 1998).

Il presente studio si inserisce all'interno del progetto Valsovit, finanziato dal Bando POR FESR 2014-2020 della Regione Emilia-Romagna (Programma operativo regionale – Fondo europeo sviluppo regionale), che ha come obiettivo la valorizzazione degli scarti prodotti dalla filiera vitivinicola, riutilizzandoli per la produzione di sostanze ad alto valore aggiunto (valorizzazione di seconda generazione) sfruttando tecnologie a basso impatto ambientale. Tra gli obiettivi specifici del progetto vi è la produzione di PHA utilizzando scarti della filiera vitivinicola come fonte di carbonio.

Condividendo questa finalità, l'obiettivo generale di questo lavoro di tesi è stato quello di analizzare e valutare la sostenibilità ambientale, applicando il metodo Life Cycle Assessment (LCA), a un nuovo processo di produzione di PHA da coltura pura partendo da biomasse residuali dell'industria vitivinicola.

Il Life Cycle Assessment (Valutazione del Ciclo di Vita) rappresenta una metodologia oggettiva per la valutazione e quantificazione degli impatti, dei carichi energetici ed ambientali associati ad un prodotto, processo o attività lungo l'intero ciclo di vita,

valutando tutte le fasi del processo produttivo come correlate e dipendenti (ISO 14040, 2006).

Il processo di produzione dei PHA da colture pure (*Pseudomonas putida*) analizzato in questo studio è stato testato a scala di laboratorio dal Professor. Bertin e dal Dott. Martinez del Dipartimento di Ingegneria civile, chimica, ambientale e dei materiali (DICAM) dell'Università di Bologna. Il processo ha come obiettivo l'utilizzo dei residui della filiera vitivinicola nello specifico le vinacce, che rappresentano i principali rifiuti solidi provenienti dal processo di vinificazione. Tali scarti sono economicamente convenienti, per essere utilizzati per la produzione ed il recupero di VFA (acidi grassi volatili) tramite digestione anaerobica acidogenica. I VFA sono molecole funzionali che rappresentano i precursori per la produzione di sostanze chimiche ad alto valore aggiunto (alcoli e aldeidi). Pertanto, la digestione anaerobica acidogenica (AAD) per la produzione di VFA può essere considerata un approccio alternativo a basso costo prezioso per la valorizzazione dei rifiuti organici. I VFA prodotti sono la fonte di carbonio utilizzata per l'accrescimento della coltura batterica scelta e l'arricchimento in PHA al suo interno.

Per l'analisi LCA e supporto per la modellazione del sistema prodotto e per la creazione di scenari alternativi è stato utilizzato il software GaBi 8.1.

1.1. Progetto Valsovit

Il progetto Valsovit è focalizzato sullo studio della valorizzazione degli scarti della filiera vitivinicola, per la produzione ed il recupero di sostanze ad alto valore aggiunto, attraverso lo sviluppo di una strategia integrata che prevede l'utilizzo di energia rinnovabile e tecnologie a basso impatto ambientale. Il tutto è finalizzato al potenziamento integrato di cicli produttivi già esistenti, consolidando e rendendo più competitivo il sistema produttivo, nell'ottica di un'economia circolare.

Il progetto ha due grandi linee principali (Figura 1). La prima ha l'obiettivo di ricercare formulati di interesse nei settori nutraceutici, cosmetico e fitoiatrico, ovvero per la stimolazione e difesa delle piante.

La seconda linea ha l'obiettivo di ottimizzare i processi per la produzione di:

- bio-anidride maleica (bio-AM) attraverso la conversione dell'etanolo degli scarti di distillazione e l'utilizzo di catalizzatori bifunzionali opportunamente progettati per lo scopo;
- poliidrossialcanoati (PHA) attraverso la realizzazione di tre step, ovvero pirolisi dello scarto, fermentazione acidogenica per ottenere VFA e fermentazione aerobica dei VFA per produrre PHA;
- metano (CH_4) e idrogeno (H_2) mediante l'utilizzo di fermentatori adatti, con successivo sviluppo pre-industriale dei processi.

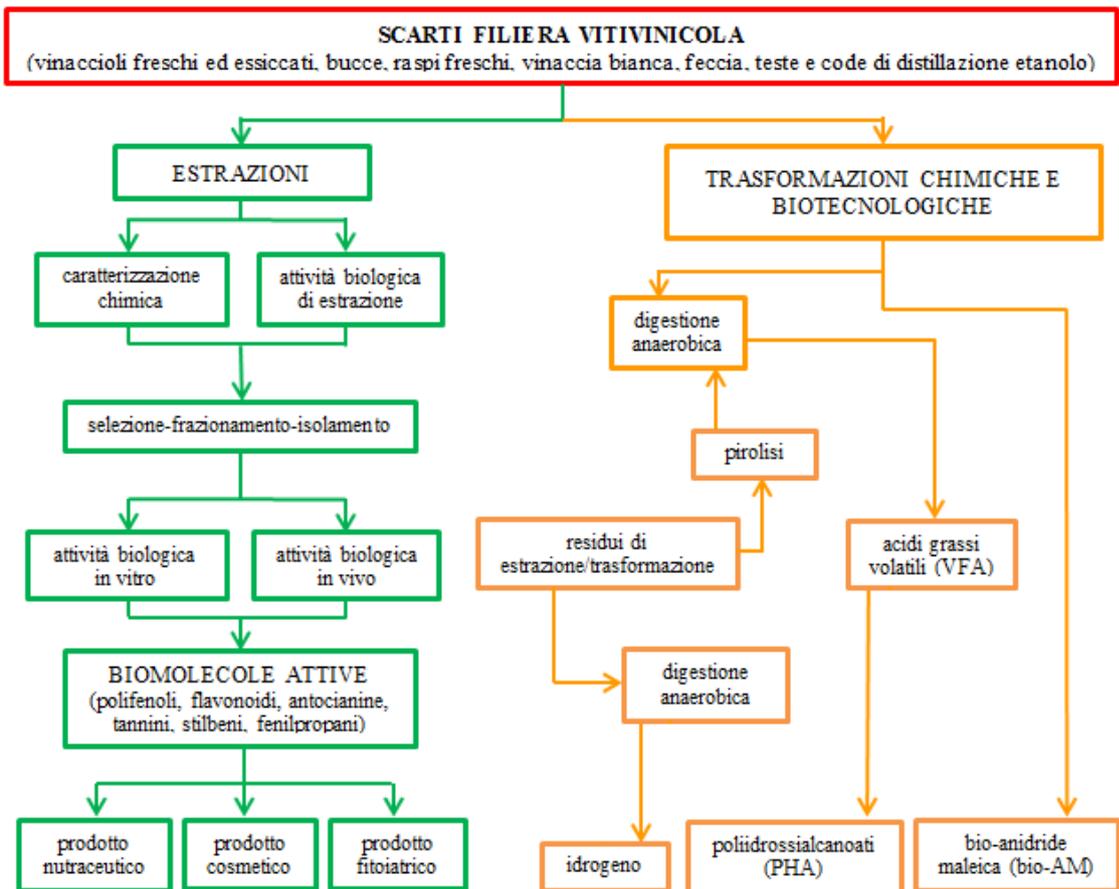


Figura 1- Attività svolte all'interno del progetto Valsovit.

Il progetto si inserisce in un contesto regionale di filiera vitivinicola che attualmente considera in misura maggiore processi di valorizzazione di prima generazione degli scarti (raspi freschi, bucce, vinaccia bianca, feccia, teste e code di distillazione dell'etanolo) che mirano principalmente alla produzione energetica.

Lo sviluppo sostenibile dei processi si realizza impiegando approcci biotecnologici industriali per la produzione di polimeri biodegradabili e nuovi materiali avanzati per la produzione di “platform chemicals” nella via della chimica verde.

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.

Il progetto ha cinque obiettivi realizzativi:

- OR1: estrazioni e caratterizzazioni;
- OR2: valorizzazione per l'industria chimica ed energetica;
- OR3: valorizzazione per l'industria salutistica e fitoiatrica;
- OR4: valutazione della sostenibilità economica, ambientale e sociale dei processi;
- OR5: attività di diffusione e disseminazione dei risultati.

Nell'ambito del progetto VALSOVIT la mia attività si è inserita nell'obiettivo realizzativo 4, dedicato alla valutazione della sostenibilità attraverso la metodologia LCA.

1.2.Processo di vinificazione

La vinificazione è un processo biochimico di trasformazione dell'uva in vino.

La buccia degli acini trattiene alcuni lieviti che attraverso la fermentazione alcolica trasformano lo zucchero in alcol.

La vinificazione può avvenire con modalità diverse:

- con macerazione;
- senza macerazione;
- a caldo (termovinificazione);
- in continuo.

La vinificazione con macerazione, avviene quando vi è il contatto del mosto con le vinacce, per far migrare le sostanze contenute nelle bucce e nei vinaccioli verso il liquido e conferire così al prodotto colore e aroma adeguati; in questo caso fermentazione e macerazione avvengono contemporaneamente.

La vinificazione con macerazione dona il colore al vino oltre che i tannini e gli aromi. Se ciò avvenisse per i vini bianchi, inizialmente risulterebbero più aromatici ma passerebbe in soluzione un eccesso di sostanza colorante, un eccesso di tannini e soprattutto delle sostanze ossidabili.

Ne conseguirebbe una maggiore facilità all'ossidazione del vino, gli aromi si perderebbero in breve tempo e la vita organolettica diminuirebbe.

La macerazione è responsabile di tutte le caratteristiche visive, olfattive e gustative che differenziano i vini rossi dai bianchi: essa apporta composti fenolici quali antocianine e

tannini, oltre che sostanze aromatiche e azotate, pectine e minerali (derivanti dalle bucce, dai vinaccioli ed eventualmente dai raspi) (De Rosa & Castagner, 1994).

La vinificazione senza macerazione si ottiene eliminando le bucce prima della fermentazione (tecnica usata per i vini bianchi).

La fermentazione deriva solo dal succo d'uva. Il colore del vino deriva dall'assenza di macerazione delle uve durante la fase alcolica. Tale vinificazione è abbastanza critica perché non vi deve essere il contatto con l'aria onde evitare che le polifenolossidasi producano fenomeni di ossidazione, determinando un peggioramento delle qualità organolettiche del vino, che assume in tali casi un colore definito «brodo di castagna» ed un sapore di cotto. È anche molto importante il trattamento di solfitazione con azione antisettica e antiossidante.

La termovinificazione permette una vinificazione rapida, che può essere utilizzata per uve ammuffite o immature trattate direttamente o dopo la pigiatura/sgrondatura, in cui si effettua un riscaldamento di una parte della vinaccia a 90 °C e aggiungendo circa 200 mg/L di anidride solforosa alla vinaccia. Si ottiene così l'estrazione dell'encianina che dà il colore al vino. Dopo il trattamento a caldo, la temperatura scende a 60 °C grazie all'aggiunta di parte del mosto estratto in precedenza. Il difetto di questa tecnica è che le caratteristiche organolettiche risultano standard e di qualità non elevata.

La vinificazione in continuo consiste nella continua immissione di mosto fresco nella parte inferiore del fermentatore e nella graduale estrazione del vino che si forma nella parte alta dello stesso. L'immissione di mosto fresco in un ambiente in cui la fermentazione è già iniziata diminuisce il tempo della fermentazione stessa, perciò questo procedimento permette di risparmiare tempo.

Da un punto di vista qualitativo si ottiene una fermentazione malolattica anticipata, un grado alcolico più elevato, un colore intenso e una minore percentuale di metanolo (Centro Ricerche e Produzioni Vegetali (C.R.P.V.), 2004).

Gli scarti derivanti dalla vinificazione sono:

- la vinaccia: tutto ciò che rimane dell'acino d'uva, eliminata la sua polpa. Solitamente, essa è inviata alle distillerie per la produzione di grappa;
- i raspi: consentono il collegamento tra l'uva e il resto della vite, svolgendo quindi importanti funzioni nel trasporto di tutte le sostanze che vanno poi a depositarsi negli acini;

- la feccia: deriva dalla fermentazione e dalla vinificazione ed è il residuo che si deposita, formato principalmente da lieviti esausti, tartrati e residui derivanti dall'uva (frammenti di buccia, vinaccioli, foglie, ecc.) (Vlyssides et al., 2005);
- le acque reflue derivanti dai processi di vinificazione, travaso, lavaggio di attrezzature (pigiatrici, torchi, ecc.), dei locali e delle vasche di raccolta (Ribéreau-Gayon et al., 2007);
- i fanghi di depurazione, derivanti dal trattamento delle acque reflue. Tali fanghi contengono un elevato contenuto di macronutrienti come azoto, fosforo e potassio e, micronutrienti, quali ferro, magnesio, zinco e cromo, utili allo sviluppo delle piante. Tali caratteristiche, infatti, rendono il fango adatto per lo spargimento sui suoli come fertilizzante ed ammendante organico, a patto che rispetti i limiti imposti dalla legge (Direttiva 86/278/CEE, 1986; D. Lgs.152 parte IV, 3 aprile 2006).

1.2.1. Vinaccia materiale di partenza

Tra gli obiettivi specifici del progetto vi è la produzione di PHA utilizzando scarti della filiera vitivinicola come fonte di carbonio, uno fra questi è la vinaccia.

Essa è il complesso delle parti solide che rimane dopo la pigiatura e la pressatura dell'uva, costituito da bucce, vinaccioli ed eventualmente dai raspi (Treccani, n.d.).



Figura 2 - Vinaccia (Ganz, 2017).

Le parti del grappolo che si possono ritrovare nelle vinacce sono:

- la buccia o epicarpo è la membrana che racchiude la polpa ed i vinaccioli, ed è la parte che rimane maggiormente al termine della vinificazione; è composta da tessuti molto densi, per via dell'elevata concentrazione delle cellule, e per la presenza, al loro interno, di grossi vacuoli ricchi di sostanze importanti per l'aroma e l'aspetto dell'uva. L'epidermide è ricoperta dalla pruina, una polvere che da un lato protegge e rende impermeabile l'acino, dall'altro permette l'adesione al grappolo di batteri e lieviti portati dal vento, la cui presenza è essenziale per il decorso della fermentazione alcolica. L'ipodermide è il tessuto più interno della buccia, composto da sostanze coloranti, tannini e aromi dell'uva;
- il raspo: è formato per l'80% (in peso) da acqua, per il 3% da tannini, per il 2 – 3% da sostanze minerali sotto forma di sali di potassio. È formato da un'asse centrale da cui si diramano i racimoli, costituiti per la maggior parte da sostanze cellulosiche. La loro presenza è poco gradita nel processo di vinificazione poiché il contatto del liquido con i raspi provoca la perdita di zuccheri dal mosto, portando ad una diminuzione del grado alcolico. Inoltre i tannini contenuti hanno un gusto amaro e astringente e il loro passaggio nel mosto ne peggiora la qualità;
- la polpa: è divisibile in tre zone: esterna, intermedia e interna. Dal punto di vista vinicolo la zona più importante è quella intermedia, più voluminosa e con cellule ricche di sostanze metabolizzate e pareti disorganizzate a maturazione, aspetto che facilita la rottura della parete e l'uscita del succo. La zona esterna invece è poco spessa e riveste la faccia interna della buccia. Infine la parte interna contiene vinaccioli, normalmente in numero di due o tre per acino.
- I vinaccioli: sono ricoperti da una robusta epidermide che li rende passivi al processo fermentativo (e anche alla distillazione per ottenere grappa); rappresentano il 25-35% in peso della vinaccia fresca diraspata.

Indicativamente da 100 kg di uva fresca si ricavano 80-85 kg di mosto, 9-10 kg di vinaccia (intesa come buccia), 3-4 kg di vinaccioli e 3-4 kg di raspi. Il valore commerciale di questo “sottoprodotto” della vinificazione dipende dalla quantità di zuccheri e alcool, dalla presenza o meno di raspi, e dall'umidità (De Rosa & Castagner, 1994).

Sulla qualità della vinaccia incidono:

- il tipo (monovitigno) o i tipi del vitigno di partenza (particolare uva di partenza, aromi, odori, ecc.);
- il clima: è un fattore molto importante nell'uva e di conseguenza nella vinaccia, in quanto una buona escursione termica tra giorno e notte favorisce un alto contenuto in terpeni (classe di composti chimici molto eterogenea che si accumulano nell'uva durante la fase di maturazione);
- la tecnica di coltivazione usata;
- tipo di lavorazione, ammostamento e fermentazione;
- modalità e durata della fermentazione/conservazione prima della distillazione delle vinacce (Chinnici, et al., 2001).

La composizione chimica della vinaccia subisce variazioni con l'andamento stagionale, la varietà del vitigno, il luogo di provenienza, l'epoca della vendemmia e le tecniche di vinificazione utilizzate (De Rosa & Castagner, 1994). I contenuti medi delle sostanze che si trovano nella vinaccia sono riportati in Tabella 1.

Tabella 1 - Composizione media della vinaccia (De Rosa & Castagner, 1994)

Sostanza	% in peso
Acqua	50-70%
Cellulosa	10-20%
Zuccheri	6-8%
Grassi	2-4%
Acidi organici	1-2%
Tannini	1-2%
Sostanze minerali	1-2%

- Acqua: è la componente più abbondante Il suo contenuto è legato al grado di maturità, al momento della vendemmia e alle condizioni vegetative della pianta. La quantità d'acqua della vinaccia è un parametro diverso dal valore dell'umidità di queste, il quale risente della presenza di mosto.
- Cellulosa: polisaccaride costituito da catene lineari di D-glucosio disposte parallelamente le une alle altre incatenate tramite legami ad idrogeno, presente in

percentuale del 10-20% nelle bucce, sono l'insolubilità in acqua e hanno scarsa conducibilità termica.

- Zuccheri: derivano principalmente dalla polpa. I principali sono glucosio e fruttosio il cui rapporto, al momento della maturazione fisiologica dell'uva, è di circa 0,9:1. In quantità inferiore sono presenti anche zuccheri non fermentabili a 5 atomi di carbonio (pentosi): arabinosio (0,5 – 1,7 g/L), xilosio e derivati, esosi come metile pentosio (ramnosio), galattosio e derivati. Dal punto di vista energetico i lieviti prediligono il glucosio al fruttosio, facendo sì che mentre nelle vinacce vergini gli zuccheri siano ancora presenti nelle stesse proporzioni della raccolta, nelle vinacce fermentate il glucosio sia molto meno presente e il fruttosio rappresenti fino al 75% dello zucchero residuo. Oltre a zuccheri fermentescibili e non, un'altra categoria di zuccheri, meno importanti per l'apporto energetico ma in grado di influenzare molto l'aroma della vinaccia, sono gli zuccheri eterosidi. Questi zuccheri detti agliconi sono contenuti prevalentemente nelle parti solide dell'uva che costituiscono la maggioranza della vinaccia. In queste molecole lo zucchero è legato con una parte non glucidica, rappresentata solitamente da sostanze coloranti, tannini, sostanze pectiche e aromatiche. L'importanza degli agliconi è dipendente dal tipo di molecola legata allo zucchero e si esprime solo nel momento della rottura di questo legame funzionando come una sorta di riserva di molecole odorose.
- Acidi organici: i principali presenti nella vinaccia sono: acido tartarico, acido malico, acido citrico e acido succinico. L'acidità è dovuta maggiormente dall'acido tartarico, gli altri acidi sono salificati da potassio, calcio e magnesio. L'acidità delle vinacce varia in funzione di vari aspetti, tra cui i più importanti sono la quantità di mosto che rimane inglobata nelle vinacce, la varietà dell'uva e l'andamento stagionale; per esempio annate piovose o aride corrispondono ad una bassa acidità (De Rosa & Castagner, 1994). Buoni valori di acidità determinano una fermentazione più regolare, questo sia grazie ad un'azione selettiva operata sui lieviti che interessano la fermentazione alcolica, sia per un'azione inibente sui batteri che demoliscono l'acido tartarico ed altri acidi organici come l'acido malico. L'acido L(-)malico è il substrato sia di lieviti che di batteri malolattici, quindi la sua concentrazione può variare durante la lavorazione dell'uva e delle vinaccia. L'acido lattico si può formare da due fonti: come sottoprodotto della fermentazione dei lieviti o come prodotto principale della fermentazione

malolattica. Gli acidi fino ad ora menzionati costituiscono l'acidità fissa delle vinacce; l'acidità volatile è data dall'acido acetico, che viene formato durante la fermentazione dei lieviti ed è il risultato di una reazione secondaria dell'ossidazione dell'acetaldeide (De Rosa & Castagner, 1994).

Sostanze pectiche: presenti nella buccia, sono costituite da lunghe catene lineari di acido galatturonico, le cui funzioni acide sono in parte libere ed in parte esterificate con gruppi metilici. L'azione enzimatica della pectin-metil-esterasi di origine vegetale durante il periodo di stoccaggio, favorita dalle temperature di fermentazione e di distillazione, può contribuire a liberare una frazione elevata di alcol metilico. La presenza di alcol metilico nelle vinacce è influenzata pertanto dalle modalità d'insilamento (si forma più rapidamente nelle uve bianche che nelle rosse), dal metodo di lavorazione in cantina e dal tipo di vitigno. (De Rosa & Castagner, 1994).

- Composti polifenolici: compongono una categoria assai eterogenea, è differenziata in polifenoli colorati o incolore (detti anche sostanze tanniche). I primi sono contenuti solitamente nelle bucce e raccolgono pigmenti coloranti di natura polifenolica, come antociani e flavani nelle uve a bacca rossa, solo flavani nelle uve a bacca bianca. I secondi invece raccolgono sia molecole polifenoliche singole o poco condensate come acidi fenolici, catechine e leucoderivati delle sostanze coloranti, sia i tannini veri e propri, formati da svariate unità fenoliche condensate e dotati di un alto peso molecolare. I polifenoli più semplici, contenuti nella buccia, hanno un gusto piacevole, le molecole tanniche, presenti in raspi e vinaccioli, determinano invece un gusto sgradevole e astringente (De Rosa & Castagner, 1994).

1.2.2. Attività svolte da Caviro Distillerie s.r.l.



Figura 3 – Impianto Gruppo Caviro (Fonte: Caviro.com).

Caviro è una cooperativa agricola, fondata nel 1966, con sede a Faenza, in provincia di Ravenna. L'azienda è operante principalmente nei settori della produzione di vino, alcool, acido tartarico e, più in generale, nella lavorazione di prodotti e sottoprodotti della vinificazione.

La missione principale è quella di valorizzare le uve dei propri viticoltori. Questo significa dare uno sbocco alle diverse varietà che ognuna delle regioni italiane produce portandole sui mercati mondiali in ogni fascia di consumo.

Il gruppo è inoltre il primo produttore italiano di alcool da vino ed è co-leader nazionale nella produzione di mosto concentrato. Il gruppo riveste un ruolo di primato a livello nazionale nel settore del vino, con una produzione annua pari a 173 milioni di litri, ottenuti da 500.000 tonnellate di uva, con una quota di mercato pari all'8.1% in valore e 7.300.000 famiglie consumatrici.

L'azienda attualmente vanta 32 cantine sociali conferenti vino che raggruppano 11.500 viticoltori in una superficie di 31.000 ettari e che producono 6.200.000 quintali d'uva, 7 cantine sociali che conferiscono i sottoprodotti delle loro lavorazioni, 2 consorzi vitivinicoli, 2 cooperative del settore ortofrutticolo.

Attraverso la rigida selezione delle zone geografiche di provenienza del vino, Caviro opera per garantire la qualità dei vini prodotti offrendo così al mercato referenze che godono delle prerogative di gusto e di pregio dei migliori vigneti nazionali.

Oggi l'azienda ha raggiunto posizioni di leadership non solo in campo vinicolo, ma anche nel settore distilleria dove è co-leader mondiale nella produzione di acido tartarico naturale.

La divisione Caviro Distilleria rappresenta il nucleo originario dell'attività del gruppo.

Gli stabilimenti produttivi della Divisione Distilleria sono:

-Faenza, dove su di un'area di oltre 30 ettari, avviene

- la distillazione di vino e dei sottoprodotti della vinificazione,
- la produzione di mosti concentrati e rettificati, mosti desolforati, succhi d'uva concentrati e deionizzati,
- la produzione di alcole di origine agricola in tutte le declinazioni qualitative,
- la produzione di energia da fonti rinnovabili;

-Treviso, dove si produce acido tartarico naturale.

All'interno dello stabilimento si svolgono nove tipi di attività ben distinte.

- **Fermentazione materie zuccherine:** La fermentazione è processo biologico di trasformazione degli zuccheri in alcool, il processo può avvenire in maniera continua e discontinua. Nello stabilimento vi è presente un impianto per la fermentazione in continuo di melasso e vari serbatoi di stoccaggio per la fermentazione discontinua di soluzioni zuccherine derivanti dalla lavorazione di feccia, vinaccia e mosti.
- **Distillazione:** consiste nell'estrazione di alcool e distillato dai prodotti della fermentazione. Sono presenti quattro impianti di distillazione di diversa potenzialità e tecnologia, che funzionano in periodi diversi, in funzione delle materie prime lavorate. Tali impianti utilizzano per il processo della distillazione: acqua, energia elettrica ed energia termica (vapore). Per la produzione di alcool è in funzione l'impianto a setacci molecolari.
- **Stoccaggio alcool:** l'alcool prodotto dagli impianti viene stoccato in attesa della vendita, in serbatoi metallici che possono essere all'aperto o racchiusi in capannoni, oppure stoccato in botti di rovere per l'invecchiamento.
- **Produzione tartrato di calcio, lavorazione feccia:** avviene dalla lavorazione delle fecce, sottoprodotto della lavorazione dell'uva. Il tartrato di calcio è un cristallo che si ottiene dalla precipitazione del bitartrato di potassio contenuto nella borlanda di feccia, con carbonato di calcio e cloruro di calcio. Il prodotto essiccato è in seguito utilizzato per la produzione di acido tartarico in altri stabilimenti.
- **Produzione MCR/MCT, lavorazione mosti:** la produzione di Mosto Concentrato Rettificato (MCR) e di Mosto Concentrato Tradizionale (MCT), avviene in un reparto costruito tra i primi in Italia e all'avanguardia nel settore.

Il prodotto MCR. è uno “zucchero liquido” di alta qualità ottenuto dalla demineralizzazione del mosto d’uva e perfettamente rispondente ai requisiti di legge, in quanto unico prodotto dolcificante consentito per essere addizionato ai vini e agli spumanti

- **Produzione compost:** il compost è un ammendante o concime organico naturale ricavato dalla miscelazione e fermentazione aerobica di biomasse di scarto delle lavorazioni interne allo stabilimento (vinacce esauste, fanghi della depurazione e reflui di distillazione) e da materiale organico proveniente dalla raccolta differenziata. Tale impianto riduce notevolmente gli scarti dello stabilimento altrimenti destinati alle discariche.
- **Lavorazione vinacce, produzione vinaccioli ed enocianina:** le vinacce, sono sottoprodotti della lavorazione dell’uva, sono lavorate per la produzione di alcool, vinaccioli e buccette essiccate. L’impianto è suddiviso in due sezioni: una di estrazione e distillazione dell’alcool e una di separazione della buccetta e vinaccioli che vengono poi essiccati. La sezione di essiccazione è dotata di un sistema di abbattimento delle polveri, costituito da un elettrofiltro ad umido.

La vinaccia fresca può essere lavorata in un impianto a parte, dotato di una fase di separazione ed una di essiccazione, per l’ estrazione dei polifenoli. La vinaccia “rossissima” viene lavorata in impianto dedicato per l’ estrazione dell’ enocianina, colorante alimentare naturale.

- **Produzione vapore ed energia elettrica:** il vapore necessario al funzionamento degli impianti viene prodotto da una centrale termoelettrica al cui interno sono presenti tre caldaie di varia potenzialità funzionanti a metano, biogas e a biomasse. Mentre il metano viene acquistato dall’ esterno, il biogas viene prodotto all’ interno dello stabilimento nell’ impianto di depurazione anaerobico, le biomasse solide risultano sia dai cicli produttivi come scarti di lavorazione che da conferimenti esterni. Nella centrale è presente inoltre un reparto di autoproduzione di energia elettrica prodotta da due turbine funzionanti con il vapore ad alta pressione prodotto dalle caldaie. Sono installati anche due biogeneratori di energia elettrica prodotta esclusivamente da biogas.
- **Depurazione reflui:** tutti i reflui provenienti dagli impianti dello stabilimento e tutte le acque chiare dei piazzali convergono all’ impianto di depurazione. Il processo avviene in due fasi separate, la prima anaerobica con produzione di biogas che consente un abbattimento del 97% del carico organico.

La seconda fase, aerobica, dove c'è il maggior apporto di energia, completa l'abbattimento delle sostanze organiche, permettendo così di scaricare le acque nella pubblica fognatura, nel rispetto della convenzione vigente.

Gli investimenti effettuati negli ultimi anni, hanno permesso un continuo miglioramento delle performance degli impianti in termini di qualità e rispetto dell'ambiente. Il gruppo recupera il 30% delle acque e risparmia 50.000 tonnellate sul packaging ed imballaggi grazie all'utilizzo di brick e vetro leggero. Tutti gli scarti vengono sfruttati per energia rinnovabile; dalle fecce producono biogas che viene utilizzato come fonte di energia elettrica e termica, mentre dalle vinacce tramite combustione controllata producono energia termica ed elettrica, con l'utilizzo di tecnologie per il trattamento delle emissioni. A tutto ciò si aggiunge l'autosufficienza energetica tramite fonti rinnovabili degli impianti, contribuendo efficacemente alla riduzione degli effetti dei gas serra.

Secondo le performance ambientali dimostrate da Caviro Distillerie il gruppo recupera ad oggi ben il 99.9% dei rifiuti prodotti, inviando allo smaltimento solo lo 0.1%

Il modello di economia circolare adottato da Caviro consente di recuperare gran parte degli scarti per produrre valore; ciò permette di ammortizzare parte del costo, arrivando sul mercato con un prodotto di qualità e con prezzi in linea con le aspettative del consumatore.



Figura 4 - Rappresentazione del modello di economia circolare del gruppo Caviro (Fonte: Caviro.com).

1.3. Le bioplastiche

Fin dai loro albori le materie plastiche tradizionali costituiscono una storia di successo a livello globale, grazie alle loro proprietà hanno avuto ampie applicazioni.

La maggior parte delle plastiche convenzionali come polietilene (PE), polipropilene (PP), polistirene (PS), polivinilcloruro (PVC) e polietilentereftalato (PET), non sono biodegradabili.

La produzione industriale, su scala globale è in continua crescita, da 202 milioni di tonnellate (Mt) prodotte nel 2002 si è passato a produrre 335 Mt nel 2016.

L'ingente quantitativo di materie plastiche prodotte a livello globale, presenta problemi di natura ambientale legati alle opzioni di fine vita di questi materiali. Nel 2009 l'Unione Europea destinava allo smaltimento in discarica il 46 % della plastica prodotta, contro il 27.3 % del 2016, mentre al riciclo era destinato il 22.5 % contro il 31,1 % del 2016 e la valorizzazione energetica mediante combustione ammontava al 31.5 % contro il 41.6 % del 2016 (Plastics Europe, 2017). Il forte aumento della plastica riciclata, in alternativa allo smaltimento in discarica è da attribuire a valore economico, rappresentato dalle materie plastiche destinabili al riciclaggio (Plastics Europe, 2017).

Inoltre la diminuzione della disponibilità e l'aumento dei prezzi dei carburanti fossili, congiuntamente alla sensibilizzazione della popolazione in ambito ambientale, stanno influenzando le politiche dei governi e le industrie a trovare alternative al petrolio ed ai suoi derivati (Plastics Europe, 2017). Per questo motivo i biopolimeri e le bioplastiche stanno conquistando sempre maggiori quote di mercato (Figura 5).

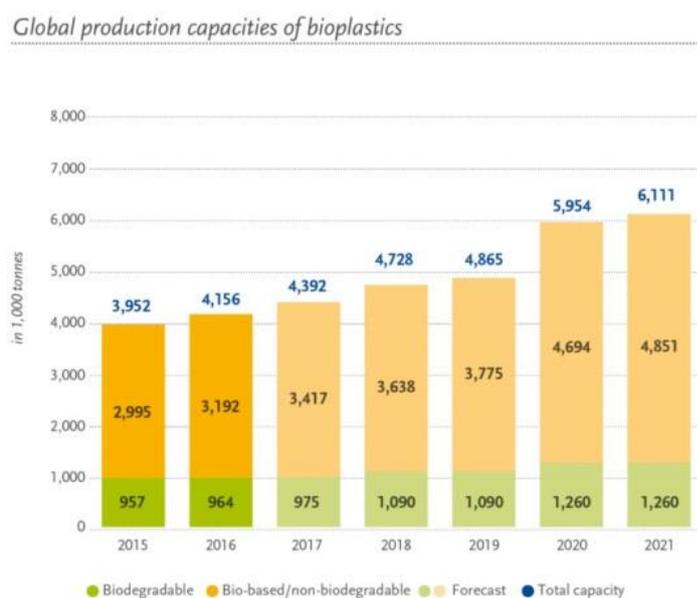


Figura 5 - Produzione globale bioplastiche (European Bioplastics, 2016).

Con il termine biopolimeri si intende un materiale o prodotti, biodegradabili e non, sintetizzati impiegando monomeri bio-derivati.

Possono essere ottenute attraverso due vie principali :

- Utilizzando polimeri naturali che possono essere in parte modificati (ad esempio le plastiche prodotte a partire dall'amido come il Mater-Bi®).
- Sintetizzando monomeri bio-based attraverso processi di fermentazione (come nel caso dell'acido lattico) o sintesi chimica tradizionale e polimerizzando questi monomeri in un secondo passaggio (European Bioplastics, 2017).

Non tutti i biopolimeri risultano biodegradabili, è il caso, del bioPET, del bioPE e del bioPP, che possiedono caratteristiche analoghe a quelle ottenute utilizzando monomeri di derivazione petrolchimica ma sono costituite da monomeri di origine biologica, il vantaggio di questi materiali è senza dubbio quello di poter essere ottenuti a partire da fonti rinnovabili.

Con il termine bioplastiche si intende un polimero bio-based e biodegradabile quindi interamente naturale, prodotto esclusivamente da organismi viventi, esempi sono l'acido polilattico (PLA) e PHA (European Bioplastics, 2017).

Figura 6 mostra i più comuni tipi di plastiche, classificate in base alla biodegradabilità e alla natura della materia prima.

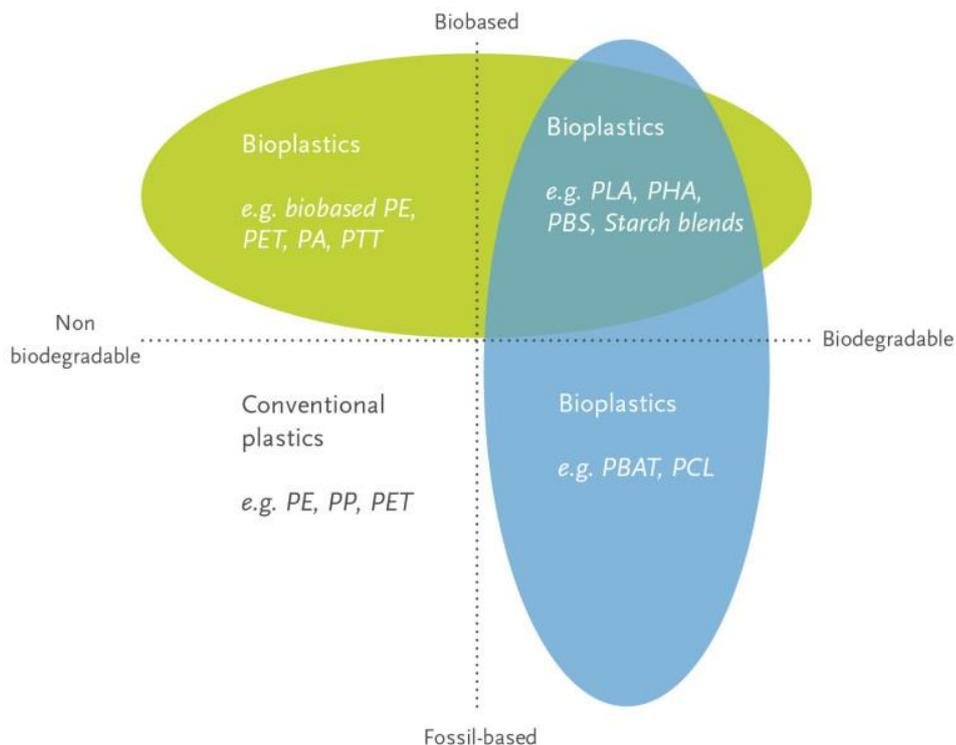


Figura 6 - Classificazione delle plastiche (European Bioplastics, 2017).

1.3.1. I poliidrossialcanoati (PHA)

I poliidrossialcanoati (PHA) sono polimeri termoplastici, accumulati da varie specie batteriche, sono fonte di carbonio ed energia di riserva, che si formano in condizioni in presenza di una fonte di carbonio in eccesso, ma con altri fattori limitanti la crescita.

Vengono sintetizzati da più di 90 generi di batteri diversi, sia gram-positivi che gram-negativi (ad esempio *Azotobacter*, *Bacillus*, *Cupriavidus*, *Pseudomonas*, *Ralstonia*, *Rhizobium*, *Rhodococcus*, *Rhodospirillum*) (Reddy et al., 2003).

In carenza temporanea di uno o più elementi nutritivi, come azoto (N), zolfo (S), fosforo (P), magnesio (Mg) oppure ossigeno (O), la coltura batterica entra in uno stato di stress, il metabolismo non funziona normalmente. In questo caso la cellula può accumulare delle riserve nutritive: fosforo in forma di polifosfato (poli P) e carbonio nelle forme di poliidrossialcanoato oppure glicogeno.

Alcune colture batteriche in determinate condizioni, accumulano riserve nutritive che possono raggiungere fino il 90% del peso secco della cellula (Reddy et al., 2003).

Il PHA viene stoccato sotto forma di granuli, all'interno del citoplasma delle cellule, la cui dimensione e numero per cellula varia in base alla differente specie batterica (Asrar & Gruys, 2001). Essi appaiono al microscopio elettronico come inclusioni rifrangenti, con diametro che può variare da 0,2 a 0,7 μm . Questi granuli sono formati da oltre il 97% di PHA, 1-2% da proteine e 0,5% da lipidi (Koller et al., 2010; Solaiman et al., 2006).

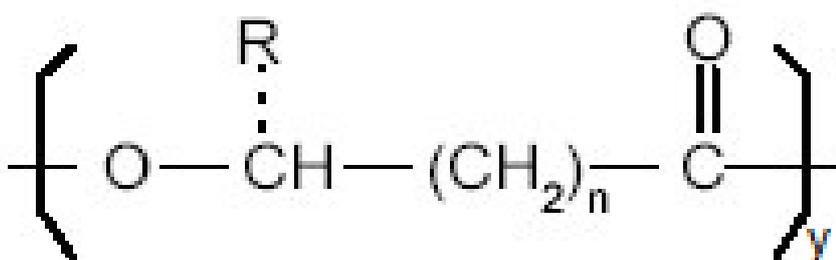


Figura 7 – Struttura chimica generale PHA (Valera, 2001).

I PHA possono essere suddivisi in due gruppi, in funzione dell'unità monomericata R, che può essere lineare o ramificato, saturo o insaturo, con sostituenti aromatici o alogenati.

Sono definiti PHA a catena laterale corta ($\text{R} = \text{CH}_3$; C_2H_5) hanno un alto grado di cristallinità; a catena laterale media ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$ ÷ $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$) sono elastomeri a bassa

cristallinità e presentano una bassa temperatura di fusione. Solo pochi batteri sono in grado di sintetizzare entrambe le tipologie di PHA (Valera, 2001).

Vi sono anche PHA a catena lunga: più di 15 atomi di carbonio, però fino ad oggi sono stati descritti solo in vitro; ancora non sono stati individuati PHA a catena laterale lunga in natura (Koller et al., 2010).

La composizione e produzione di PHA dipende da vari fattori quali il tipo di ceppo microbico, la composizione del mezzo colturale e i parametri di processo durante la biosintesi.

Per la sintesi dei poliidrossialcanoati i diversi tipi di batteri utilizzano monomeri provenienti da percorsi metabolici diversi, per esempio i batteri del gruppo *Ralstonia* producono poliidrossialcanoati a catena laterale corta, mentre quelli del tipo *Pseudomonas* producono poliidrossialcanoati a catena laterale media.

I batteri che producono polimeri a catena laterale corta utilizzano come monomeri l'acetil-CoA, l'esenoil-CoA, il crotonil-CoA (dal processo di degradazione degli acidi grassi), il metilmalonil-CoA.

Per la produzione di poliidrossialcanoati a catena laterale media, i monomeri più ricorrenti sono quelli derivati dalla β ossidazione degli acidi grassi (3 idrossiacil-CoA di acidi con $C \leq 16$).

La naturale variabilità chimica delle catene laterali è alla base della notevole varietà di proprietà dei poliidrossialcanoati (si va da polimeri tipicamente termoplastici, quale il poliidrossibutirrato, a gomme quale il poliidrossiottanoato) e di possibilità di interventi chimici secondari (ad esempio reticolazioni).

Una descrizione della struttura chimica dei principali poliidrossialcanoati prodotti in natura è riassunta in Tabella 2.

Tabella 2 - Principali polioidrossialcanoati 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-idrossibutirrato)	poli (5-idrossivalerato)	
R=CH₃	poli (3-idrossibutirrato)	poli (4-idrossivalerato)	poli (5-idrossiesanoato)	
R=C₂H₅	poli (3-idrossivalerato)			
R=C₃H₇	poli (3-idrossiesanoato)			
R=C₅H₁₁	poli (3-idrossiottanoato)			
R=C₆H₁₃				poli (6-idrossidodecanoato)
R=C₉H₁₉	poli (3-idrossidodecanoato)			

La sintesi dei monomeri di PHA può avvenire tramite diverse vie metaboliche, tramite il ciclo degli acidi tricarbossilici (TCA), tramite la β-ossidazione o la biosintesi degli acidi grassi (Aldor & Keasling, 2003).

L'acetil-CoA rappresenta il composto chiave, perché entra comunemente nel ciclo degli acidi tricarbossilici (TCA), ma può anche servire come substrato per la biosintesi di PHA. Quando il rapporto NAD(P)H/NAD(P) aumenta in condizione di limitazione azotata, sono inibiti gli enzimi citrato sintasi e isocitrato deidrogenasi presenti nel TCA; pertanto il flusso di acetil-CoA verso il TCA risulta ridotto diventando così disponibile per la β-ketothiolase e la PHA-sintetasi che lo convertono in polioidrossialcanoato (Oeding & Schlegel, 1973).

D'altra parte, quando l'azoto è sufficiente, l'acetil-CoA entra nel ciclo TCA, la β-ketothiolase è inibita da un'alta concentrazione di CoA e di conseguenza la sintesi di PHA è inibita (Lee et al., 1999).

Le caratteristiche principali dei polioidrossialcanoati sono:

- Biodegradabilità: nel caso in cui il polimero dovesse venire in contatto con l'ambiente, potrà essere degradato da diversi tipi di microrganismi in grado di secernere opportuni enzimi extracellulari. I prodotti finali della degradazione risulteranno essere: in ambiente aerobico, acqua ed anidride carbonica, ed in ambiente anaerobico, anidride carbonica e metano (Jendrossek, 1998).

- Termoplasticità: in relazione alla temperatura utilizzata, si sfrutta la capacità del materiale di cambiare le proprietà fisico-meccaniche, consentendo di acquisire plasticità;
- Biocompatibilità: possibili applicazioni in campo medico per la preparazione di protesi o dispositivi chirurgici (Koller et al., 2010);
- Elasticità: la facilità di deformarsi sotto l'azione di una forza applicata e di riacquistare la sua forma originale al venir meno dell'azione imposta;
- Progettabilità molecolare: grazie alle tecniche del DNA ricombinante è possibile far produrre i poliidrossialcanoati anche a batteri che non presentano gli enzimi chiave (β -ketothiolase e PHA-sintetasi) ma che magari sono naturalmente in grado di utilizzare come fonte di carbonio materiali a basso costo;
- Scarsa permeabilità ai gas: in generale la permeabilità all'ossigeno e la permeabilità nei confronti degli altri gas sono strettamente legate; i materiali tradizionali presentano un rapporto fisso tra la permeabilità all'ossigeno e quella all'anidride carbonica; questa relazione si osserva anche nei biopolimeri, anche se alcuni di essi tendono a essere più permeabili all'anidride carbonica rispetto ai materiali tradizionali.

I poliidrossialcanoati (PHA) sono buoni sostituti delle plastiche convenzionali, per via delle loro proprietà termoplastiche e la loro caratteristica più importante cioè la biodegradabilità (Choi & Lee, 1997) anche se il loro prezzo elevato rispetto plastiche convenzionali ne ha limitato l'uso (Lee, 1995). I costi di produzione, sono principalmente associati ai costi di approvvigionamento delle fonti di carbonio in ingresso, al processo di accrescimento della coltura batterica e al costo di estrazione del polimero dalla coltura batterica (Chen, 2009). L'elevato costo di produzione è la conseguenza per cui la disponibilità sul mercato delle bio-plastiche è solo del 2% (Srubar III et al., 2012).

Negli ultimi anni, è stato affermato che l'uso di colture microbiche miste (MMC) potrebbe rappresentare una strategia alternativa ed economica per diminuire i costi di produzione (Salehizadeh & Van Loosdrechta, 2004). In effetti, gli MMC non richiedono condizioni sterili, diminuendo così i costi delle attrezzature (Liu et al., 2013; Moita & Lemos, 2012) e sfruttano un gran numero di substrati meno costosi come i rifiuti (Albuquerque et al., 2010; Fidalgo et al., 2014), bypassando l'uso di costose fonti di carbonio per l'alimentazione dei batteri.

Un altro fattore che ne aumenta i costi di vendita è il metodo di estrazione del polimero.

In generale sono quattro approcci distinguibili per isolare e recuperare i PHA:

- estrazione di PHA da biomassa, sciogliendo e precipitando i PHA mediante l'utilizzo di solventi, con successiva evaporazione del solvente;
- digestione della matrice cellulare non-PHA (NPCM) mediante l'applicazione di sostanze chimiche o enzimi (il PHA non viene disciolto);
- interruzione meccanica della NPCM con rilascio di PHA, (il PHA non viene disciolto temporaneamente);
- scoppio di cellule batteriche con alta pressione osmotica intracellulare in mezzo ipotonico (rilascio di granuli di PHA, PHA non viene disciolto temporaneamente) (Koller et al., 2013).

I PHA sono insolubili in quasi tutti i solventi organici tranne quelli clorurati, noti per la loro pericolosità ambientale e la loro tossicità, come il cloroformio, cloruro di metilene, 1,2-dicloroetano (Choi & Lee, 1999).

Sono stati testati altri solventi meno pericolosi, come 1,2-propilene carbonato o l'acetato di etile, ma sul piano industriale tali solventi non sono utilizzabili perché riducono la qualità del polimero estratto, diminuendo quindi i possibili utilizzi commerciali (Fiorese et al., 2009).

Sono state sperimentate anche metodologie di recupero senza solventi, basate sulla distruzione della matrice cellulare non polimerica. Tuttavia anche queste metodologie non sono esenti da problematiche. La digestione con ipoclorito di sodio ad esempio comporta l'estrazione di un polimero poco puro ed il problema dello smaltimento in ambiente dell'ipoclorito (Hahn et al., 1993).

Il trattamento termico delle biomasse seguita da digestione enzimatica è processo oneroso per il costo degli enzimi; e la rottura delle cellule mediante surfattanti o acidi/basi (Thakor et al., 2005).

1.3.2. Processi produttivi industriali di PHA

In ambito industriale, la produzione di PHA viene effettuata tramite costose fonti di carbonio quali zuccheri non specificati o metanolo, che sostanzialmente li rendono non competitivi sul piano economico con altri tipi di polimeri.

Sul mercato la maggior parte dei produttori di PHA, sono aziende di dimensioni contenute, con capacità produttive ridotte, intorno alle 1.000-60.000 t/y, che non possono contare sull'economia di scala, come ad esempio accade nel caso di unità di produzione del polietilene di potenzialità pari a 300.000 t/y (European Bioplastics, 2017).

Tabella 3 – Principali aziende produttrici di PHA a livello mondiale (Chanprateep, 2010)

Polimero	Nome Commerciale	Produttore	Produzione t/y
PHB	Biogreen	Mitsubishi Gas Chem. Comp. Inc. (Giappone)	60.000
PHB	Mirel	Telles (USA)	50.000
P(3HB-co-3HV)	Enmat	Tianan Biologic Ningbo (Cina)	10.000
P(3HB-co-3HHx)	Nodax	Procter & Gamble (USA)	50.000
PHBH	Kaneka PHBH	Kaneka Corp. (Giappone)	1.000
PHB	Biocycle	PHB Industrial (Brasile)	60
P(3HB-co-3HV)	Bipol	Metabolix (USA)	1.100
PHBV e PHB	Biomer	Biomer Inc. (Germania)	50

Processo di produzione industriale di PHA è quello della compagnia statunitense Metabolix® (Figura 8).

L'impianto di produzione presenta una fermentazione batterica in presenza di una fonte di carbonio in eccesso (Chen, 2010).

Il processo si può dividere in tre punti:

- fermentazione;
- isolamento e purificazione;
- miscelazione e trasformazione in granulo.

Il tempo totale della fermentazione è tra le 40 - 50 ore. Per isolare e purificare i PHA, le cellule per prima cosa vengono concentrate, asciugate ed estratte con solvente specifico.

I residui delle cellule vengono rimossi dal solvente che contiene PHA disciolto attraverso il processo di separazione solido-liquido.

Il PHA viene poi fatto precipitare tramite l'aggiunta di un solvente che ne permette il recupero. Il PHA viene poi lavato con il solvente per migliorare la qualità ed in seguito asciugato sotto vuoto a temperature abbastanza elevate. Separatamente i solventi vengono distillati e riciclati.

Il polimero viene poi trasformato in granuli con o senza altri composti polimerici (dipende dalle successive applicazioni). Il polimero così ottenuto è pronto per il suo utilizzo (Metabolix, 2010).

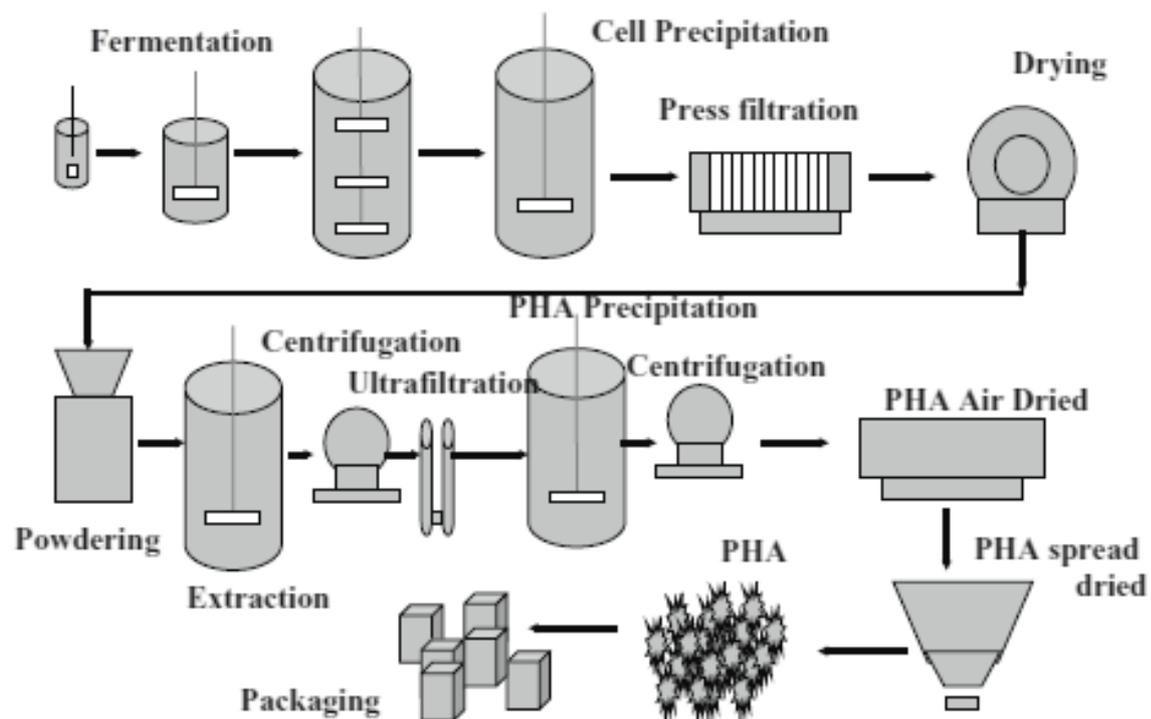


Figura 8 – Processo industriale di produzione di PHA (Chen, 2010).

Un secondo impianto di produzione industriale di PHA è quello della compagnia tedesca Biomer® (Figura 9).

Il processo prevede la selezione un ceppo specifico. La coltura batterica viene fatta crescere in un mezzo acquoso a 35 °C, nutrita con saccarosio e siero di latte idrolizzato. Al termine del processo di fermentazione, il PHB costituisce circa l'80% della sostanza secca batterica (www.biomer.de, 2018).

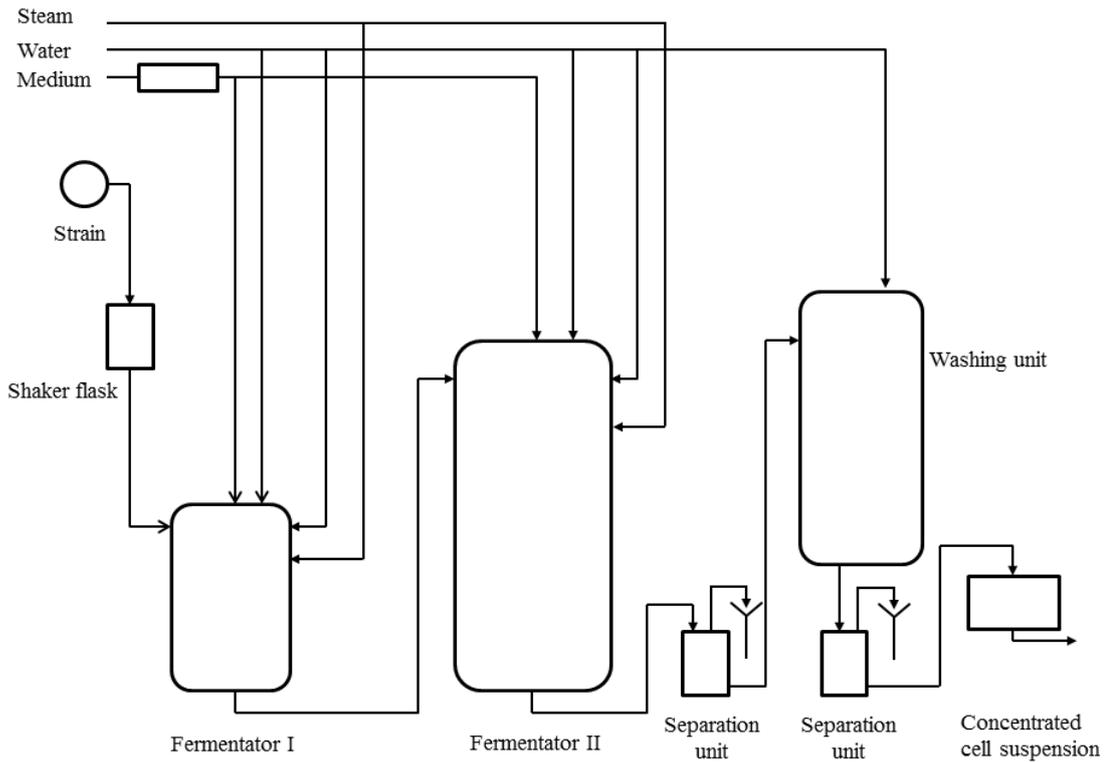


Figura 9 - Processo di produzione di PHA (www.biomer.de, 2018).

Dopo la fermentazione i batteri vengono raccolti e lavati (Figura 10). Il PHB viene estratto con un solvente e separato dalla biomassa rimanente. Il PHB precipita come una polvere bianca con una purezza superiore al 98%. Al polimero possono essere aggiunti degli additivi, legati alle applicazioni successive necessarie. Il solvente viene riciclato in un sistema chiuso (www.biomer.de, 2018).

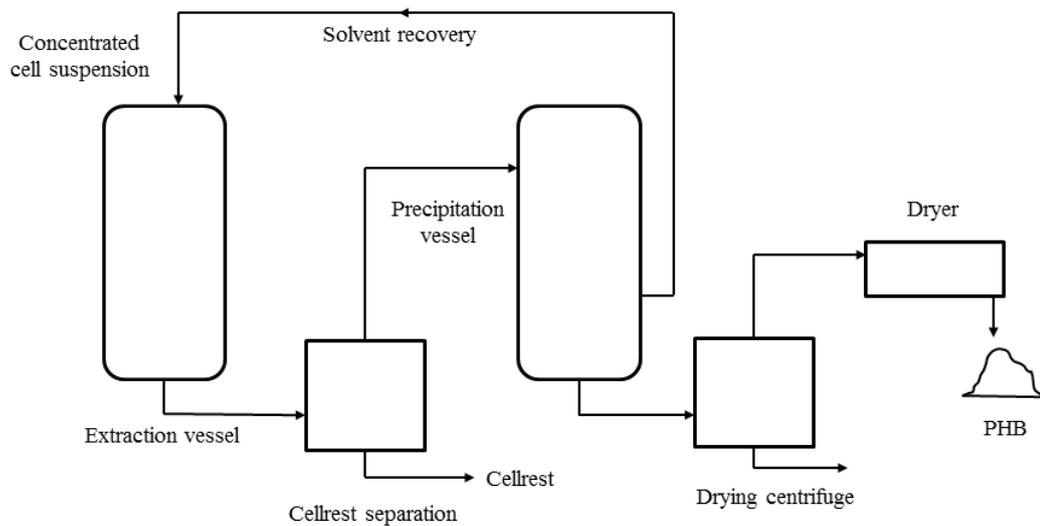


Figura 10 - Processo di estrazione di PHA (www.biomer.de, 2018).

1.3.3. Processi sviluppati in laboratorio

Diversi sono gli studi a scala di laboratorio per la produzione di PHA da colture pure. Questi studi differiscono l'uno dall'altro per diverse caratteristiche: il materiale di partenza, le fasi fermentative, l'estrazione e il recupero.

Un processo che utilizza la vinaccia come materiale di partenza per la produzione di PHA è quello proposto dal Dipartimento di ingegneria civile, chimica, ambientale e dei materiali (DICAM) dell'Università di Bologna (Figura 11).

Il processo è diviso in quattro fasi:

- recupero dei polifenoli mediante l'estrazione supercritica di CO₂;
- produzione di acidi grassi volatili mediante la digestione anaerobica acidogena;
- sfruttamento dei VFA prodotti come precursori per la produzione di poliidrossialcanoati;
- produzione di un biogas ricco di metano in seguito alla digestione anaerobica degli avanzi solidi del processo acidogeno.

Utilizzando la vinaccia come materiale di partenza si applica CO₂ supercritica per l'estrazione e il recupero di polifenoli. La vinaccia risultante quindi priva di polifenoli è stata digerita anaerobicamente in condizioni acidogene per la produzione di un liquido ricco di acidi grassi volatili. Questa frazione liquida è stata impiegata come substrato per la produzione di PHA mediante una coltura pura di *Cupriavidus necator*.

Inoltre, il residuo solido proveniente dalla digestione è stato sottoposto ad un ulteriore processo di digestione metanogena, per la produzione di un biogas ricco in metano (Martinez et al., 2016).

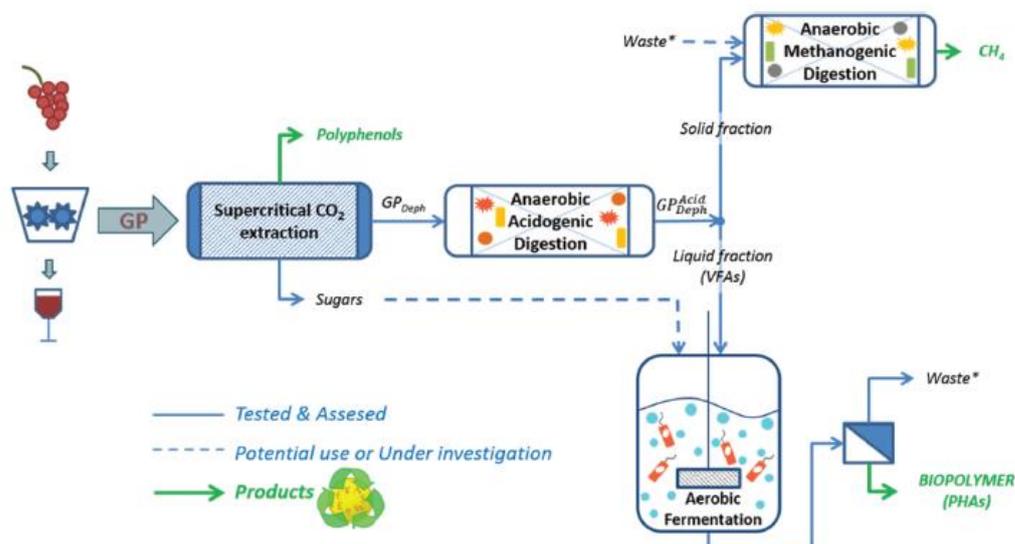


Figura 11 - Processo a scala di laboratorio di produzione di PHA da vinacce (Martinez et al., 2016).

Un secondo processo a scala di laboratorio sviluppato sempre all'interno del Dipartimento di ingegneria civile, chimica, ambientale e dei materiali (DICAM) dell'Università di Bologna, utilizza acque di scarico defenolizzate e fermentate provenienti dai frantoi come substrato di partenza per produzione di PHA.

Il liquido di scarico proveniente dal frantoio (olive mill wastewater, OMW) innanzi tutto viene privato dei polifenoli. Il liquido risultante è stato digerito anaerobicamente, bloccando la reazione alla fase acidogenica, producendo un liquido ricco di acidi grassi volatili utilizzati come fonte di carbonio alternativa per la produzione e l'accumulo di PHA all'interno della coltura pura, *Cupriavidus necator* (Martinez et al., 2015).

1.4. Life Cycle Assessment (LCA)

1.4.1. Sostenibilità ambientale

La sostenibilità ambientale è considerata una prerogativa essenziale per garantire la stabilità di un ecosistema, cioè la capacità di mantenere nel futuro le risorse naturali, la sua biodiversità e i processi ecologici che avvengono all'interno di esso.

Con il termine risorse naturali si intendono le energie, le sostanze, le forze ambientali e biologiche che sono proprie del nostro pianeta e che, opportunamente valorizzate, sono in grado di produrre ricchezza e sono in grado di dare un contributo importante per l'evoluzione del sistema ambientale terrestre. Lo sfruttamento e la gestione sbagliata di queste risorse può portare ad un collasso del nostro sistema.

L'ambiente ha dei limiti biofisici alla crescita, tali limiti dipendono da tre condizioni interconnesse: esauribilità delle risorse, entropia ed interdipendenza ecologica e dalle dimensioni del pianeta terra (Daly, 1996).

È fondamentale che lo stock di capitale naturale rimanga invariato nonostante l'aumento esponenziale della popolazione.

Il capitale naturale ha tre funzioni principali:

- fonte di risorse naturali,
- contenitore dei rifiuti e degli inquinanti,
- fornitore delle condizioni necessarie al mantenimento della vita.

Sarebbe opportuno che:

- le risorse rinnovabili non fossero sfruttate oltre la loro capacità di rigenerazione;

- la velocità di sfruttamento delle risorse non rinnovabili non fosse più alta di quella relativa allo sviluppo di risorse sostitutive ottenibili attraverso il progresso tecnologico;
- la produzione dei rifiuti ed il loro rilascio nell'ambiente procedesse a ritmi uguali od inferiori a quelli di una capacità di assimilazione da parte dell'ambiente stesso o fossero mantenuti i servizi di sostegno all'ambiente;
- la società fosse consapevole di tutte le implicazioni biologiche esistenti nell'attività economica.

E' di fondamentale importanza attuare una politica di informazione delle persone affinché comprendano quei metodi necessari alla riduzione delle emissioni e del consumo di risorse che costituiscono la nostra impronta ecologica (Figura 12).



Figura 12- L'impronta ecologica misura ciò che noi consumiamo in termini di risorse ogni anno e valuta quanti rifiuti produciamo e la loro capacità di essere assorbiti dall'ambiente che ci circonda (greenreport.it).

Se ognuno di noi diminuisse l'impatto che ha nell'ambiente, automaticamente si avrebbe un notevole beneficio sia per l'ambiente che, di conseguenza, per l'uomo.

Tutto questo evidenzia che deteriorare l'ambiente equivale a danneggiare noi stessi e che la protezione ambientale è fondamentale (Khan, 1995).

1.4.2. Lo Standard ISO 14040

La norma europea di riferimento per uno studio di Life Cycle Assessment è la UNI EN ISO 14040. I principi fondamentali per uno studio sono:

- la prospettiva del ciclo di vita: in quanto si considera l'intero ciclo di vita di un prodotto;
- l'interesse concentrato sull'ambiente: poiché si focalizza sugli aspetti ambientali e sugli impatti di un sistema di prodotto mentre, in genere gli aspetti sociali ed economici non sono presi in considerazione;
- l'approccio relativo e l'unità funzionale: in quanto si basa su un approccio relativo strutturato sulla definizione di unità funzionale;
- l'approccio iterativo: uno studio LCA è una tecnica iterativa nella quale le singole fasi utilizzano i risultati di tutte le altre fasi, favorendo così la completezza e la coerenza dello studio;
- la trasparenza: risulta necessaria, a seguito della complessità dell'LCA, al fine di garantire una corretta interpretazione dei risultati;
- la completezza: poiché considera tutti gli aspetti relativi all'ambiente naturale, alla salute umana e alle risorse;
- la priorità dell'approccio scientifico: in quanto le decisioni si basano su considerazioni scientifiche, preferibilmente sulle scienze naturali (ISO 14040, 2006).

1.4.3. Generalità del metodo

Il Life Cycle Assessment (Valutazione del Ciclo di Vita) è uno degli strumenti operativi principali del "Life Cycle Thinking" che applica l'analisi dell'impatto ambientale ad un prodotto, processo o attività, lungo il suo intero ciclo di vita, valutando e quantificando i carichi energetici, ambientali e degli impatti.

La novità di tale tecnica risiede principalmente nel suo approccio che consiste nel valutare globalmente tutte le fasi di un processo produttivo come correlate e dipendenti.

L'obiettivo chiave del "Life Cycle Thinking" è di evitare lo spostamento degli impatti ambientali e dell'inquinamento da una fase del ciclo di vita del prodotto/processo ad

altre, da un bersaglio ad un altro, da un comparto ambientale o un'area geografica ad altre.

Ci permette di rilevare le fasi più rilevanti del ciclo di vita, permettendo di effettuare interventi mirati, agendo sui punti più critici, rendendo più mirati ed efficaci le azioni svolte a ridurre gli impatti ambientali.

Tra gli strumenti nati per l'analisi di sistemi industriali l'LCA ha avuto una forte espansione a livello nazionale ed internazionale.

A livello internazionale la metodologia LCA è regolamentata dalla norma ISO 14040 in base alla quale uno studio di valutazione del ciclo di vita prevede:

- la definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione dell'analisi;
- la compilazione di un inventario degli input e degli output di un determinato sistema;
- la valutazione del potenziale impatto ambientale correlato a tali input ed output;
- l'interpretazione dei risultati.

A livello europeo l'importanza strategica dell'adozione della metodologia LCA come strumento di base e scientificamente adatto all'identificazione degli aspetti ambientali significativi ed è espressa all'interno del Libro Verde COM 2001/68/CE e della COM 2003/302/CE sulla Politica Integrata dei Prodotti, ed è suggerita, almeno in maniera indiretta, anche all'interno dei Regolamenti Europei: EMAS (761/2001/CE) ed Ecolabel 1980/2000/CE.

Nel 2005 il Joint Research Centre pubblica l'ILCD Handbook, ovvero delle linee guida per l'applicazione dell'approccio LCA (Joint Research Centre, 2014-2017).

L'LCA del resto rappresenta un supporto fondamentale allo sviluppo di schemi di Etichettatura Ambientale: nella definizione dei criteri ambientali di riferimento per un dato gruppo di prodotti (etichette ecologiche di tipo I: Ecolabel), o come principale strumento atto ad ottenere una Dichiarazione Ambientale, ad esempio la EPD (Environmental Product Declaration, etichetta ecologica di tipo III).

Potenzialmente quindi le sue applicazioni sono innumerevoli:

- sviluppo e Miglioramento di prodotti/processi;
- marketing Ambientale;
- pianificazione strategica;
- attuazione di una Politica Pubblica.

Di fondamentale importanza per effettuare un buon studio di LCA è una piena conoscenza di ogni singola fase del processo totale in ogni singola parte e la disponibilità di dati attendibili.

In campo internazionale ed europeo si sta cercando di favorire l'accessibilità, la disponibilità e lo scambio gratuito e libero dei dati necessari allo studio, attraverso lo sviluppo di Banche Dati pubbliche, trasparenti, protette, compatibili, ed accreditate.

È a partire dai primi anni '70 che è possibile trovare i primi esempi di analisi del ciclo di vita, in quel periodo nasce il concetto di sviluppo sostenibile; in Europa viene pubblicato il manuale di analisi energetica industriale (Boustead & Hancock, 1979), cioè il primo ad offrire una descrizione di carattere operativo del procedimento analitico che è da considerare parte fondamentale della tecnica attuale.

È durante il congresso della SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry) nel 1993 che definì in modo corretto il concetto di LCA, oggi formalizzata nelle ISO 14040 e 14044. La definizione che ne venne data è la seguente:

"è un procedimento oggettivo di valutazione dei carichi energetici e ambientali relativi ad un processo o un'attività, effettuato attraverso l'identificazione dell'energia e dei materiali usati e dei rifiuti rilasciati in 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, l'uso, il riuso, il riciclo e lo smaltimento finale".

Attraverso uno studio LCA si potranno individuare le fasi e i momenti in cui si concentrano maggiormente le criticità ambientali del processo o prodotto, i soggetti che dovranno farsene carico (produttore, utilizzatore ecc.) e le informazioni necessarie per realizzare gli interventi di miglioramento.

Nello specifico la metodologia LCA può essere utilizzata per stimare l'impatto ambientale complessivo di un prodotto per confrontare due prodotti simili dal punto di vista dell'impatto ambientale, per individuare possibili miglioramenti all'interno di un ciclo produttivo.

L'analisi del ciclo di vita di un prodotto si può effettuare per :

- realizzare una raccolta completa di tutti i dati relativi alla fabbricazione di un prodotto, creando così un sistema informatico che sia di supporto al sistema di gestione ambientale, conteggiando le emissioni, i consumi delle risorse e gli effetti connessi ad essi;

- aver un controllo maggiore delle prestazioni ambientali di un prodotto e/o di un processo;
- evidenziare i "punti deboli" del processo produttivo: individuando le fasi sulle quali è possibile intervenire per diminuire l'impatto ambientale del prodotto, si può arrivare a ridurre i consumi di energia, di materie prime e la produzione di rifiuti, diminuendo di conseguenza i costi di produzione;
- confrontare la "prestazione ambientale" di un prodotto rispetto a un prodotto analogo;
- progettare un prodotto che causi un minor impatto sull'ambiente (Eco-design);
- individuare le possibili migliorie tecnologiche e gestionali di un prodotto e del suo indotto nell'ottica dello sviluppo sostenibile;
- migliorare l'immagine del prodotto e di conseguenza dell'Azienda, nei confronti del pubblico.

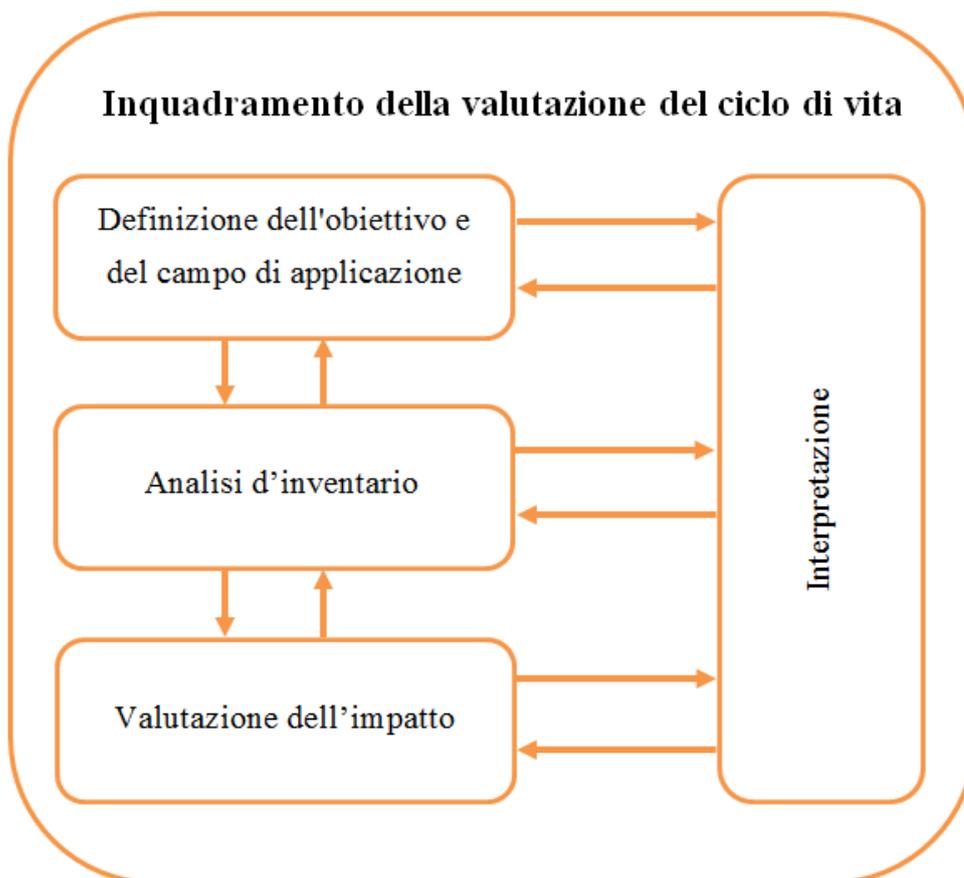


Figura 13 - Fasi del ciclo di vita

La struttura della LCA proposta dalla norma ISO 14040:2006 è rappresentata in Figura 13 ed è articolata nelle seguenti quattro fasi:

- definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione (Goal and scope definition): è la fase preliminare in cui vengono definiti le finalità dello studio, l'unità funzionale, i confini del sistema studiato, il fabbisogno e l'affidabilità dei dati, le assunzioni e i limiti;
- analisi di inventario (LCI, Life cycle inventory analysis): è la fase di raccolta dei dati e di quantificazione dei flussi rilevanti di input ed output del sistema di prodotto;
- analisi degli impatti (Life cycle impact assessment, LCIA): è la fase di valutazione della significatività dei potenziali impatti ambientali dovuti ai rilasci nell'ambiente e ai consumi di risorse calcolati nell'inventario;
- interpretazione e miglioramento (Life cycle interpretation): è la parte conclusiva di una LCA, ed ha lo scopo di proporre i cambiamenti necessari a ridurre l'impatto ambientale dei processi o attività considerate (ISO 14040, 2006).

1.4.3.1. Definizione dell'obiettivo e campo di applicazione

Questa fase rappresenta la fase preliminare di una LCA nella quale sono definite le finalità dello studio, chiarisce la ragione principale per la quale lo studio viene eseguito, consentendo di comprendere anche l'utilizzo che ne sarà fatto dei risultati; descrive il sistema oggetto dello studio e i suoi confini, elenca le categorie di dati da sottoporre allo studio e definisce il livello di dettaglio che si vuole raggiungere.

Vengono definite senza ambiguità quali siano le applicazioni previste per i risultati dello studio, le motivazioni per effettuare lo studio, se per la produzione o il miglioramento di un prodotto oppure un confronto fra prodotti. Deve inoltre essere specificato se i risultati sono destinati alla divulgazione per il pubblico.

Una volta definito l'obiettivo, bisogna valutare il campo di applicazione, ovvero includere tutte le unità di processo necessarie all'analisi, i flussi in ingresso e in uscita, se omettiamo qualche flusso si potrà reintegrare in un secondo momento.

Viene stabilita l'unità funzionale, cioè l'unità di misura alla quale vado a riferire tutti gli impatti ambientali che ho conteggiato attraverso l'analisi, essa è fondamentale per il

confronto fra i diversi studi LCA. La scelta di tale unità è arbitraria e dipende essenzialmente dallo scopo per cui il sistema globale è stato progettato.

Determino i flussi di riferimento che rappresentano la quantità di materiale, di energia, di prodotto necessari per soddisfare l'unità funzionale che ho scelto e quindi la funzione scelta.

Passo successivo è definire i confini del sistema. I confini vengono definiti attraverso una meticolosa descrizione del sistema in esame e dalla costruzione del diagramma di flusso del ciclo produttivo, effettuate per pianificare la raccolta dei dati e delle informazioni. La scelta degli elementi fisici da inserire nel modello dipende dagli obiettivi dello studio, dalla sua applicazione, dai vincoli economici, dalle assunzioni fatte. Anche il periodo di riferimento costituisce un vincolo nella scelta dei confini dell'analisi, i dati devono essere raccolti in un periodo di tempo ben definito.

A seconda dell'estensione dei confini del sistema, possono essere individuati diversi tipi di studi LCA.

LCA che accompagna tutto il ciclo di vita di un processo/prodotto quando viene definito "*cradle to grave*" ovvero "dalla culla alla tomba". Si considerano tutte le fasi del ciclo di vita (materie prime, produzione, trasporto, uso e fine vita). In generale l'unità funzionale per questo tipo di LCA è definito in termini di fornitura di una determinata funzione da parte del prodotto. Serve per determinare le ipotesi di miglioramento o per confrontare due o più prodotti che hanno la stessa funzione.

Per alcuni obiettivi si può restringere il campo di analisi, una possibilità è quella definita "*cradle to gate*", cioè "dalla culla al cancello", che analizza il prodotto/processo, dalla fase di estrazione, trattamento delle materie prime a quella di produzione. In genere l'unità funzionale per tale tipo di LCA è definita in termini di unità di prodotto finito. Serve per determinare le ipotesi di miglioramento o per confrontare due o più processi produttivi attraverso i quali si ottiene il medesimo prodotto partendo da materie prime differenti.

In un'analisi LCA di tipo "*gate to gate*", "da cancello a cancello" si applica quando vengono escluse le fasi di estrazione, di lavorazione delle materie prime e di quelle successive, distribuzione, consumo, fine vita. In genere l'unità funzionale utilizzata è definita in termini di unità di prodotto finito o, di massa di prodotto finito. Serve per determinare le ipotesi di miglioramento o per confrontare due o più processi produttivi attraverso i quali si ottiene il medesimo prodotto partendo dalle stesse materie prime.

1.4.3.2. Analisi di inventario (LCI)

Rappresenta la fase più delicata ed impegnativa in termini di tempo di una LCA e per questo la più onerosa.

Attraverso l'analisi di inventario si procede alla costruzione di un modello conforme alla realtà in grado di rappresentare, nella maniera più accurata possibile, tutti gli scambi fra le singole operazioni della catena del processo.

In base alla qualità del dato che si raccoglie, si avrà una certa qualità di analisi degli impatti ambientali.

L'analisi d'inventario comprende la raccolta dei dati e i calcoli che consentono di quantificare i flussi in entrata e in uscita del sistema di prodotto. Essendo un processo iterativo, raccogliendo dati e informazioni vi può essere l'esigenza di ottenere informazioni su altri aspetti.

La Raccolta dei dati, viene definita più nel dettaglio tramite il diagramma di flusso del sistema, in cui sono raccolti i dati in ingresso di energia, materiali e servizi; in uscita sono elencati i prodotti, i co-prodotti, le emissioni in aria ed acqua, e i rifiuti solidi.

I dati per uno studio LCA dovrebbero essere raccolti, per quanto possibile, presso le aziende che hanno commissionato lo studio, definiti in questo caso *dati primari*. Se non vi è la possibilità di ottenere alcuni dati, si utilizzano i dati forniti da banche dati di software specifici, definiti *dati secondari*, in alternativa si ricorre all'utilizzo di dati da manuali tecnici, enciclopedie o letteratura scientifica, questi definiti *dati terziari*.

Tutti i dati acquisiti devono essere elaborati rendendoli uniformi all'unità funzionale che si è scelta.

Ogni qual volta dalla catena produttiva non si genera un solo prodotto ma bensì più di uno, oppure un prodotto e una serie di sottoprodotti ci si trova di fronte alla necessità di effettuare una distribuzione dei consumi energetici e di materia tra i prodotti in uscita. In questo caso si svolge l'allocazione, cioè la distribuzione dei flussi in base ai vari prodotti. La norma ISO 14044 consiglia di evitare l'allocazione quando è possibile, adottando di preferenza la suddivisione dell'unità di processo in due o più sottoprocessi (metodo di suddivisione).

Nel caso fosse impossibile evitare le ripartizioni, i flussi in entrata e in uscita rispetto al sistema dovrebbero essere assegnati ai diversi prodotti accoppiati secondo una ripartizione che rifletta le relazioni fisiche di base, come ad esempio la massa o l'energia.

Se le relazioni fisiche non fossero applicabili, oppure insufficienti, la ripartizione potrebbe essere applicata sulla base di altre relazioni, ad esempio di natura economica corrispondente al loro prezzo di mercato.

Al termine dell'analisi d'inventario è opportuno valutare l'incertezza dei risultati e le limitazioni dello studio.

1.4.3.3. Analisi degli impatti (LCIA)

La fase di valutazione degli impatti (LCIA, Life Cycle Impact Assessment) ha lo scopo di evidenziare l'entità delle modificazioni ambientali che si generano a seguito dei rilasci nell'ambiente e del consumo di risorse provocati dall'attività produttiva in esame, trasformando ciascun flusso di sostanze conteggiati nell'analisi d'inventario in un contributo ai temi ambientali (ISO 14044, 2006).

Questo compito è molto complesso, specialmente per quanto riguarda le conseguenze di emissioni nell'ambiente, a causa dei problemi oggettivi d'individuazione e interpretazione scientifica delle correlazioni fra queste e gli effetti ambientali.

In seguito alla fase d'inventario si ha un lungo elenco di flussi elementari. Questi vengono definiti come flussi che entrano dall'ambiente senza subire processi d'alterazione, o che vengono introdotti in ambiente senza subire ulteriori modifiche da parte dell'uomo. Si tratta in parte, di consumi di materie rinnovabili e non rinnovabili in ingresso e in parte di emissioni, reflui liquidi, o rifiuti solidi, immessi in ambiente).

Tali flussi vanno collegati ai potenziali impatti ambientali. Il risultato della fase di LCIA dovrebbe essere visto come l'individuazione di potenziali impatti ambientali piuttosto che come la previsione di reali impatti ambientali.

Le discipline che studiano gli effetti dell'attività antropica sull'ambiente sono di sviluppo recente e quindi caratterizzate da diverse difficoltà, legate soprattutto all'interpretazione rigorosa di questi effetti ed alla formulazione di modelli di previsione scientificamente accettabili.

Prima fase dell'analisi degli impatti è la Classificazione in cui vengono individuate le categorie d'impatto su cui agisce il sistema in esame, tenendo conto di tre criteri:

- completezza (considerare tutte le categorie a breve e a lungo termine su cui il sistema potrebbe agire);

- indipendenza (non effettuare un doppio conteggio evitando le intersezioni tra le categorie);

praticità (la lista formulata non dovrà contenere un numero eccessivo di categorie).

Le categorie di impatto descrivono una serie di fattori di stress quindi potenziali effetti sull'uomo e sull'ambiente o portare impoverimento alle risorse.; inoltre, esse differiscono in relazione alla loro collocazione spaziale (effetti globali, regionali e locali).

La scelta delle categorie d'impatto dipende dal metodo che si applica. Il valutatore fa la scelta sul metodo LCA e non sulle categorie d'impatto. Vi sono svariati metodi, divisi in Midpoint o Endpoint.

Vengono detti metodi midpoint quelli che individuano le categorie d'impatto lungo un punto intermedio tra la sorgente emissiva e il bersaglio finale. Sono metodi endpoint quando le categorie d'impatto individuate sono al termine della catena causa effetto. Metodi endpoint permettono un'aggregazione degli impatti (Joliet et al., 2004).

Fase successiva è la Caratterizzazione in cui si quantifica l'impatto attraverso dei fattori di equivalenza o caratterizzazione (CF), necessaria perché ciascuna sostanza contribuisce in maniera differente allo stesso problema ambientale; le quantità di ciascun input ed output vengono moltiplicate per il fattore di caratterizzazione che ne misura l'intensità dell'effetto sul problema ambientale considerato. I dati, moltiplicati per i fattori equivalenti, sono sommati all'interno di ciascuna categoria ambientale, così da aggregare ogni effetto che si ha in ambiente all'interno delle categorie prescelte.

Il risultato ottenuto al termine di questa fase è un profilo ambientale, costituito da una serie di punteggi d'impatto, uno per ciascuna categoria d'impatto scelta e relativo ad un indicatore di riferimento.

Fase seguente è la Normalizzazione, non obbligatoria dalla norma ISO. Permette di contestualizzare gli impatti secondo un riferimento specifico: gli indicatori sono divisi per un fattore ad esempio l'entità di emissioni o il consumo totale di risorse pro-capite per una determinata area geografica. I punteggi ottenuti per ciascuna categoria d'impatto vengono normalizzati, cioè divisi per un valore di riferimento, stabilendo così l'entità relativa di ciascun valore ottenuto e corrispondente a ciascun problema ambientale.

Per poter esprimere l'impatto ambientale attraverso un valore numerico unico si effettua la fase di Ponderazione. Come la fase precedente, non è obbligatoria secondo la normativa ISO per effettuare una LCA; consiste nell'assegnazione di un peso alle varie categorie d'impatto in accordo alla loro importanza relativa e moltiplicando quindi il valore dell'impatto normalizzato per il peso della categoria corrispondente; infine, la

somma di tutti i valori fornisce l'impatto ambientale associato ad un prodotto, nell'arco del suo ciclo di vita.

1.4.3.4. Interpretazione e miglioramento

La quarta fase di una LCA permette l'analisi dei risultati ottenuti, nonché la spiegazione del significato che essi assumono e delle restrizioni che pongono.

In questa fase vengono analizzati in maniera critica i risultati delle fasi precedenti ed identificate le componenti del sistema in cui possono essere apportati dei cambiamenti, al fine di ridurre l'impatto ambientale dei processi considerati, coerentemente con gli obiettivi prefissati.

Infatti, le assunzioni fatte nella fase di definizione dell'obiettivo e dell'ambito dell'analisi devono essere richiamate in questo passaggio: solo sulla base di questi presupposti, infatti, è possibile trarre delle conclusioni solide e fornire delle raccomandazioni per il miglioramento della performance ambientale del sistema studiato (ISO 14040, 2006).

1.4.4. Analisi LCA applicata alla produzione di PHA

Nell'ambito di questo lavoro di tesi sono stati analizzati vari studi di LCA applicati alla produzione di PHA allo scopo di effettuare un confronto con quanto emerso dalla letteratura.

Gli studi LCA analizzati (Tabella 4) presentano un'alta variabilità nelle condizioni analitiche e, di conseguenza, nei risultati. Molti si basano su indicatori come il potenziale di riscaldamento globale (GWP) o il potenziale di acidificazione (Guinée et al., 2001). In altri casi, la valutazione si basa sulla Carbon Footprint (Wright et al., 2014) o su Water Footprint (Hoekstra & Chapagain, 2017). Tali indicatori valutano le pressioni ambientali dei cicli di vita in base a particolari problemi ambientali, utilizzando o un impatto di riferimento o lo stato desiderato dell'ambiente.

In molti casi, le unità funzionali utilizzate negli studi LCA sono diverse: alcune possono valutare un'unità di materiale mentre altri studi possono confrontare beni come ad esempio sacchetti di plastica, questo porta ad avere studi LCA che possono avere risultati diversi (Narodoslawsky et al., 2015).

Tabella 4 – GWP e domanda cumulativa energetica di studi LCA su PHA

Autori	Fonti di carbonio	kg CO₂eq./kg PHA	MJ/kg PHA	Confini del sistema	Note
Kurdikar et al., 2000	Mais geneticamente modificato	-4 - 5,7	-	Cradle-to-gate	-
Nonato et al., 2001	Zucchero ed etanolo	-	113	Cradle-to-gate	-
Akiyama et al., 2003	Olio di semi di soia	0,5 - 1,4	59 - 68	Cradle-to-gate	Utilizzo di <i>Ralstonia eutropha</i> geneticamente modificato
Kim and Dale, 2005	1) Granella di mais 2) granella di mais e residui della mietitura	1,6 - 4,1	69 - 107	Cradle-to-gate	I dati sulla coltivazione del mais provengono da 14 contee degli Stati Uniti
Harding et al., 2007	Saccarosio	2,6	44,7	Cradle-to-gate	Utilizzo di <i>Cupriavidus necator</i>
Kim and Dale, 2008	Granella di mais	-2,3	2,5	Cradle-to-gate	Elettricità e vapore prodotti da biomasse
Khoo et al., 2010	Glucosio da mais	-	52,5	Cradle-to-gate	Unità funzionale prodotti finito ("sacchetto standard" con dim. 10 x 14 pollici, spessore 0,06 mm)
Essel and Carus, 2012	-	-2 - 2	2 - 70	Cradle-to-gate	-
Sakamoto, 2012	-	4,6	184	Cradle-to-grave	Il compostaggio è il fine vita scelto
Kendall, 2012	Frazione cellulosica di residui organici	3,1 - 5,1	49 - 76	Cradle-to-gate	-
Rostkowski et al., 2012	Metano	-1,94	37,4	Cradle-to-gate	Utilizzo di batteri metanigeni.
Fernández-Dacosta et al., 2015	Acque reflue	2 - 4,3	106 - 158	Cradle-to-gate	Vengono utilizzati tre processi per l'estrazione dei PHA : solventi alcalini, tensioattivi-ipoclorito e diclorometano
Cristobal et al., 2016	1) zucchero dall'amido di mais e 2) zucchero di canna	2.72 - 4.26	-	Cradle-to-gate	Viene utilizzata la metodologia PEF
Posen et al., 2016	Mais e panico verga	2,7 - 6,9	-	Cradle-to-grave	Il modello incorpora l'incertezza utilizzando la simulazione di Montecarlo

L'approccio più utilizzato è il "cradle-to-gate", generalmente gli studi tengono conto della fase di produzione delle materie prime, la fase di fermentazione ed estrazione del polimero, mentre difficilmente viene effettuata lo studio della fase di fine vita (Khoo et al., 2010; Sakamoto, 2012; Posen et al., 2016).

La maggior parte degli studi presenta risultati basati su dati che provengono da una produzione su scala di laboratorio o impianto pilota. La maggior parte di essi considera il saccarosio (dalla canna da zucchero) e il glucosio (dall'amido di mais) come fonte di carbonio.

Vengono utilizzati anche altri feedstock di partenza per alimentare le colture batteriche: olio di soia, molasse, acque reflue e mais geneticamente modificato.

I diversi studi mostrano come la scelta delle materie prime e il riutilizzo di scarti prodotti dal processo possono ridurre i carichi energetici richiesti (Khoo et al., 2010; Yates & Barlow, 2013).

Rostkowski e coautori (2012) sottolineano che l'estrazione dei PHB dal materiale cellulare è la fase del processo che contribuisce maggiormente agli impatti, specialmente quando l'estrazione viene fatta con solventi.

Per quanto riguarda il fine vita del PHA, Khoo e Tan (2010); dimostrano che i crediti ambientali generati da una qualsiasi delle opzioni di smaltimento (cioè discarica, incenerimento, compostaggio) non compensano gli impatti derivanti dalle fasi di produzione.

I valori fra le due categorie d'impatto analizzate (GWP e domanda cumulativa energetica), hanno una forte variabilità, questo perché i risultati dipendono molto dall'analisi d'inventario e dalla diversa metodologia di produzione del polimero.

In generale i risultati del GWP, hanno valori nell'ordine di grandezza di alcuni chili di CO₂.eq. per kg di PHA (da -4 a 6,9 kg CO₂.eq./kg PHA). I valori più elevati (5,7- 6,9 kg CO₂.eq./kg PHA) sono riportati da Kurdikar e coautori (2010) e da Posen e coautori (2016) perché il feedstock di partenza per la produzione di PHA è il mais.

Invece la domanda energetica per la produzione di PHA presenta valori che variano fra 2 e 183,8 MJ/kg PHA.

Gli studi LCA per la produzione di PHA analizzati non restituiscono un quadro chiaro riguardo alla domanda se le prestazioni del polimero bio-based siano vantaggiose rispetto ai polimeri di origine fossile concorrenti. La valutazione di questi studi, tuttavia, rivela che sul piano ambientale i PHA possono effettivamente superare i concorrenti di origine

fossile se si utilizzano sottoprodotti come fonte di carbonio ed energia rinnovabile, ed ottimizzando al meglio il processo produttivo (Narodoslawsky et al., 2015).

2. MATERIALI E METODI

2.1. Obiettivo e campo di applicazione

L'obiettivo del presente studio è valutare la sostenibilità ambientale legata a un processo innovativo di produzione di polioidrossialcanoati da colture batteriche pure. Questa valutazione viene effettuata tramite l'utilizzo della metodologia LCA, coerente con la normativa ISO 14040.

Il processo di produzione dei PHA da colture pure (*Pseudomonas putida*) analizzato in questo studio è stato testato a scala di laboratorio dal Professor. Bertin e dal Dott. Martinez del Dipartimento di Ingegneria civile, chimica, ambientale e dei materiali (DICAM) dell'Università di Bologna. Per lo studio LCA, è stata realizzata un'ipotesi di scaling-up del processo a livello industriale tramite l'utilizzo di calcoli ingegneristici.

Nell'ambito dello studio in particolare saranno confrontate le prestazioni ambientali di quattro possibili processi di estrazione del polimero: un solvente clorurato l'1,2-dicloroetano (DCE), brevetto US 4324907 (Senior et al., 1982) questo selezionato per un elevato recupero di PHA (89%) un metodo che utilizza sodio-dodecil solfato (SDS) e due metodi sviluppati dal Centro Interdipartimentale di Ricerca Industriale Energia e Ambiente (CIRI EA), una tecnica che utilizza il dimetilcarbonato (DMC), una tecnica e un nuovo protocollo basato sull'utilizzo di laurato d'ammonio (NH₄-laurato), un surfattante anionico solubile (SAS).

Il pregio dell'utilizzo del laurato d'ammonio è che mediante l'aggiunta e la rimozione di CO₂ il solvente "cambiare forma" permettendone il recupero con un alta resa 98% (Samorì et al., 2015).

Successivamente all'analisi svolta sulla produzione di PHA, questa è stata comparata con la produzione di PP, Bio-PP e PLA perché hanno molte somiglianze che li rendono comparabili con il PHA.

Per l'analisi LCA è stato utilizzato il software GaBi 8.1 a supporto sia della modellazione del sistema di prodotto, sia della creazione di scenari alternativi.

2.1.1. Produzione di PHA in laboratorio

Il processo produttivo di PHA a scala di laboratorio, sviluppato dal Dipartimento di ingegneria civile, chimica, ambientale e dei materiali (DICAM) dell'Università di Bologna, analizzato nel presente studio dopo un opportuno scale-up, utilizza biomasse residuali dell'industria vitivinicola come fonte di carbonio in eccesso; nello specifico viene utilizzata la vinaccia fresca.

Le fasi testate in laboratorio sono:

- fermentazione anaerobica, bloccata alla fase acidogenica per produrre VFA;
- fermentazione aerobica, durante la quale la biomassa microbica costituita da una coltura di *Pseudomonas putida*, viene alimentata prima con glucosio ed in seguito con i VFA prodotti tramite la fermentazione acidogenica per produrre ed accumulare PHA.

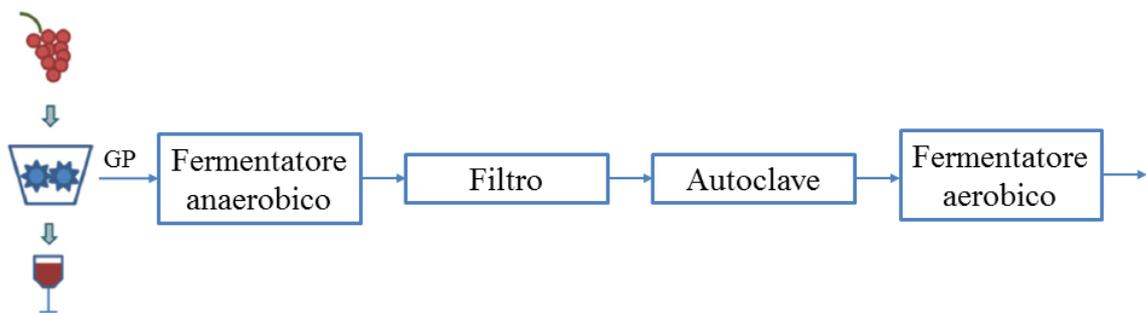


Figura 14 –Schema produzione di PHA in laboratorio.

2.1.1.1. Produzione di VFA

Per la produzione dei VFA sono state utilizzate le vinacce fresche “tal quale”, scarto proveniente dalla catena vitivinicola, con una percentuale di umidità che si aggirava intorno al 60%.

Le vinacce (46% w/w) miscelate ad acqua (54% w/w) e senza subire alcun pre-trattamento, sono sottoposte ad un processo fermentativo anaerobico mantenuto ad una temperatura d'esercizio di 37 °C per un tempo di residenza di 7 giorni.

Il processo viene bloccato alla fase acidogenica, ottenendo così i seguenti VFA:

- acetico (26%);
- butirrico (23%);
- esanoico (46%);
- propionico (2%);
- valerico (3%).

Dal processo fermentativo si ottiene un liquido, nel quale sono disciolti i VFA, questo viene pre-trattato tramite un filtro che elimina tutti i tipi di solido (questi potenzialmente riutilizzabili in fase di digestione anaerobica). Il liquido filtrato contenente i VFA passa attraverso un'autoclave ad una temperatura di 121°C per 20 minuti, questo passaggio serve per eliminare ogni possibile tipo di contaminazione batterica che potrebbe compromettere la purezza della coltura *Pseudomonas putida*.

2.1.1.2. Coltivazione della biomassa ed arricchimento in PHA

In seguito alla fase di produzione dei VFA, vi è la loro conversione in PHA tramite l'utilizzo di una coltura pura di *Pseudomonas putida*: questa fase avviene in un fermentatore aerobico con processo fed-batch.

I processi di fed-batch, sono considerati il modo più efficace per ottenere colture ad alta densità cellulare; il processo però è fortemente legato alle strategie di alimentazione del substrato ed al contenuto dei nutrienti (Lee et al., 1999; Riesenber & Guthke, 1999).

La coltura microbica pura all'interno del fermentatore, viene alimentata con una soluzione contenente un terreno minerale la cui composizione è riportata in Tabella 5 (Sun et al., 2006), ed in seguito alimentata con i soli VFA.

Tabella 5 - Lista nutrienti terreno minerale.

Elementi disciolti in 1 L		Valori	Unità di misura
Solfato d'ammonio	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	4,7	g/L
Solfato di magnesio eptaidrato	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,8	g/L
Idrogenofosfato di disodio eptaidrato	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	18	g/L
Diidrogenofosfato di potassio	KH_2PO_4	4,5	g/L

La coltura viene fatta accrescere a una temperatura di 37 °C; le viene somministrato il glucosio (20 g/L) nella prima fase di crescita, cioè il tempo necessario a far aumentare la concentrazione cellulare da 1 g/L a circa 10 g/L. In seguito, la coltura viene alimentata con solo i VFA prodotti dalla fermentazione acidogenica, tanto da portare la concentrazione cellulare da 10 g/L ad una concentrazione finale di circa 100 g/L. Il PHA all'interno delle cellule è circa 77 % in peso.

2.1.2. Estrazione dei PHA dalla biomassa

La fase di estrazione di PHA può essere svolta alternativamente tramite quattro protocolli che utilizzano rispettivamente:

- dicloroetano;
- dimetilcarbonato;
- sodio dodecilsolfato;
- laurato d'ammonio.

Le prime due estrazioni si basano sulla solubilizzazione del PHA all'interno del solvente, le altre due sfruttano la capacità di dissoluzione selettiva della massa cellulare non-PHA (Koller et al., 2013). Per la descrizione degli scenari si rimanda al paragrafo 2.1.5.

2.1.3. Unità funzionale

L'unità funzionale utilizzata in questo studio è 1 kg di polimero prodotto (PHA, PLA, Bio-PP e PP). Tale quantitativo viene scelto allo scopo di effettuare un confronto su base comune fra i diversi studi LCA.

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

2.1.4. Confini del sistema

I confini del sistema per il processo di produzione di PHA comprendono: la produzione dei VFA, coltivazione microbica ed arricchimento in PHA, estrazione e fine vita dei PHA (Figura 15).

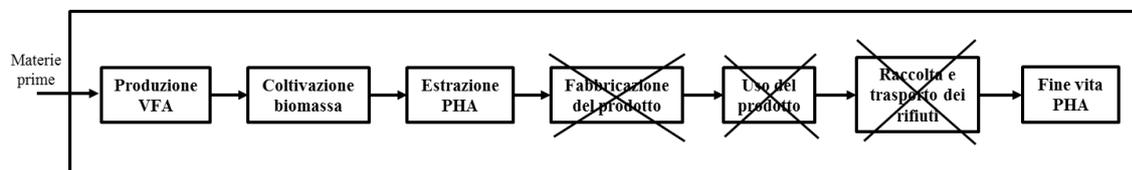


Figura 15- Confini del sistema del processo analizzato.

Il sistema è "from cradle to grave", da produzione dei VFA a fine vita plastiche, vengono escluse dallo studio la fabbricazione del prodotto, la fase d'uso, la fase di raccolta e trasporto dei rifiuti. Si assume che una quota di polimero venga riciclata o recuperata e un'altra quota, venga smaltita in discarica.

2.1.5. Scenari alternativi

In seguito alla realizzazione dello scaling-up e alla modellazione del processo di produzione di PHA, sono stati rielaborati a scala industriale i dati delle estrazioni descritte nel paragrafo 2.1.2.

Per l'analisi LCA sono stati confrontati quattro scenari alternativi.

2.1.5.1. Scenario 1 estrazione con DCE

La formula chimica del DCE è $C_2H_2Cl_2$, la sostanza è stata inserita dall'Agenzia Internazionale di Ricerca sul Cancro (IARC) nel gruppo 2B, cioè sostanza possibilmente cancerogena per l'uomo.

Il processo brevettato U.S.4324907, prevede l'estrazione di PHA della biomassa con resa dell'estrazione all'89% (Figura 16).

La biomassa esce dalla fase di coltivazione alla concentrazione di 100 g/L, questa viene miscelata con il dicloroetano alla temperatura di 83 °C per 15 min, lo scopo di questo processo è solubilizzare il PHA nel dicloroetano. La biomassa in sospensione nel

dicloroetano, in uscita dal reattore batch 2, viene centrifugata per ottenere il dicloroetano con disciolto il PHA al suo interno.

La soluzione dicloroetano/PHA viene indirizzata al reattore batch 3 per separare il PHA dal solvente; il residuo verrà indirizzato verso un processo di essiccazione (air dryer 2) per recuperare parte del dicloroetano riutilizzato nei successivi utilizzi.

Lo spurgo del dicloroetano, derivante dall'air dryer 2, non viene rilasciato direttamente in ambiente ma viene bruciato in torcia questo perché viene identificato come un rifiuto pericoloso nel D. Lgs. 152/2006 allegato D con il seguente codice CER: 070703* (D. Lgs. 152/2006).

La soluzione dicloroetano/PHA ottenuta dalla centrifuga 2 viene miscelata con una soluzione metanolo:acqua (in rapporto volumetrico 4:1) all'interno del reattore batch 2, al fine di rendere insolubile il PHA, successivamente raccolto come solido.

La miscela in uscita dal reattore batch 2, viene centrifugata per ottenere uno slurry, composto dal PHA precipitato e dalla soluzione dicloroetano/metanolo/acqua che è destinata all'air dryer 3 per il recupero del PHA.

La soluzione dicloroetano/metanolo/acqua è destinata alla pervaporazione, un processo di separazione per recuperare il dicloroetano e la soluzione metanolo/acqua.

Lo spurgo della soluzione dicloroetano/metanolo/acqua, derivante dall'air dryer 3, non viene rilasciato direttamente in ambiente ma viene bruciato in torcia (Righi et al., 2017).

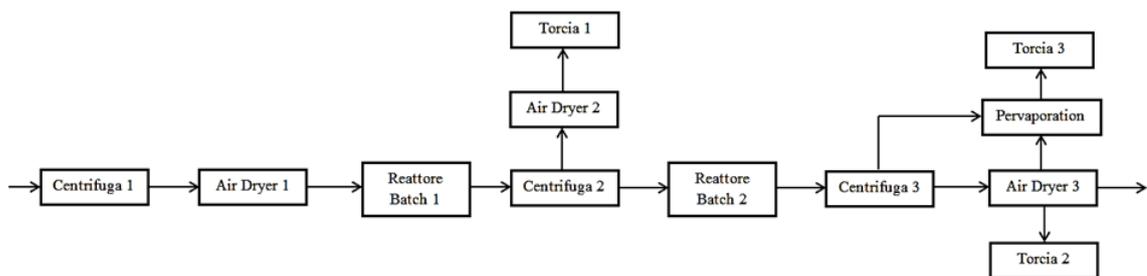


Figura 16 - Schema scenario 4 "DCE".

2.1.5.2. Scenario 2 estrazione con DMC

La formula chimica del DMC è $C_3H_6O_3$, ha una tossicità relativamente bassa per la salute umana e per l'ambiente, infatti risulta essere una sostanza senza effetti mutageni (per contatto o inalazione), inoltre non è irritante ed è biodegradabile (Delledonne et al., 2001).

Inoltre, nel 2009, US-EPA ha escluso DMC dall'elenco di composti organici volatili (VOC).

Il metodo di estrazione descritto di seguito si basa sulla solubilizzazione del PHA con dimetilcarbonato.

Alla biomassa microbica con concentrazione di 100 g/L, viene aggiunto il DMC. Il protocollo di estrazione richiedeva un rapporto tra la biomassa e il solvente del 2,5% (peso/volume).

La miscela è agitata per 4 h alla temperatura di 90°C. In queste condizioni il PHA all'interno della biomassa tenderà a solubilizzarsi nel DMC. Successivamente, il composto miscelato viene centrifugato per prelevare la soluzione composta da DMC e PHA e allontanare così la biomassa residua. Il polimero estratto viene recuperato in seguito tramite evaporazione del DMC (Samorì et al., 2015).

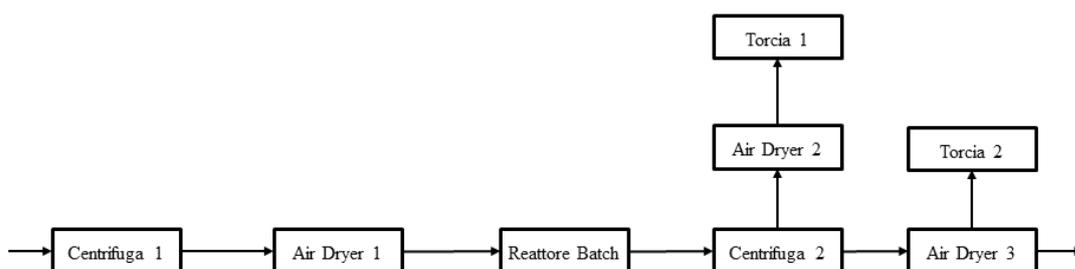


Figura 17 – Schema scenario 2 “DMC”.

2.1.5.3. Scenario 3 estrazione con SDS

La formula chimica dell’SDS è $C_{12}H_{25}NaO_4S$. L’American Cancer Society ha dichiarato che l’SDS non è cancerogeno, e precisa che la sostanza, inizia ad essere pericolosa solo ad alte concentrazioni. Ha una degradabilità a lungo termine e i prodotti di degradazione sono meno tossici del prodotto stesso.

Il metodo di estrazione del PHA tramite SDS (Figura 18) può essere applicato direttamente su colture batteriche ad alta densità cellulare (50-300 g/L), sia umide, bypassando la fase di disidratazione della biomassa, che può aumentare i costi del processo, sia secche, consentendo un elevato recupero del polimero e un’eccellente purezza (Samorì et al., 2015).

La dissoluzione selettiva della massa cellulare non-PHA è eseguita aggiungendo alla biomassa microbica, una soluzione in rapporto 2:1 in peso rispetto alla

biomassa di partenza. La miscela è stata agitata per 3 ore a 90 °C. Il polimero è stato recuperato dal fondo dopo un passaggio in centrifuga per 10 minuti, quindi lavato due volte con acqua e una con etanolo, successivamente viene essiccato per una notte a 60 °C sotto vuoto (Samorì et al., 2015).

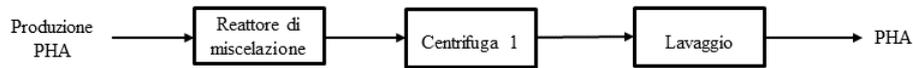


Figura 18 – Schema scenario 3 “SDS”.

2.1.5.4. Scenario 4 estrazione con NH₄-laurato

La formula chimica è C₁₂H₂₇NO₂, l’European Chemicals Agency (ECHA) viene classificata come sostanza non pericolosa.

Lo scenario prevede l’utilizzo, della biomassa contenente il PHA, alla concentrazione di 100 g/L (Figura 19); viene trattata con una soluzione di laurato d’ammonio in rapporto 2:1 in peso rispetto alla biomassa di partenza a pH 10, in cui avviene la dissoluzione selettiva della massa cellulare non-PHA. La miscela viene agitata per 3 ore a 90 °C.

Il polimero è stato recuperato dal fondo dopo un passaggio in centrifuga, poi lavato con idrossido d’ammonio con acqua ed etanolo. Per il recupero del laurato d’ammonio, alla fase acquosa, viene aggiunta CO₂, tanto da far diminuire il pH così che l’acido laurico si deposita sul fondo e viene recuperato tramite centrifugazione. All’acido laurico recuperato si aggiunge una nuova soluzione di idrossido d’ammonio, per riottenere laurato d’ammonio laurato per un successivo riutilizzo (Samorì et al., 2015).

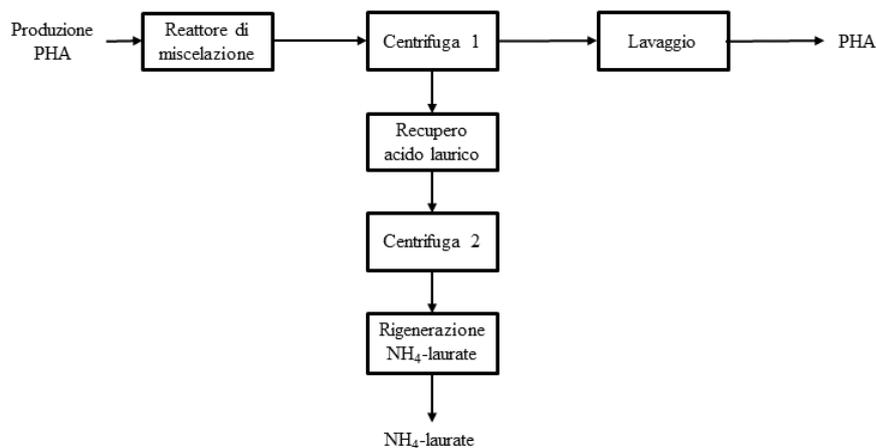


Figura 19 – Schema scenario 4 “NH₄-laurato”.

Al fine di confrontare le prestazioni ambientali dei PHA con quelle relative ad altri polimeri dalle caratteristiche simili, sia bio-based sia a base fossile, sono stati predisposti 3 scenari alternativi, includenti le fasi di produzione e fine vita dei polimeri stessi. Per il confronto sono stati scelti il polipropilene (PP), il bio-polipropilene (Bio-PP) e l'acido polilattico (PLA).

2.1.5.5. PP

Il Polipropilene (PP) è un polimero termoplastico semi-cristallino che si ottiene mediante polimerizzazione per addizione da monomeri di propilene. Il più frequentemente utilizzato a livello commerciale è quello isotattico, caratterizzato cioè da atomi con la stessa configurazione relativa.

Il polipropilene può essere definito omopolimero, cioè formato solo da monomeri di propilene, o copolimero se le catene macromolecolari sono costituite da monomeri di propilene e da monomeri di etilene (random o a blocchi). I copolimeri risultano più duttili e resistenti all'impatto rispetto agli omopolimeri. Viene utilizzato in molti settori, dal packaging agli elettrodomestici perché:

- è relativamente economico;
- presenta bassa densità (0,90-0,92 g/cm³);
- presenta discrete caratteristiche meccaniche, tra le quali spiccano la rigidità e la resistenza all'impatto (diventa fragile sotto gli 0°C);
- ha buona resistenza chimica (resiste a molti acidi ma non agli idrocarburi alifatici e aromatici);
- è un buon isolante elettrico; semplice da lavorare (sia per stampaggio che per estrusione), inoltre si può saldare.

2.1.5.6. Bio-PP

Il biopolipropilene è un polimero termoplastico comunemente usato nell'industria dell'imballaggio. Le materie prime per la produzione di biopolipropilene sono lo zucchero, la soia e il mais. L'uso di queste fonti ha notevoli benefici ambientali, rispetto all'utilizzo del polipropilene, polimero prodotto da fonti fossili. La canna da zucchero

sequestra una grande quantità di CO₂ durante la crescita conseguentemente nel momento in cui viene prodotto il biopolipropilene, si ottiene una riduzione netta di CO₂ in atmosfera. Tale CO₂ sarà rilasciata in atmosfera al momento dello smaltimento del prodotto finito. Il biopolipropilene è duro e flessibile, essendo in grado di sopportare bene gli impatti, questo lo rende ideale come materiale d'imbballaggio. Per produrre biopolipropilene, è possibile seguire diverse vie. L'uso della canna da zucchero utilizza la fermentazione enzimatica per produrre etanolo. L'etanolo viene quindi disidratato in etilene che viene dimerizzato per produrre n-butene. L'n-butene viene quindi fatto reagire con l'etilene per produrre biopolipropilene. Un simile percorso di produzione è possibile utilizzando il butanolo dalla fermentazione della canna da zucchero (Biopolypropylene, 2011).

2.1.5.7. PLA

La materia prima per produrre il polimeri dell'acido lattico (PLA) è il mais, da cui si ottiene il glucosio, convertito successivamente in acido lattico e quindi sottoposto a polimerizzazione. E' un polimero trasparente dotato di versatilità applicativa con prestazioni paragonabili a quelle dei polimeri petrolchimici (PP, PS, ecc.).

È un polimero bio-based e anche biodegradabile in presenza di determinate caratteristiche:

- temperatura di 50-60 °C;
- elevata umidità e presenza di microorganismi;
- tempo disponibile 45-90 giorni.

A temperatura ambiente e al di fuori delle condizioni di compostaggio, il PLA è chimicamente e fisicamente resistente alla degradazione, come le materie plastiche tradizionali (PE, PP, PS, PET, ecc.). E' resistente agli UV, ha un'ottima barriera agli odori. Ha un eccellente comportamento alla torsione ed alla piega permanente ed è utilizzabile a contatto con cibi. I punti critici del PLA sono la scarsa resistenza termica che rende difficile il suo impiego per uso con bevande calde, microonde. Altro punto critico è la fragilità che crea problemi non solo nell'uso, ma anche nella filmatura e termoformatura (Jamshidian et al., 2010).

2.2. Analisi d'inventario

Lo studio è basato su dati primari ottenuti in laboratorio e, su dati secondari provenienti da banche dati e calcoli ingegneristici, indispensabili per portare l'intero processo a un livello industriale.

Lo scaling-up del processo produttivo è stato effettuato al fine di valutare la sostenibilità del processo industriale così da permettere la comparabilità con altri studi LCA.

I database utilizzati in questa analisi LCA eseguita tramite l'utilizzo del software GaBi 8.1 sono:

- GaBi Professional Database (Thinkstep, 2017);
- Ecoinvent Database 2.0 (Ecoinvent Centre, 2012);
- GaBi estensione database XIX: bioplastiche (Thinkstep, 2017).

Il processo produttivo di PHA e le estrazioni sono state create utilizzando sia dataset di processi già presenti in GaBi, sia dataset appositamente creati.

2.2.1. Assunzioni

Per lo svolgimento dell'analisi LCA è stato necessario effettuare delle assunzioni qui elencate:

- le biomasse in ingresso al processo sono state considerate come scarti di processo entranti a impatto zero (zero burden boundary) (ISO 14044, 2006);
- dai confini del sistema è stata esclusa la fabbricazione del prodotto, la fase d'uso, la fase di raccolta e il trasporto dei rifiuti in quanto considerati equivalenti per tutti gli scenari;
- nel fine vita del PHA l'85% del rifiuto è riciclato o recuperato, il 15% va in discarica, come descritto dall'ultimo rapporto di gestione del COREPLA.

2.3. Valutazione degli impatti

In questa fase si evidenziano le entità delle modificazioni ambientali che si generano a seguito dei rilasci nell'ambiente e del consumo di risorse, provocati dall'attività

produttiva in esame, trasformando ciascun flusso elementare quantificato nell'analisi d'inventario in impatti generati dal sistema studiato.

2.3.1. Categorie d'impatto

La scelta e la definizione delle categorie di impatto ambientale deve essere stabilita rispettando i requisiti di completezza, nella descrizione di tutti i possibili effetti ambientali, con indipendenza (cioè le varie categorie non devono essere ridondanti) e praticità (deve esserci una facile comprensione dei risultati).

In questo studio LCA è stato applicato il metodo di valutazione degli impatti ILCD/PEF recommendations v1.09 scegliendo categorie d'impatto di tipo midpoint.

Oltre alle 16 categorie di impatto raccomandate sono stati valutati gli impatti della richiesta energetica del processo utilizzando la categoria "Primary energy demand".

In seguito alla valutazione delle categorie si è preferito per non effettuare le fasi di normalizzazione e ponderazione, in quanto i metodi di pesatura e aggregazione introducono incertezza e soggettività nell'analisi, inoltre effettuare queste fasi può comportare una perdita d'informazione.

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".

I metodi raccomandati sono suddivisi in livelli di qualità:

- Livello I – consigliato e soddisfacente;
- Livello II - consigliato ma migliorabile;
- Livello III – consigliati ma utilizzare con cautela;

Le categorie considerate per questo studio sono elencate qui di seguito in ordine alfabetico.

2.3.1.1. Acidification (Livello II)

Categoria d'impatto che tiene conto dell'abbassamento del pH in ambiente acquatico e terrestre, dovuto principalmente alle emissioni di NH_3 , HCl , NO_x e SO_x generati principalmente dalla combustione di combustibili fossili.

Per quantificare l'impatto legato all'acidificazione, si deve valutare il potenziale di acidificazione di un composto/sostanza, che rappresenta la propensione a rilasciare ioni H^+ . L'unità di misura è espressa in moli di ioni H^+

$$AP = \sum AP_x * m_x$$

AP_x è l'acidificazione potenziale legata a ogni sostanza e m_x è la massa di ogni sostanza.

2.3.1.2. Climate change, excluded and included biogenic carbon (Livello I)

La categoria climate change esprime il contributo al riscaldamento globale dato dall'emissione in atmosfera di un gas climalterante. Ogni gas infatti è in grado di interagire con le normali reazioni che avvengono nell'atmosfera e di amplificare il fenomeno naturale dell'effetto serra provocando il riscaldamento del pianeta con i conseguenti mutamenti del clima che si stanno manifestando a scala regionale e continentale.

L'indicatore di riferimento è la CO_2 equivalente e calcolata tramite il global warming potential (GWP). Il GWP per ogni sostanza è stato definito tramite modelli matematici che tengono in considerazione il tempo di permanenza atteso in atmosfera e la sua capacità di assorbire la radiazione infrarossa. Tutte le molecole hanno un impatto potenziale definito relativamente alla molecola di CO_2 che fa da riferimento (GWP=1) essendo il gas maggiormente responsabile di questo fenomeno. I GWP delle diverse sostanze vengono costantemente aggiornati.

Nel calcolo si integra la variazione del forzante radiativo causato dall'emissione di 1 kg di sostanza per quantità di sostanza emessa. Il calcolo viene espresso in unità di massa di CO_2 .

$$GWP_x(TH) = \frac{\int_0^{TH} \Delta F_x * [X(t)] dt}{\int_0^{TH} \Delta F_{CO_2} * [CO_2(t)] dt}$$

ΔF è il forzante radiativo, X abbondanza della sostanza, TH è il tempo di permanenza.

Se il forzante radiativo è positivo allora la sostanza è un clima alterante.

$$GWP = \sum GWP_x * m_x$$

Dove m_x è la massa di ogni sostanza.

Il Global warming può essere calcolato come Included biogenic carbon o excluded biogenic carbon.

Included biogenic carbon, si intende la contabilizzazione della CO_2 assorbita dalle piante, con fattore 1 kg di CO_2 eq./kg. Se il carbonio viene rilasciato successivamente come CO_2 biogenica o metano, si tiene conto anche di questo; CO_2 con fattore 1 e metano con un fattore 25 kg CO_2 eq./kg.

Invece excluded biogenic carbon, non si conta la CO_2 assorbita dalle piante; in pratica escludo, lasciando questa la CO_2 fuori dal metodo di calcolo o dandogli un fattore 0.

2.3.1.3. Ecotoxicity freshwater (Livello II/III)

Il modello USEtoxTM va a quantificare l'impatto sul bersaglio finale sia esso l'uomo o l'ecosistema. Attualmente è il metodo raccomandato da ILCD per misurare la tossicità e l'ecotossicità, ha due livelli di raccomandazione Livello II (per le sostanze organiche) e Livello III (per i metalli).

L'ecotossicità considera solo gli effetti tossici sulle specie d'acque dolci e viene espresso come ammontare di unità tossiche comparative (CTUe), che stima la frazione di specie affette nel tempo e nel volume per unità di massa di inquinante emesso.

Il modello tenta di riprodurre il destino della sostanza emessa e come si distribuisce nelle varie componenti; valuta a quale concentrazione il bersaglio è esposto per quella determinata sostanza e valuta l'effetto della sostanza sui bersagli.

Il fattore di caratterizzazione viene calcolati dal prodotto di tre sottofattori.

$$ET = FF * XF * CF$$

FF è il fattore di destino, calcolato tramite modelli matematici che valutano:

- trasporto intermedio;

- degradazione;
- immobilizzazione della sostanza.

XF è il fattore di esposizione, che tiene conto della biodisponibilità della sostanza.

CF invece è il fattore di effetto. Si basa sull'EC50 cioè la concentrazione alla quale il 50% della popolazione esaminata presenta una risposta (ad esempio la morte).

2.3.1.4. Eutrophication freshwater (Livello II)

L'eutrofizzazione descrive l'aumento della concentrazione di sostanze nutritive come azoto e fosforo (sostanze "biostimolanti") in ambienti di acqua dolci (laghi e fiumi a scorrimento lento) a causa di mutazioni naturali o per via di scarichi urbani, agricoli e industriali; è un fenomeno che altera i normali processi biologici e da cui alcuni organismi traggono un enorme vantaggio a scapito di altre forme di vita.

Il potenziale di eutrofizzazione è definito come quantità di nutrienti che supera la richiesta stessa delle biomasse.

Negli ambienti d'acqua dolce, il valore assunto da questo indicatore è espresso in kg di fosforo equivalente (P_{eq}) con valore dato dal risultato dell'Impact Score:

$$EPf = \sum EP_x * m_x$$

EP_x è il potenziale di eutrofizzazione di acque dolci legata a ogni sostanza e m_x è la massa di ogni sostanza.

2.3.1.5. Eutrophication marine (Livello II)

In ambiente marino, il fattore limitante per l'accrescimento è l'azoto; per la caratterizzazione dell'eutrofizzazione marina perciò si considerano i composti dell'azoto, e la si esprime in kg di azoto equivalente (N_{eq}) con valore dato dal risultato dell'Impact Score:

$$EPm = \sum EP_x * m_x$$

EP_m è il potenziale di eutrofizzazione marina legata a ogni sostanza e m_x è la massa di ogni sostanza.

2.3.1.6. Eutrophication terrestrial (Livello II)

Anche in ambiente terrestre, il fattore limitante l'eutrofizzazione è la concentrazione di azoto, che in questo caso viene espressa in moli di azoto equivalente (N_{eq}) con valore dato dal risultato dell'Impact Score:

$$EP_t = \sum EP_x * m_x$$

EP_t è il potenziale di eutrofizzazione terrestre legata a ogni sostanza e m_x è la massa di ogni sostanza.

2.3.1.7. Human toxicity, cancer effects and non-cancer effects (Livello II/III)

Per tossicità umana si intende un fenomeno fortemente complesso riguardante l'esposizione dell'uomo a composti chimici e biologici nocivi per il suo corpo.

Nello specifico descrive la distribuzione di una sostanza chimica in ambiente e tiene conto di una serie di vie di esposizione (inalazione, ingestione e contatto dermico). Esso viene espresso come unità tossiche comparative su gli essere umani (CTUh), che rappresenta l'aumento del numero di casi di malattia nella popolazione umana per unità di massa di sostanza emessa.

2.3.1.8. Ionizing radiation, human health (Livello II)

La categoria radiazione ionizzante tiene conto dell'impatto dovuto all'emissione di 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 vengono espressi in migliaia di becquerel di uranio 235 equivalente (kBq U²³⁵_{eq.}).

2.3.1.9. Land use (Livello III)

Questa categoria è piuttosto ampia poiché tiene conto di varie tipologie di degrado del territorio, tra le quali sono inclusi anche disturbi di tipo fisico quali il traffico, il rumore e gli odori.

Gli effetti di un inopportuno uso del territorio consistono nel deterioramento del suolo (erosione, eventuali rischi di frane), nella lenta distruzione degli ecosistemi e nella perdita di qualità ambientale del paesaggio. 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. L'unità di misura è espressa in kg di deficit di carbonio equivalente (Cdeficit_{eq.}).

2.3.1.10. Ozone depletion (Livello I)

L'ozono stratosferico (che viene formato e distrutto ciclicamente dalla radiazione luminosa) gioca un ruolo importante nel bilancio energetico del pianeta e assorbe una frazione dei raggi UV, che risulterebbero dannosi, se arrivassero sulla superficie terrestre: infatti l'esposizione eccessiva dell'uomo alla radiazione ultravioletta, aumenta il rischio di cancro alla pelle, di depressione del sistema immunitario, di danni alla vista e l'aumento della frequenza di casi di eritema. L'assottigliamento della fascia di ozono minaccia l'equilibrio alimentare oceanico e marino, influisce negativamente sui raccolti agricoli, aumenta la frequenza di piogge acide e smog ed provoca un rapido degrado a diversi materiali. Lo strato di ozono quindi svolge un ruolo vitale ed insostituibile che però è minacciato dalla presenza di alcune sostanze, di natura quasi esclusivamente sintetica, capaci di interferire con le reazioni che avvengono in atmosfera; sono soprattutto i composti del cloro a minacciare lo strato di ozono, tra cui i CFC (clorofluorocarburi), gli idrocarburi alogenati o altri composti organici volatici.

Il fattore di caratterizzazione in questo caso si basa sul potenziale di riduzione dell'ozono (ODP).

$$ODP_x = \frac{\partial[O_3]_x}{\partial[O_3]_{CFC^{-11}}}$$

$\partial[O_3]_x$ rappresenta la quantità di ozono stratosferico distrutto dall'emissione di un gas i-esimo (kg/y) durante il suo intero ciclo di vita; $\partial[O_3]_{CFC^{-11}}$ rappresenta la quantità di ozono stratosferico distrutto dall'emissione di CFC^{-11} (kg/y) durante il suo intero ciclo di vita. La formula di calcolo dell'indicatore è la seguente:

$$ODP = \sum ODP_x * m_x$$

ODP_x è il potenziale di riduzione dell'ozono legata a ogni sostanza e m_x è la massa di ogni sostanza.

2.3.1.11. Particulate matter/respiratory inorganics (Livello II/III)

Questo indicatore tiene conto delle sostanze presenti in forma di particelle sospese in aria (fibre, particelle carboniose, metalli, silice, inquinanti liquidi o solidi). I fattori di caratterizzazione dell'assorbimento cioè il coefficiente di destino, sono ricavati da modelli già elaborati (Greco et al., 2007; Humbert, 2009) e dal modello USEtox. L'unità di misura è kg $PM_{2.5}$ equivalenti.

2.3.1.12. Photochemical ozone formation (Livello II)

Questo indicatore fa riferimento all'ozono troposferico, ed alla combinazione che ha con i composti organici volatili (VOCs) e con l'ossido d'azoto.

Il fattore di caratterizzazione viene calcolato tramite il rapporto tra la variazione della quantità di ozono prodotta da un cambiamento nell'emissione di un determinato VOC e la medesima relazione relativa ad una sostanza media di riferimento. L'unità di misura

per questa categoria d'impatto è kg di NMVOC (composti organici volatili non metanici).

2.3.1.13.Resource depletion water (Livello II)

Questa categoria tiene conto della scarsità d'acqua, in una determinata e specifica regione e dell'accessibilità tecnologica ed economica alla risorsa idrica. I fattori di caratterizzazione per valutare l'esaurimento della risorsa idrica, sono stati elaborati sulla base dell'Ecological Scarcity Method e calcolati, dal EC-JRC (Frischknecht et al., 2008). Come riferimento per calcolare l'entità dell'esaurimento è stato stimato un consumo medio europeo, espresso in m³_{eq}.

2.3.1.14.Resource depletion mineral, fossils and renewables (Livello II)

Questa categoria fa riferimento alle risorse non rinnovabili (combustibili fossili e minerali, sabbia, ghiaia, risorse del territorio in generale). Con il graduale aumento della conoscenza della loro disponibilità fisica, queste risorse diventano riserve note all'umanità e quindi sfruttate. Naturalmente è chiaro la disponibilità fisica della riserva di una risorsa limita l'effettiva disponibilità del volume globale. La diminuzione di una risorsa generica può essere calcolata nel seguente modo:

$$ADP = \frac{DR/R^2}{DR_{ref}/R_{ref}^2}$$

dove R indica la riserva totale della risorsa considerata (kg), DR la velocità di estrazione della risorsa considerata (kg/y) assumendo una rigenerazione pari a zero, R_{ref} la riserva della risorsa riferimento cioè l'antimonio (in kg di Sb) ed infine DR_{ref} la velocità di estrazione della risorsa di riferimento (in kg di Sb/y).

2.3.1.15.Primary energy demand

Questo indicatore considera la richiesta di energia primaria sia da fonti rinnovabili, che da fonti non rinnovabili, per l'intero ciclo di vita del prodotto o servizio considerato; il fattore di caratterizzazione è in questo caso è il potere calorifico del materiale considerato la cui unità di misura è espressa in MJ.

2.4.Software GaBi 8.1

Per valutare la sostenibilità del processo è stato utilizzato il software, Gabi nella versione 8.1.

Esso permette la valutazione di impatti ambientali, includendo un'ampia banca dati di processi e flussi appartenenti a vari settori industriali e civili.

Gabi permette di gestire in maniera corretta i dati raccolti in fase di analisi d'inventario, creare un modello di facile comprensione e calcolare i risultati del ciclo di vita del prodotto.

Tramite l'utilizzo dei dataset o di processi creati ad hoc si realizza un modello il più simile alla realtà. Per facilitare l'analisi e semplificare la comprensione del modello, si può dividere il processo in una serie di piani che contengono al loro interno processi che a loro volta sono formati da flussi, in entrata ed uscita.

Uno degli elementi che rendono vantaggioso l'utilizzo di tale programma è la disponibilità di dati di background che permettano la modellazione di tutti i processi compresi entro i confini del sistema. Questi database contengono processi e piani già creati che possono essere utilizzati nel proprio modello in sostituzione di processi e piani per i quali non si dispone di sufficienti informazioni.

Definita l'unità funzionale per il modello, GaBi rapporta tutti i flussi al quantitativo prefissato. Questa operazione è fondamentale per poter calcolare il bilancio, ovvero effettuare l'impact assessment, nel quale vengono quantificati i flussi elementari di input ed output complessivi e calcolati gli impatti ambientali secondo la metodologia di valutazione d'impatto prescelta.

3. RISULTATI

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 di PHA da colture pure con *Pseudomonas putida*. Il modello è suddiviso in tre sottofasi: produzione di VFA, produzione della biomassa arricchita in PHA ed estrazione di PHA dalla biomassa.

Il modello prevede quattro differenti scenari in base al metodo di estrazione considerato (i metodi di estrazione sono presenti nel paragrafo 2.1.2). Ciascuna sottofase è a sua volta caratterizzata da una serie processi.

Il modello si basa sia su dati primari ricavati in laboratorio, sia su dati secondari provenienti da banche dati e sia su calcoli ingegneristici che ci hanno permesso di trasferire i dati raccolti a scala di laboratorio ad un livello industriale.

L'intero processo è stato modellato per una portata oraria di 6700 kg di vinaccia fresca in ingresso. In Tabella 6 sono riportati i principali flussi di input ed output relativi alle fasi di produzione dei VFA e produzione dei PHA. In Tabella 7, Tabella 8, Tabella 9 e Tabella 10 sono riportati i principali flussi di input ed output relativi alla fase di estrazione secondo i quattro scenari analizzati, ovvero con DCE, DMC SDS e NH₄-laurato rispettivamente.

Tabella 6 – Flussi in input e output: VFA production e Biomass production.

VFA production	Anaerobic digester			
	Flusso	Input/output	quantità	unità di misura
	Grape pomace	Input	6,7E+03	kg
	Water	Input	7,9E+03	kg
	Electric energy	Input	9,7E+01	MJ
	Thermal energy	Input	2,6E+02	MJ
	Digester output	Output	1,5E+04	kg
	Filter press			
	Digester output	Input	1,5E+04	kg
	Water	Input	3,0E+04	kg
	Electric energy	Input	1,2E+02	MJ
	Biological sludge	output	1,4E+04	kg
	VFA solution	output	3,0E+04	kg
	Evaporation			
	VFA solution	Input	3,0E+04	kg
	Thermal energy	Input	2,3E+04	MJ
	Electric energy	Input	1,1E+01	MJ
Thermal energy	output	1,2E+04	MJ	
Water	output	2,9E+04	kg	
VFA solution	output	1,0E+03	kg	
Biomass production	Aerobic digester			
	VFA solution	Input	1,0E+03	kg
	Magnesium sulphate	Input	8,4E-01	kg
	Potassium phosphate monobasic	Input	4,8E+00	kg
	Ammonium sulphate	Input	5,0E+00	kg
	Sodium phosphate dibasic	Input	1,9E+01	kg
	Molasses	Input	4,0E+01	kg
	Thermal energy	Input	2,2E+01	MJ
	Electric energy	Input	4,9E+02	MJ
	Biomass solution	Input	1,0E+03	kg
	PHA enriched biomass solution	output	1,1E+03	kg
Carbon dioxide to air	output	3,1E+02	kg	

Scenario 1 (DCE)

Tabella 7 - Flussi in input e output dell'estrazione con DCE.

Centrifuge 1			
Flusso	Input/output	quantità	unità di misura
PHA enriched biomass solution	Input	1,1E+03	kg
Electric energy	Input	2,7E+00	MJ
PHA enriched biomass	Output	5,8E+02	kg
Water	Output	4,8E+02	kg
Spray dryer			
PHA enriched biomass	Input	5,8E+02	kg
Electric energy	Input	1,2E+02	kg
Steam	Input	1,1E+03	MJ
Dried PHA-enriched biomass	Output	9,6E+01	kg
Water vapour	Output	4,8E+02	kg
Reattore batch			
Dried PHA-enriched biomass	Input	9,6E+01	kg
Electric energy	Input	4,4E+00	MJ
Ethylene dichloride	Input	6,0E+03	kg
Steam	Input	4,6E+02	MJ
PHA-enriched biomass	Output	6,1E+03	kg
Centrifuge 2			
PHA-enriched biomass	Input	6,1E+03	kg
Electric energy	Input	1,2E+01	MJ
DCE + PHA	Output	6,1E+03	kg
PHA-enriched biomass (slurry)	Output	6,0E+01	kg
DCE mixing reactor			
DCE + PHA	Input	6,1E+03	kg
Electric energy	Input	1,0E+02	MJ
Methanol solution	Input	2,0E+04	kg
DCE + PHA + Methanol solution	Output	2,6E+04	kg
Centrifuge 3			
DCE + PHA + Methanol solution	Input	2,6E+04	kg
Electric energy	Input	7,3E+01	MJ
DCE + Methanol solution	Output	2,6E+04	kg
DCE + PHA + Methanol solution	Output	1,3E+02	kg

DCE

Dryer			
DCE + PHA + Methanol solution	Input	1,3E+02	kg
Electric energy	Input	1,6E+01	MJ
Steam	Input	1,4E+02	MJ
DCE + Methanol solution	Output	6,6E+01	kg
PHA	Output	6,6E+01	kg
Dryer biomass			
PHA-enriched biomass	Input	6,0E+01	kg
Electric energy	Input	1,5E+00	MJ
Steam	Input	1,3E+01	MJ
Residual biomass	Output	3,0E+01	kg
DCE	Output	3,0E+01	kg
Condenser			
DCE	Input	3,0E+01	kg
Electric energy	Input	6,2E-01	MJ
DCE discharge	Output	1,5E-01	kg
Ethylene dichloride	Output	3,0E+01	kg
DCE abatement			
DCE discharge	Input	6,0E+01	kg
DCE discharge (combustion)	Output	6,0E+01	kg
Dichlorethane (organic emission to air)	Output	3,0E-01	kg
Condenser DCE, methanol water			
DCE + Methanol solution	Input	6,6E+01	kg
Electric energy	Input	6,9E+00	MJ
DCE + Methanol solution	Output	6,6E+01	kg
DCE + Methanol solution discharge	Output	4,9E-01	kg
Pervaporation DCE, methanol water			
DCE + Methanol solution	Input	2,6E+04	kg
Electric energy	Input	7,0E+03	MJ
Steam	Input	3,2E+04	MJ
DCE + Methanol solution discharge	Output	2,6E+02	kg
Methanol solution	Output	2,0E+04	kg
Ethylene dichloride	Output	5,9E+03	kg
DCE discharge			
DCE + Methanol solution discharge	Input	2,6E+02	kg
DCE discharge	Output	6,0E+01	kg
Methanol discharge	Output	1,5E+02	kg
Water vapour (emission to air)	Output	4,8E+01	kg
Methanol abatement			

Methanol discharge	Input	1,5E+02	kg
Methanol discharge	Output	1,5E+02	kg
Methanol (emission on air)	Output	7,6E-01	kg
Methanol combustion			
Methanol discharge	Input	1,5E+02	kg
Carbon dioxide (inorganic emission to air)	Output	2,1E+02	kg
Nitrogen oxides (inorganic emission to air)	Output	9,5E-02	kg
Water vapour (inorganic emission to air)	Output	1,7E+02	kg

Scenario 2 (DMC).

Tabella 8 - Flussi in input e output dell'estrazione con DMC.

DMC	Pump for transfer			
	Flusso	Input/output	quantità	unità di misura
	Electric energy	Input	3,8E+01	MJ
	PHA enriched biomass solution	Input	1,1E+03	kg
	PHA enriched biomass solution	Output	1,1E+03	kg
	Batch reactor			
	Dimethyl carbonate	Input	2,1E+03	kg
	Electric energy	Input	1,1E+01	MJ
	Steam	Input	5,3E+02	MJ
	PHA enriched biomass solution	Input	1,1E+03	kg
	Biomass + DMC	Output	3,1E+03	kg
	Dryer			
	Biomass + DMC	Input	4,9E+01	kg
	Electric energy	Input	1,3E+00	MJ
	Steam	Input	1,2E+01	MJ
	Dimethyl carbonate	Output	2,4E+01	kg
	Residual biomass	Output	2,5E+01	kg
	Condenser			
	Dimethyl carbonate	Input	2,4E+01	kg
	Electric energy	Input	5,7E-01	MJ
	Dimethyl carbonate	Output	2,4E+01	kg
	Dimethyl carbonate discharge	Output	3,7E-02	kg
	Separator			
	Dimethyl carbonate	Input	1,9E+03	kg

Dimethyl carbonate	Output	1,5E+03	kg
Dimethyl carbonate (to membrane pump)	Output	3,9E+02	kg
Single screw pump			
Dimethyl carbonate	Input	1,5E+03	kg
Electric energy	Input	9,9E-01	MJ
Dimethyl carbonate	Output	1,5E+03	kg
Membrane pump			
Dimethyl carbonate (to membrane pump)	Input	3,9E+02	kg
Electric energy	Input	1,1E+00	MJ
Dimethyl carbonate	Output	3,9E+02	kg
Peristaltic pump			
Dimethyl carbonate	Input	3,9E+02	kg
Electric energy	Input	1,1E+00	MJ
Dimethyl carbonate	Output	3,9E+02	kg
Centrifuge			
Biomass + DMC	Input	3,1E+03	kg
Electric energy	Input	7,6E+00	MJ
Biomass + DMC	Output	4,9E+01	kg
PHA + DMC	Output	2,0E+03	kg
Water	Output	1,1E+03	kg
Spray dryer			
PHA + DMC	Input	2,0E+03	kg
Electric energy	Input	1,1E+02	MJ
Steam	Input	9,5E+02	MJ
Dimethyl carbonate	Output	1,9E+03	kg
PHA	Output	7,4E+01	kg
Condenser 2			
Dimethyl carbonate	Input	1,9E+03	kg
Electric energy	Input	4,6E+01	MJ
Dimethyl carbonate	Output	1,9E+03	kg
Dimethyl carbonate discharge	Output	3,0E+00	kg
DMC abatement			
Dimethyl carbonate discharge	Input	3,1E+00	kg
Dimethyl carbonate discharge	Output	3,0E+00	kg
Dimethyl carbonate (emission to air)	Output	2,6E-02	kg
DMC combustion			
Dimethyl carbonate discharge	Input	3,0E+00	kg

Carbon dioxide (emission to air)	Output	4,4E+00	kg
Nitrogen oxides (emission to air)	Output	1,9E-03	kg
Water vapour (emission to air)	Output	1,8E+00	kg
Spreading			
Spreading	Input	2,5E+01	kg
Ammonium nitrate	Output	4,5E-01	kg
Ammonium phosphate	Output	2,3E-01	kg
Potassium chloride	Output	4,3E-01	kg
Ammonia (inorganic emission to air)	Output	1,2E-02	kg
Nitrate (inorganic emission to air)	Output	6,2E-01	kg
Nitrous oxides (laughing gas)	Output	2,9E-03	kg

Scenario 3 (SDS).

Tabella 9 - Flussi in input e output dell'estrazione con SDS.

SDS	PUMP for transfer			
	Flusso	Input/output	quantità	unità di misura
	Electric energy	Input	7,2E+00	MJ
	PHA enriched biomass solution	Input	1,1E+03	kg
	PHA enriched biomass solution	Output	1,1E+03	kg
	Mixing reactor			
	PHA enriched biomass solution	Input	1,1E+03	kg
	Electric energy	Input	4,6E+00	MJ
	Sodium lauryl sulphate (powder 95%)	Input	2,1E+02	kg
	Thermal energy	Input	3,0E+02	MJ
	Mixing reactor output	Output	1,3E+03	kg
	Centrifuge			
	Electric energy	Input	9,5E+00	MJ
	Mixing reactor output	Input	1,3E+03	kg
	PHA centrifuged solution	Output	4,0E+02	kg
	Waste water to water treatment	Output	8,7E+02	kg
	PHA washing			
	Electric energy	Input	4,1E+00	MJ
	PHA centrifuged solution	Input	4,0E+02	kg
	Water	Input	2,3E+03	kg
	PHA	Output	8,1E+01	kg
	Waste water to waste water treatment	Output	2,6E+03	kg

Scenario 4 (NH₄-laurato).

Tabella 10 - Flussi in input e output dell'estrazione con NH₄-laurato.

PUMP for transfer			
Flusso	Input/output	quantità	unità di misura
Electric energy	Input	7,2E+00	MJ
PHA enriched biomass solution	Input	1,1E+03	kg
PHA enriched biomass solution	Output	1,1E+03	kg
NH₄-laurato			
Ammonium hydroxide	Input	3,4E+01	kg
Dodecane acid	Input	2,0E+02	kg
Ammonium laurate	Output	2,1E+02	kg
Water	Output	1,8E+01	kg
Mixing reactor			
PHA enriched biomass solution	Input	1,1E+03	kg
Ammonium laurate	Input	2,1E+02	kg
Thermal energy	Input	2,9E+02	MJ
Electric energy	Input	4,6E+00	MJ
Mixing reactor output	Output	1,3E+03	kg
Centrifuge 1			
Mixing reactor output	Input	1,3E+03	kg
Electric energy	Input	9,5E+00	MJ
Broken cells + NH ₄ -laurato	Output	8,7E+02	kg
PHA centrifuged solution	Output	4,0E+02	kg
NH₄-laurato recovery			
Broken cells + NH ₄ -laurato	Input	8,7E+02	kg
Carbon dioxide	Input	4,3E+01	kg
Electric energy	Input	1,3E-01	MJ
Lauric acid + broken cells	Output	9,2E+02	kg
Centrifuge 2			
Lauric acid + broken cells	Input	9,2E+02	kg
Electric energy	Input	7,9E+00	MJ
Dodecane acid	Output	1,9E+02	kg
Waste water	Output	7,2E+02	kg
NH₄OH			
Ammonia	Input	1,1E+01	kg
Water	Input	1,1E+01	kg
Ammonium hydroxide	Output	2,2E+01	kg

PHA washing			
Ammonium hydroxide	Input	2,2E+01	kg
Electric energy	Input	4,0E+01	MJ
Ethanol (96%)	Input	4,4E+01	kg
PHA centrifuge solution	Input	4,0E+02	kg
Water	Input	6,4E+02	kg
Water + ethanol	Output	1,0E+03	kg
PHA	Output	8,0E+01	kg
Ethanol recovery			
Water + ethanol	Input	1,0E+03	kg
Steam	Input	8,8E+01	MJ
Ethanol recovery (96%)	Output	4,4E+01	kg
Waste water to waste water treatment	Output	9,8E+02	kg

3.2. Modello implementato con il software GaBi 8.1™

Il modello realizzato è organizzato su più livelli. Il piano principale, chiamato “PHA Life cycle” (Figura 20) contiene al suo interno una serie di piani secondari e processi, alcuni già presenti all’interno del database, altri appositamente creati con i dati raccolti nella fase d’inventario. Il piano “PHA Life cycle” è costituito due piani secondari: “PHA production” e “PHA End of Life”.

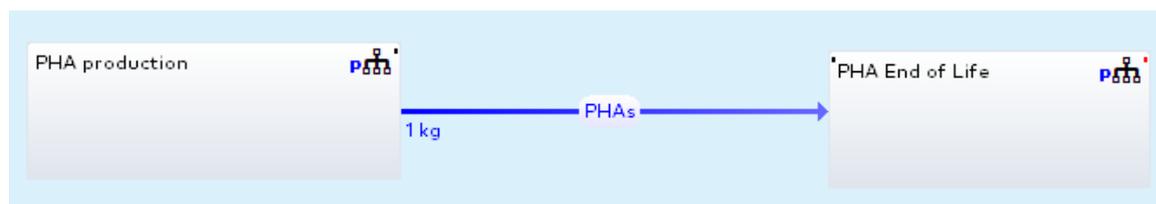


Figura 20 – Piano “Life Cycle”.

3.2.1. Produzione dei PHA

Nel piano mostrato in Figura 21 sono presenti una serie di piani secondari, ognuno di essi fa riferimento ad una fase del processo di produzione dei PHA.

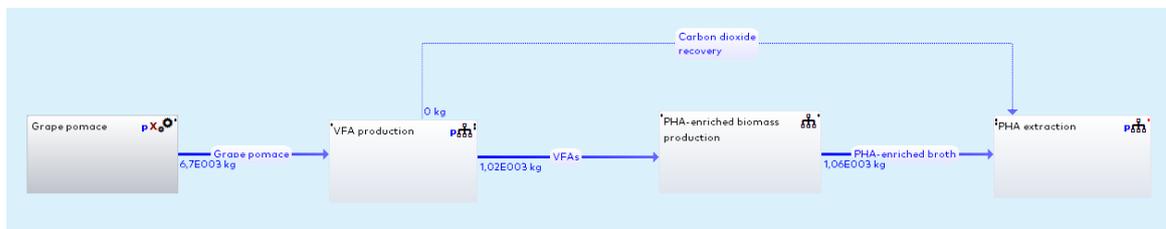


Figura 21 - Piano principale per il modello di produzione di PHA.

3.2.1.1. Produzione dei VFA

Come descritto nel paragrafo 1.2.1, la biomassa di partenza per il sistema di produzione dei VFA (Figura 22) è costituita dalle vinacce fresche, scarto proveniente dalla filiera vitivinicola (Grape pomace).

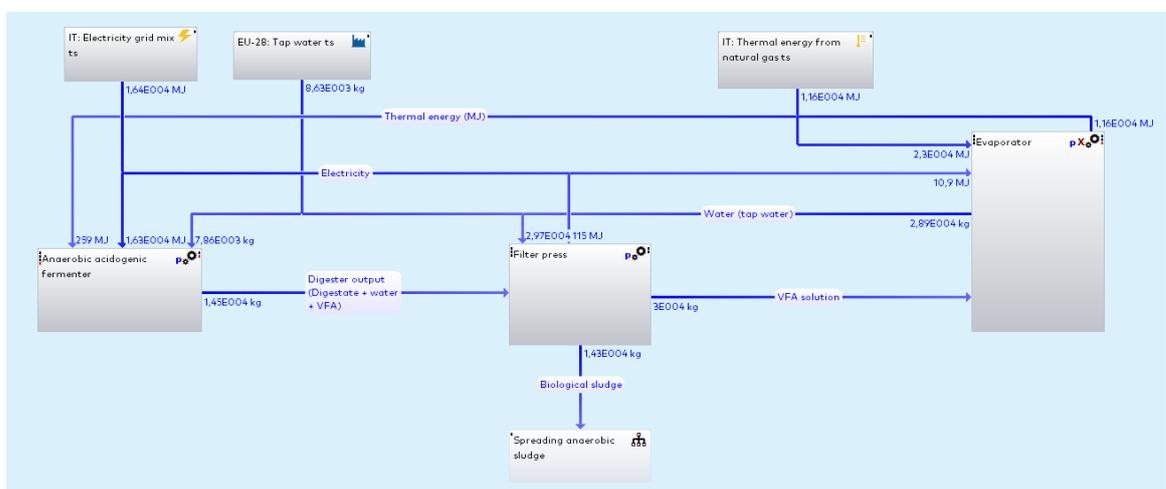


Figura 22 – Piano secondario “VFA production” del piano di produzione di PHA.

Le vinacce, miscelate ad acqua in rapporto 46:56 in peso e senza subire alcun pre-trattamento, entrano all'interno del digestore anaerobico (volume 2.500 m³), qui sono mantenute ad una temperatura d'esercizio di 37°C per un tempo di residenza di 7 giorni. L'energia richiesta da questo processo è data dall'energia termica necessaria per riscaldare i flussi di ingresso e mantenere il digestore a una temperatura di 37°C.

Per quanto riguarda il fabbisogno di energia elettrica, le giranti, ovvero gli organi meccanici deputati al rimescolamento, richiedono 1,7 MJ per m³ di volume liquido.

Il processo viene bloccato alla fase acidogenica, ottenendo una miscela di VFA così composta:

acido acetico (26%); acido butirrico (23%); acido esanoico (46%); acido propionico (2%); acido valerico (3%).

Dal processo fermentativo si ottiene un liquido in cui sono presenti i VFA a una concentrazione di circa 40 g/L; il liquido viene pre-trattato tramite una filtropressa con efficienza del 95%. La filtropressa è un sistema di riduzione volumetrica di sostanze liquide che presentano all'interno solidi sospesi.

Il suo utilizzo permette di eliminare tutti i tipi di solido che non sono VFA; il fango così ottenuto è considerato rifiuto speciale non pericoloso e destinato al recupero mediante spandimento su suoli agricoli. Tale processo, rappresentato in Figura 23, è stato modellato ad hoc, e contempla sia i crediti per l'evitata produzione di fertilizzanti di sintesi contenenti lo stesso quantitativo di azoto, fosforo e potassio apportati al suolo tramite il fango anaerobico, sia le emissioni derivanti dalla degradazione del fango. Per quest'ultimo aspetto si è fatto riferimento al lavoro di Vázquez-Rowe e coautori (2015).

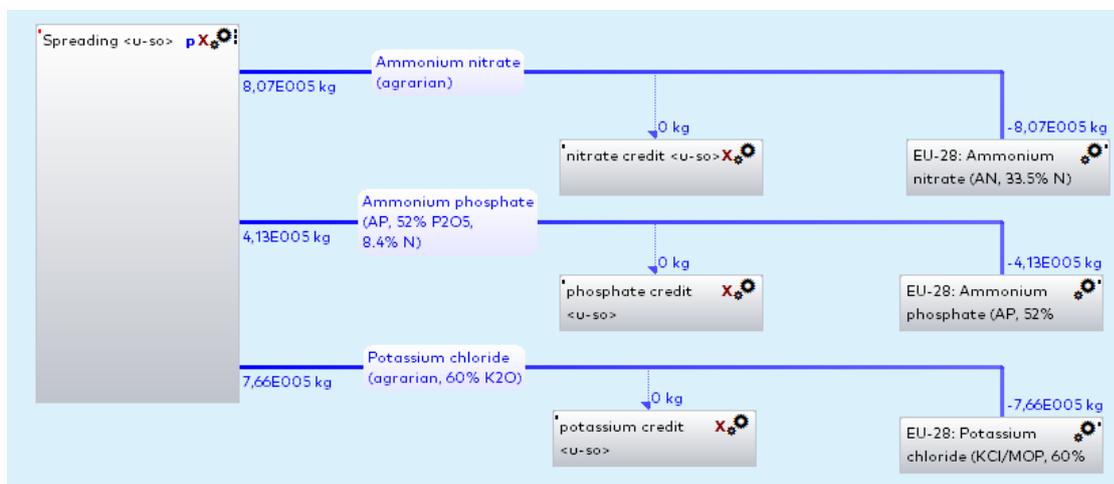


Figura 23 - Piano “ Spreading anaerobic sludge”.

Il liquido filtrato contenente i VFA passa attraverso un evaporatore a tre stadi che per processare il quantitativo in ingresso utilizza 10,43 t/h di vapore a 120°C. Questo passaggio ha un duplice effetto, quello di sterilizzare il liquido così da eliminare ogni possibile tipo di contaminazione batterica che potrebbe compromettere la purezza della coltura di *Pseudomonas putida* all'interno del fermentatore a valle e quello di aumentare

la concentrazione dei VFA all'interno della soluzione, passando da una concentrazione iniziale di circa 40 g/L ad una concentrazione finale di 240 g/L.

La particolare predisposizione dell'evaporatore permette di ottenere anche un vapore a bassa temperatura (5,07t/h vapore a 80°C) che può essere riutilizzato nel sistema, diminuendo l'approvvigionamento energetico.

3.2.1.2. Produzione della biomassa arricchita in PHA

Di seguito alla fase di produzione dei VFA vi è la fase di accumulo dei PHA all'interno della coltura batterica pura di *Pseudomonas putida* (Figura 24): questa fase avviene in un fermentatore aerobico con processo fed-batch (volume 53 m³; tempo totale del ciclo 50 ore). I processi di fed-batch, sono considerati il modo più efficace per ottenere colture ad alta densità cellulare; il processo però è fortemente legato alle strategie di alimentazione del substrato ed al contenuto dei nutrienti (Lee et al., 1999; Riesenbergs & Guthke, 1999).

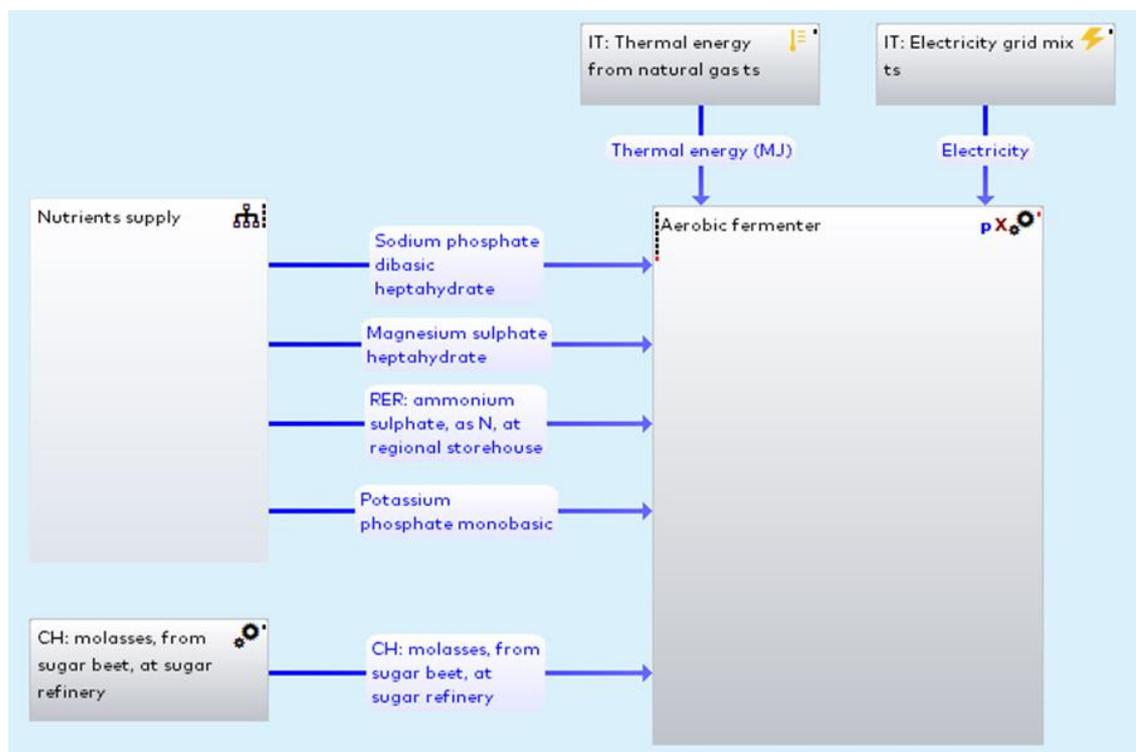


Figura 24 – Piano “Biomass production”.

Come descritto nel paragrafo 2.1.1.2, la coltura microbica pura all'interno del fermentatore, viene alimentata con una soluzione contenente un terreno minerale la cui

composizione è riportata in Tabella 5 e utilizzando due diverse fonti di carbonio. In una prima fase, per permettere un rapido accrescimento della coltura, questa viene alimentata con scarti agroindustriali ad alto contenuto di zuccheri, come ad esempio le molasse derivanti dalla lavorazione della barbabietola da zucchero; successivamente, per permettere l'accumulo di carbonio nelle cellule batteriche in forma di PHA, la coltura viene alimentata con i VFA prodotti precedentemente dalle vinacce.

Le molasse sono il sottoprodotto del processo di cristallizzazione dello zucchero grezzo; il processo si basa su dati provenienti da dataset contenuti nel database GaBi Professional.

Il fabbisogno termico è dato dal calore necessario a mantenere la temperatura del fermentatore aerobico a 37°C, temperatura necessaria per far accrescere la coltura batterica.

Il modello inoltre tiene conto della fornitura di ossigeno necessario per la crescita della biomassa microbica: si ipotizza un assorbimento stechiometrico da parte dei microrganismi, che rappresenta la quantità minima richiesta. Il fabbisogno di energia elettrica tiene conto sia dell'energia necessaria per l'insufflazione d'aria, sia della potenza per la miscelazione all'interno del bioreattore.

Come detto precedentemente, le molasse vengono somministrate alla coltura nella prima fase di crescita, cioè il tempo necessario a far aumentare la concentrazione cellulare da 1 g/L a circa 10 g/L (circa 10 ore). In seguito, la coltura batterica viene alimentata solo con i VFA prodotti dalla fermentazione acidogenica, tanto da portare la concentrazione cellulare da 10 g/L ad una concentrazione finale di circa 100 g/L. Il PHA all'interno delle cellule è circa il 77% in peso.

3.2.1.3. Estrazione dei PHA

Il modello della fase di estrazione dei PHA è configurato con un selezionatore (Figura 25), che permette di scegliere il solvente per l'estrazione:

- dicloroetano;
- dimetilcarbonato;
- sodio dodecilsolfato;
- laurato d'ammonio.

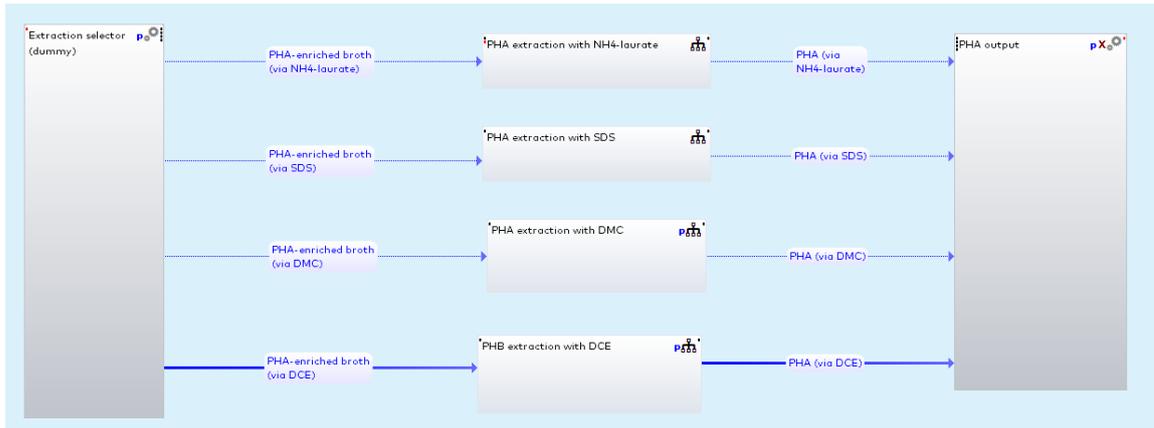


Figura 25 – Piano PHA extraction.

3.2.1.3.1. Estrazione con DCE

Il processo, modellato sul brevetto U.S.4324907, prevede l'estrazione di PHA dalla biomassa (concentrazione batterica 100 g/L) con resa dell'estrazione all'89%.

Il piano "PHA extraction with DCE" (Figura 26), contiene i piani "Biomass drying", "PHA extraction with DCE (subplan)" e il processo di produzione del dicloroetano che si basa su dati provenienti da dataset contenuti nel database GaBi Professional.

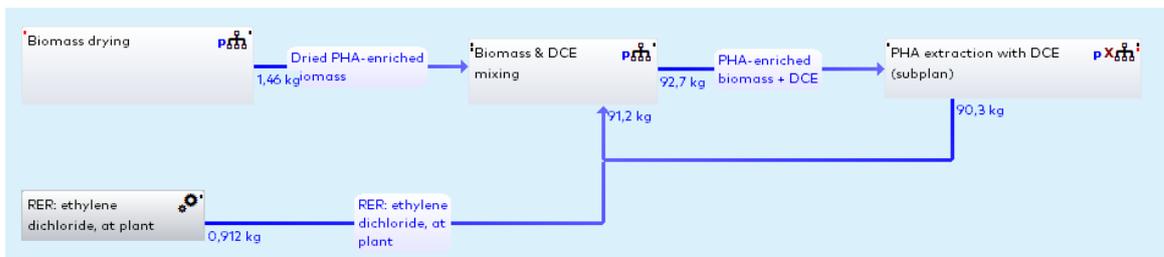


Figura 26 – Piano PHA extraction with DCE.

Il piano "Biomass & DCE mixing" (Figura 27) contiene il processo di miscelazione della biomassa con il solvente di estrazione, con i relativi processi di produzione di energia.

La biomassa esce dalla fase di coltivazione alla concentrazione di 100 g/L, successivamente viene miscelata con il dicloroetano alla temperatura di 83°C per 15 minuti allo scopo di solubilizzare il PHA nel dicloroetano.

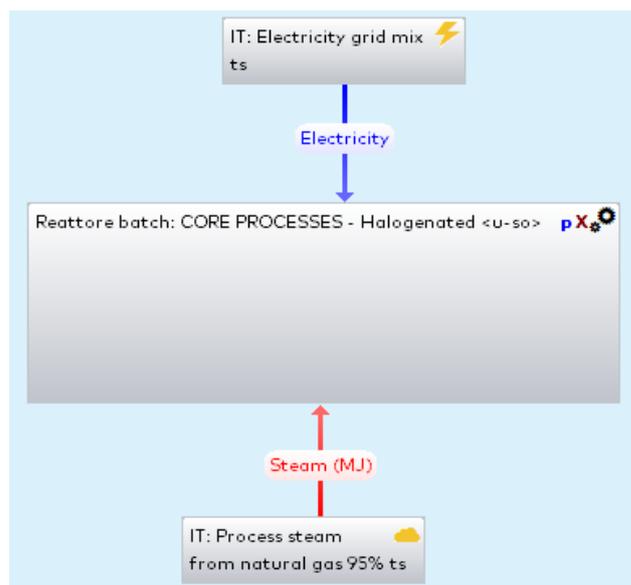


Figura 27 – Piano Biomass & DCE mixing.

Il piano “PHA extraction with DCE (subplan)” (Figura 28), contiene una serie di processi, quali: condensatori, centrifughe, torce, pervaporatore, produzione del non solvente (metanolo), incenerimento dei rifiuti pericolosi con i relativi apporti di energia.

La biomassa in sospensione nel dicloroetano, in uscita dal reattore batch, viene centrifugata per ottenere il dicloroetano e il PHA in soluzione.

La soluzione dicloroetano/PHA viene indirizzata al mixing reactor per separare il PHA dal solvente; il residuo verrà indirizzato verso un processo di essiccazione (dryer) per recuperare parte del dicloroetano e poterlo così riutilizzare.

Lo spurgo del dicloroetano, derivante dal dryer, non viene rilasciato direttamente in ambiente ma viene bruciato in torcia, come previsto dalla normativa per il trattamento di questo rifiuto non pericoloso.

La soluzione dicloroetano/PHA ottenuta dalla centrifuga viene miscelata con una soluzione di metanolo e acqua in rapporto volumetrico 4:1 all’interno del mixing reactor, al fine di rendere insolubile il PHA, successivamente raccolto come solido.

La miscela in uscita dal mixing reactor, viene centrifugata ottenendo uno slurry, composto dal PHA precipitato e dalla soluzione dicloroetano/metanolo/acqua che è destinata ad un ulteriore dryer per il recupero del PHA.

La soluzione dicloroetano/metanolo/acqua è destinata alla pervaporazione, un processo di separazione per recuperare il dicloroetano e la soluzione metanolo/acqua.

Lo spurgo della soluzione dicloroetano/metanolo/acqua, derivante dal dryer 3, non viene rilasciato direttamente in ambiente ma viene bruciato in torcia.

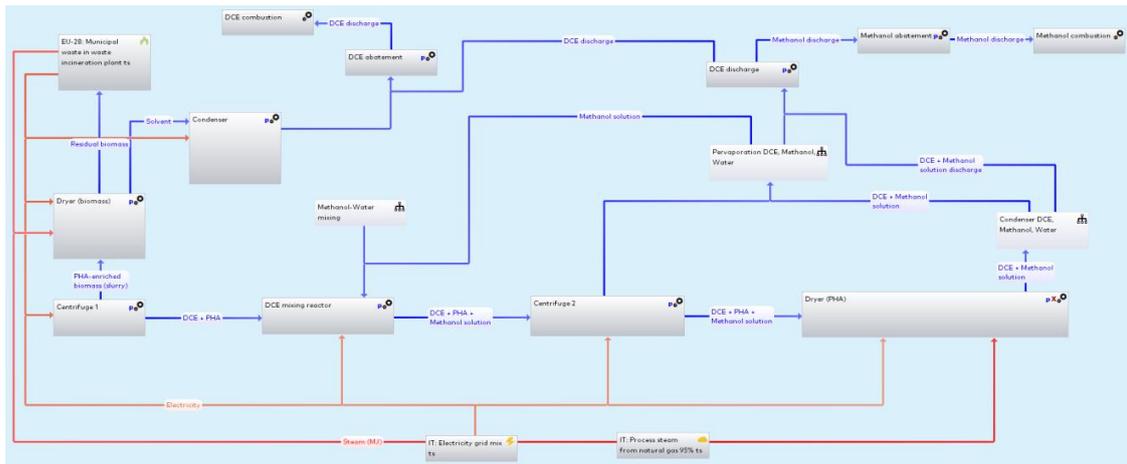


Figura 28 – Piano PHA extraction with DCE (subplan).

3.2.1.3.2. Estrazione con DMC

Il modello, basato sul lavoro di Righi e coautori (2017), (Figura 29) è progettato per l'estrazione di PHA da una coltura batterica (concentrazione 100 g/L) con un contenuto di polimero del 77% in peso. Il metodo si basa sulla solubilizzazione dei PHA con dimetilcarbonato (DMC) e con una resa di estrazione del 96%.

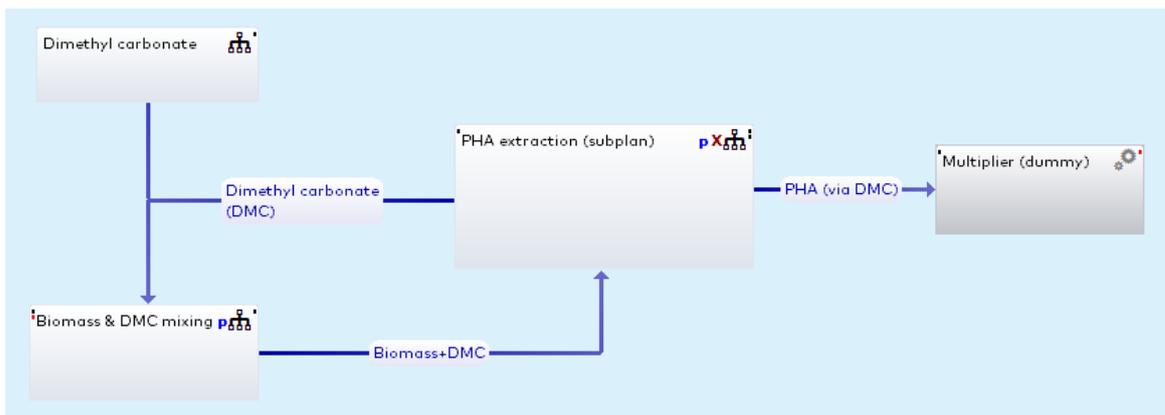


Figura 29 – Piano PHA extraction with DMC.

La biomassa uscente dal fermentatore anaerobico viene miscelata con il dimetilcarbonato alla temperatura di 90°C per 1 h (piano “Biomass & DMC mixing”).

Il Piano "PHA extraction DMC (subplan)" (Figura 30) contiene una serie di processi, quali: centrifughe, essiccatori, condensatori, torce, la produzione dei solventi per il pretrattamento e lo smaltimento dei rifiuti con i relativi processi di produzione di energia.

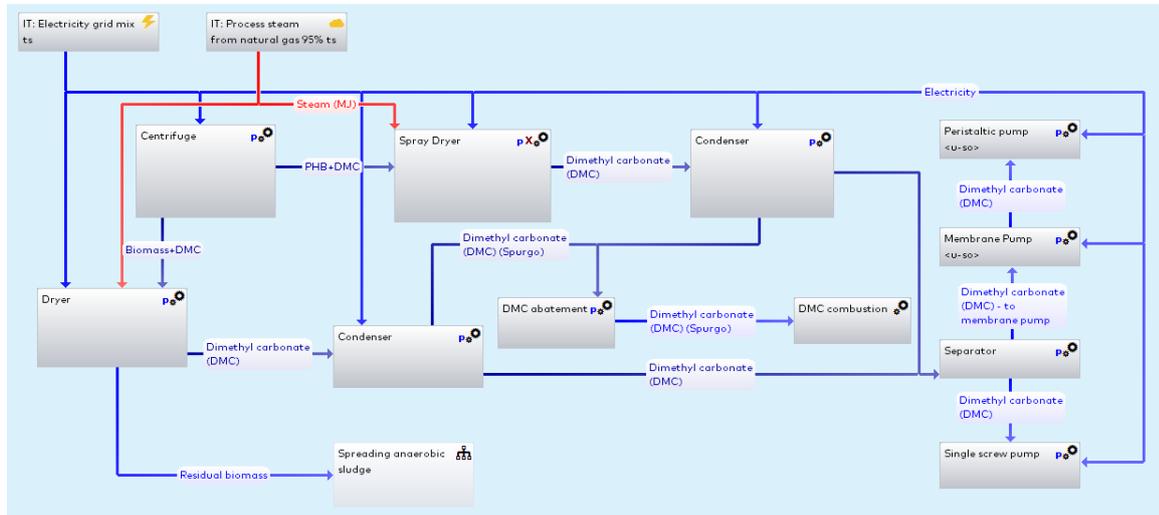


Figura 30 – Piano PHA extraction DMC (subplan).

La miscela in uscita dal processo mixing viene centrifugata per ottenere una miscela composta da DMC/PHA e allontanare la biomassa residua e l'acqua.

La soluzione DMC/PHA è destinata al dryer per il recupero del PHA; lo slurry residuo verrà indirizzato verso un processo di essiccazione per il recupero del DMC; l'acqua di scarto contenente DMC è riciclabile per altri processi di coltivazione.

La soluzione DMC/PHA in uscita dalla centrifuga viene trattata in modo da recuperare il PHA solido grazie all'evaporazione del DMC, il DMC evaporato riesce ad essere in parte recuperato grazie ad un condensatore.

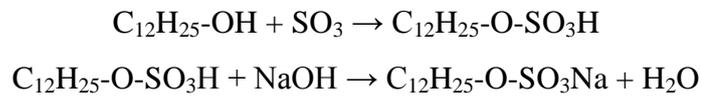
In uscita dal dryer si otterrà il PHA solido; il DMC recuperato, quindi riutilizzabile per altri cicli di estrazione di PHA e lo scurgo di DMC viene bruciato in torcia.

3.2.1.3.3. Estrazione con SDS

Il processo, modellato sulla base dei lavori di Samorì e coautori (2015), prevede l'estrazione di PHA tramite la degradazione del materiale cellulare con l'utilizzo dell'SDS in rapporto 2:1 in peso rispetto alla biomassa, con una resa del 99% (Figura 31).

La biomassa microbica viene trasferita all'impianto, entra nel mixing reactor in cui viene aggiunto SDS. Il processo produttivo dell'SDS si basa sul dataset contenuti nel database GaBi Professional. SDS viene prodotto mediante esterificazione del dodecanolo con il triossido di zolfo. L'acido risultante viene neutralizzato con idrossido di sodio.

Le reazioni sono:



La miscela biomassa-SDS-PHA all'interno del mixing reactor è agitata per 3 ore a 90°C; successivamente viene trasferita alla centrifuga, dove i PHA vengono separati dai residui cellulari con l'SDS; questi ultimi vanno al trattamento delle acque reflue municipali. Questo set di dati contiene fasi di trattamento meccanico, biologico e chimico per le acque reflue (compresa la precipitazione e la neutralizzazione) e le fasi di trattamento per il fango (ispessimento, disidratazione); il processo si basa su dati provenienti da dataset contenuti nel database GaBi Professional.

Il polimero recuperato dopo il passaggio in centrifuga, viene lavato con acqua per eliminare ulteriori residui cellulari e tracce di SDS.

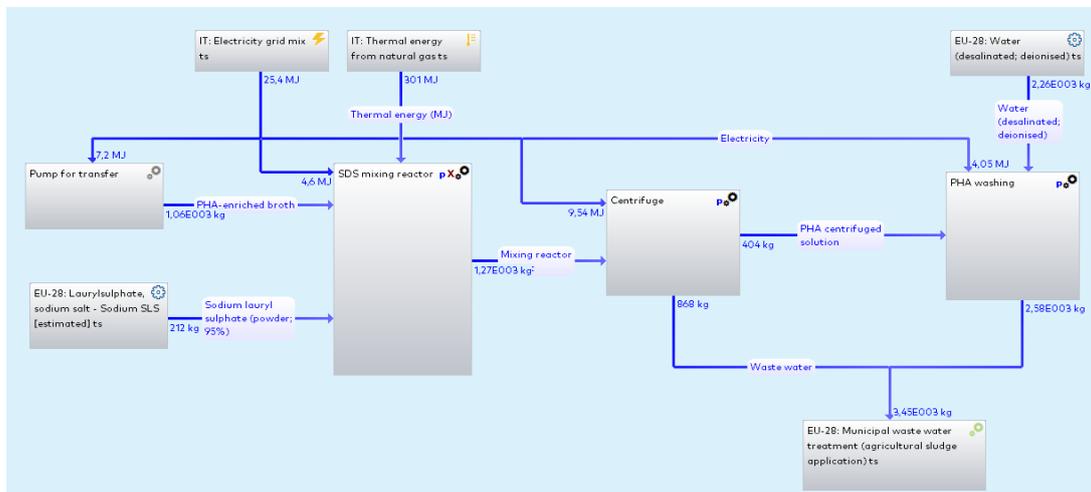


Figura 31 – Piano extraction with SDS.

3.2.1.3.4. Estrazione con NH₄-laurato

Il modello, basato sul lavoro di Samorì e coautori (2015) (Figura 32), prevede l'estrazione di PHA con NH₄-laurato con una resa del processo del 98%.

L'estrazione viene effettuata a partire da una sospensione microbica ad una concentrazione di 100 g/L, trattata con una soluzione di NH₄-laurato in rapporto 2:1 in peso rispetto alla biomassa; per la modellazione del processo di produzione del solvente si è utilizzato l'approccio suggerito da Hischier e coautori (2005), ovvero si è fatto riferimento al processo di produzione dei precursori, che in questo caso sono l'acido laurico (C₁₂H₂₄O₂) prodotto dalla raffinazione dell'olio di palma e l'idrossido d'ammonio (NH₄OH). I processi si basano su dataset contenuti nel database GaBi Professional.

La miscela viene agitata per 3 ore a 90 °C. Il polimero insolubile una volta rilasciato in acqua precipita e può essere recuperato mediante centrifugazione. La centrifuga 1 separa il flusso contenente i PHA; questi vengono lavati prima con una soluzione di idrossido d'ammonio (NH₄OH), poi con acqua ed etanolo (EtOH). L'etanolo viene recuperato al 99,5% con un dispendio di energia termica di 2 MJ/kg di etanolo recuperato.

L'altro flusso uscente dalla centrifuga 1, contenente i residui cellulari ed il solvente, viene inviato al processo di recupero di NH₄-laurato. Qui viene immessa CO₂ recuperata precedentemente dal processo di produzione dei VFA; la quale fa diminuire il pH della soluzione da 10 a 7, con conseguente trasformazione del solvente in acido laurico neutro e bicarbonato d'ammonio (NH₄HCO₃). L'acido laurico precipita sul fondo e successivamente viene recuperato al 98% tramite centrifugazione per poter essere riutilizzato nel processo. Gli scarti uscenti dalla seconda centrifuga sono processati tramite il trattamento delle acque reflue municipali.

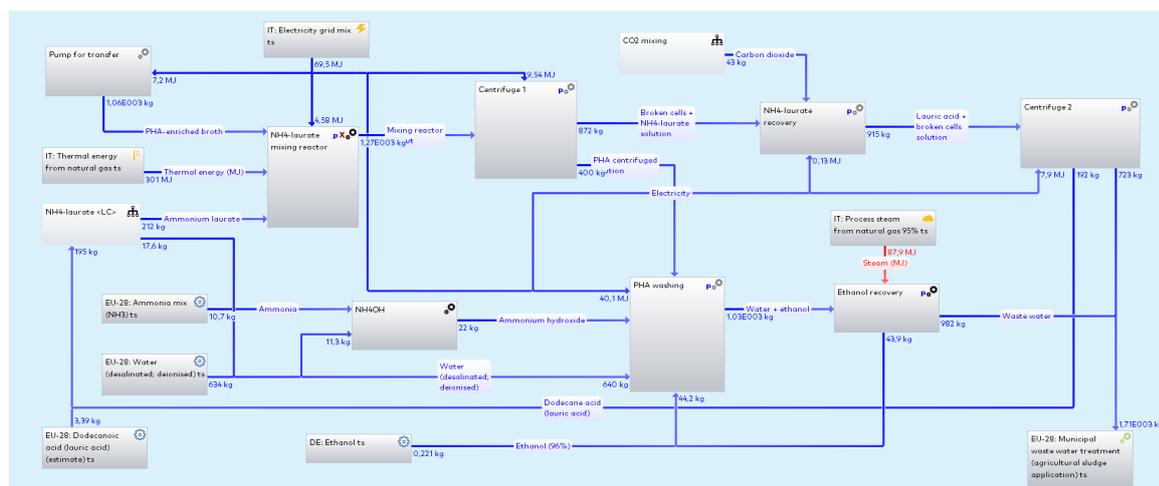


Figura 32 – Piano PHA extraction with NH₄-laurato.

3.2.1.4. End of life

La fase di fine vita del polimero è modellata ipotizzando che con esso vengano prodotti imballaggi.

In Italia la raccolta differenziata domestica include qualsiasi imballaggio in plastica, indipendentemente dal polimero o dal blending con cui il polimero è costituito; questo può essere conferito nella raccolta differenziata, che viene gestita su base comunale. Le aziende che aderiscono al consorzio COREPLA ritirano la raccolta differenziata degli imballaggi in plastica dai Comuni convenzionati (la quasi totalità dei Comuni italiani). Il Consorzio 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 (COREPLA, 2016). Negli impianti delle aziende consorziate avvengono quindi le 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 insieme alla raccolta della frazione organica del rifiuto solido urbano (FORSU) in quei comuni in cui è stata avviata questa attività.

Ad oggi, ovviamente, non esiste una filiera di raccolta differenziata dedicata al PHA, né 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. L'imballaggio in plastica biodegradabile che non sia uno shopper è destinato al recupero energetico (COREPLA, 2016). Sulla base di queste informazioni si è perciò deciso di destinare l'85% del polimero prodotto (ovvero il 100% del polimero riciclato) a recupero energetico (termovalorizzazione, processo di combustione ad alta temperatura, il calore sviluppato viene recuperato e utilizzato per la produzione di energia elettrica, i crediti energetici che ne derivano vengono conteggiati nel bilancio finale), ed il restante 15% a smaltimento in discarica.

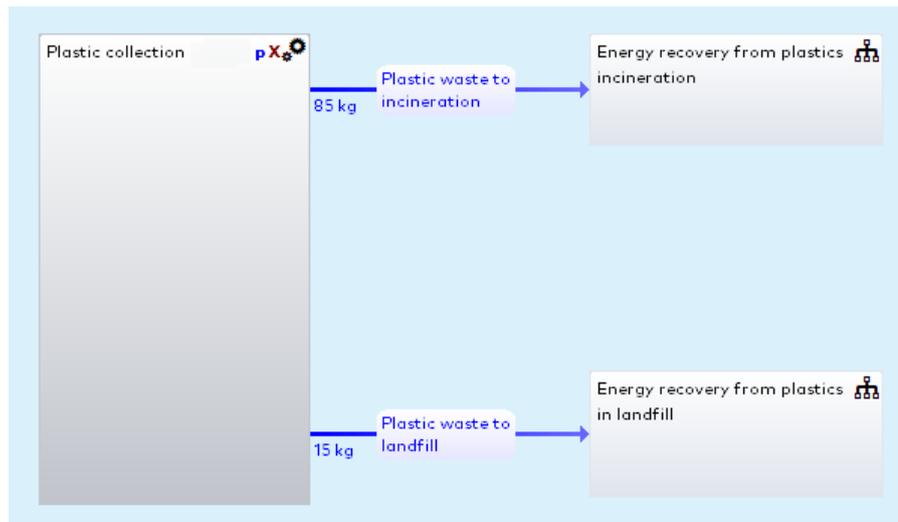


Figura 33 – Piano End of life.

3.2.2. Modelli di comparazione con altri polimeri

3.2.2.1. PP

Il processo di produzione del polipropilene utilizzato per il confronto è quello caratteristico della Germania, presente nel database GaBi Professional.

Il materiale di partenza per la produzione del polipropilene è il petrolio greggio. Il polipropilene è polimerizzato da propene o propilene, che viene estratto dalla nafta o gasolio tramite un processo a bassa pressione. Per il polipropilene esistono diversi processi di polimerizzazione, come la polimerizzazione in soluzione, la polimerizzazione in massa in propene liquido e diversi processi in fase gas. Il propene gassoso (propilene) entra nel reattore attraverso una piastra di distribuzione che fornisce una distribuzione uniforme del gas e deve anche impedire che la polvere cada attraverso quando il flusso di gas viene arrestato. Il letto fluidizzato funziona più o meno come un reattore continuo a serbatoio agitato in cui il trasferimento di massa fornisce la miscelazione di materiale e calore in tutto il reattore. C'è un up-flow al centro e un down-flow alle pareti. La conversione è del 2%.

Il modello di base organizzato in questo modo:

- l'elettricità è modellata in base alle singole situazioni specifiche del paese. La modellizzazione specifica per paese viene raggiunta su più livelli. In primo luogo, le singole centrali elettriche e gli impianti per le energie rinnovabili specifici per

il vettore di energia sono modellati in base all'attuale mix della rete elettrica nazionale. La modellizzazione del mix di consumo di energia elettrica comprende le perdite di distribuzione e l'uso proprio da parte dei produttori di energia (consumo proprio di centrali elettriche e "altri" autoconsumi, ad esempio a causa di energia idroelettrica di pompaggio ecc.), nonché elettricità importata. In secondo luogo, vengono modellati gli standard nazionali di emissione ed efficienza delle centrali elettriche. In terzo luogo, viene presa in considerazione la fornitura specifica del vettore di energia per paese (quota di importazioni e/o offerta interna) comprese le proprietà specifiche del vettore energetico del paese (ad esempio elemento e contenuto energetico). In quarto luogo, i processi di esplorazione, estrazione/produzione, trasformazione e trasporto delle catene di approvvigionamento dei vettori energetici sono modellati in base alla situazione specifica di ciascun paese produttore di energia elettrica.

- energia termica e l'approvvigionamento di vapore sono modellate in base alla situazione specifica del paese in relazione agli standard di emissione e ai vettori energetici considerati. L'energia termica e il vapore di processo sono prodotti negli impianti di riscaldamento. Le efficienze per la produzione di energia termica sono per definizione del 100% in relazione al corrispondente input di vettore di energia. Per il vapore di processo l'efficienza varia dall'85% al 90% al 95%.
- sono inclusi tutti i processi di trasporto rilevanti e noti. Sono presi in considerazione i trasporti marittimi e fluviali nonché il trasporto di merci sfuse, ferroviarie, di camion e di pipeline.
- Gasolio, benzina, gas tecnici, oli combustibili, lubrificanti e residui come il bitume sono modellati con un modello di raffineria specifico per paese. Il modello di raffineria rappresenta l'attuale standard nazionale nelle tecniche di raffinazione, nonché la specifica produzione del prodotto. La fornitura di petrolio greggio è modellata, ancora una volta, in base alla situazione specifica del paese con le rispettive proprietà delle risorse. (Gabi-software, 2018).

La fase di fine vita è stata modellata secondo i dati del rapporto del COREPLA (2016), in base al quale 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.

3.2.2.2. Bio-PP

Il processo di produzione di bio-PP, utilizzato per il confronto è quello presente nel database GaBi Professional, ed è basato su dati medi europei. Il processo comprende la coltivazione del mais, la successiva fermentazione per ottenere bioetanolo, seguita dalla fase di disidratazione. 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. La reazione di disidratazione viene effettuata ad alte temperature (250-400 °C).

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. 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 in una seconda colonna (butene-1). L'etilene non convertito viene riciclato nel reattore. L'uso del catalizzatore non è considerato nel dataset.

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 impurezze.

Il polipropilene viene prodotto attraverso il processo in fase gassosa. Qui vi è una combinazione 50:50 in peso che divide i 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 è così configurato:

L'elettricità è modellata in base alle situazioni specifiche dei singoli paesi. Le singole centrali elettriche specifiche per vettore energetico e gli impianti per le fonti energetiche rinnovabili sono modellati in base all'attuale mix elettrico nazionale. La modellazione del mix dei consumi elettrici comprende le perdite di trasmissione/distribuzione e l'uso proprio da parte dei produttori di energia, nonché l'elettricità importata; 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; 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; 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.

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'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.

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.

I vettori energetici sono modellati in base alla situazione specifica dell'approvvigionamento, come per l'elettricità.

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.

Per quanto riguarda la fase di fine vita, come già discusso nel paragrafo 3.2.1.4 l'attuale destino delle bioplastiche immesse nel circuito della raccolta differenziata è costituito dal recupero energetico, con una quota pari all'85% del totale immesso al consumo, il restante 15% viene smaltito in discarica (COREPLA, 2016).

3.2.2.3. PLA

Il processo di produzione del PLA utilizzato per il confronto è quello presente nel database GaBi Professional, basato sul prodotto Ingeo™ della NatureWorks prodotto a Blair, Nebraska (US).

Il sistema di produzione è suddiviso in cinque fasi principali:

1. Produzione e trasporto di mais;
2. Lavorazione del mais e conversione dell'amido in destrosio;
3. Conversione di destrosio in acido lattico;
4. Conversione di acido lattico in lattide;
5. Polimerizzazione del lattide in granuli di polimero polilattico.

Il ciclo di vita inizia con la produzione di mais. Tutta l'energia gratuita consumata dalla pianta di mais proviene dall'energia solare catturata dal processo di fotosintesi.

I dati includono tutti gli input rilevanti per la produzione di mais come la produzione di semi di mais, fertilizzanti, pietra calcarea, elettricità e combustibili (gas naturale, diesel, propano e benzina) utilizzati in azienda, l'utilizzo di anidride carbonica atmosferica attraverso la fotosintesi, l'irrigazione acqua applicata al campo di mais e produzione di erbicidi e insetticidi utilizzati per la coltivazione del mais. Per quanto riguarda l'output, vengono prese in considerazione le emissioni, inclusi l'ossido di azoto, gli ossidi di azoto, i nitrati e i fosfati. Sono state studiate le emissioni delle attrezzature agricole utilizzati ma i loro contributi sono trascurabili.

Dopo la raccolta, il chicco di mais viene trasportato in un mulino di mais (CWM), dove l'amido viene separato dagli altri componenti del chicco di mais (proteine, grassi, fibre, cenere e acqua) e idrolizzato a destrosio utilizzando enzimi. La soluzione di destrosio non raffinato viene trasportato al processo di fermentazione, che si trova adiacente al CWM. Gli altri prodotti del modello CWM sono il glutine di mais, l'acqua e il germe di mais. I dati includono tutti gli input rilevanti per la produzione di destrosio come la produzione e la consegna di gas naturale, elettricità e vapore consumati, così come la

produzione di acqua potabile e di raffreddamento, aria compressa, prodotti chimici (biossido di zolfo e idrossido di calcio) ed enzimi. L'acido lattico è prodotto dalla fermentazione di destrosio ricevuto dal CWM. Viene preparato attraverso la polimerizzazione del lattide per formare il polimero polilattico. La formazione di lattidi e la polimerizzazione polilattica sono processi continui. Nella prima fase, l'acqua viene rimossa in una reazione di condensazione continua dall'acido lattico acquoso per produrre un prepolimero a basso peso molecolare. Successivamente, il prepolimero è cataliticamente convertito in lattide. La miscela di lattide fusa viene quindi purificata per distillazione.

Il polimero ad alto peso molecolare viene prodotto utilizzando una polimerizzazione del lattide ad alta temperatura. Il processo non utilizza solventi. Dopo che la polimerizzazione è completa, qualsiasi monomero lattico rimanente viene rimosso e riciclato all'interno del processo.

Il vapore viene prodotto in una caldaia a gas naturale. Una parte del vapore prodotto viene utilizzata nel processo, una parte viene persa per evaporazione e una parte riciclata come condensa. L'acqua di reintegro è inclusa nell'inventario e anche l'elettricità utilizzata dalla caldaia a vapore. L'inventario distingue tre tipi di acqua: l'acqua di irrigazione utilizzata per la produzione di mais, l'acqua di processo utilizzata come mezzo di trasporto, utilizzata per la produzione di vapore e l'acqua di raffreddamento per le perdite della torre di raffreddamento.

Il processo di produzione è dotato di due ossidanti termici che convertono le emissioni del processo organico in anidride carbonica e acqua. Anche il consumo di gas naturale degli ossidanti termici è preso in considerazione.

La produzione di destrosio e acido lattico sono processi che utilizzano acqua. Una parte dell'acqua viene riciclata internamente e una parte viene drenata, dopo essere stata trasformata in un impianto di trattamento delle acque reflue, sulle acque superficiali (fiume). Il consumo di elettricità e le emissioni di processo (aria e acqua) dell'impianto in loco sono incluse nell'inventario.

L'elettricità utilizzata è modellata in base alla situazione specifica del paese. La modellizzazione specifica per paese viene raggiunta su più livelli. In primo luogo, le singole centrali elettriche in servizio sono modellate in base all'attuale rete nazionale. Ciò include le perdite nette e l'elettricità importata. In secondo luogo, vengono modellati gli standard nazionali di emissione ed efficienza delle centrali elettriche. In terzo luogo, l'approvvigionamento di carburante specifico per paese (quota delle risorse utilizzate, per

importazione e/o fornitura nazionale) incluse le proprietà specifiche del paese (ad esempio elemento e contenuto energetico) sono contabilizzate. In quarto luogo, i processi di importazione, trasporto, estrazione e esplorazione per la catena di fornitura dei vettori energetici sono modellati in base alla situazione specifica di ciascun paese produttore di energia. Le diverse tecniche di estrazione e di esplorazione (emissioni ed efficienze) nei diversi paesi di esplorazione sono considerate secondo le attuali conoscenze e informazioni ingegneristiche.

Inoltre, sono inclusi tutti i principali e noti trasporti di gas e petrolio e/o cisterna di gas e importazioni di petrolio. Petrolio greggio, gas naturale e uranio sono modellati in base alla specifica situazione di importazione (Gabi-software, 2018).

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 (COREPLA, 2016).

3.3.Valutazione degli impatti ambientali (LCIA)

In questo paragrafo vengono presentati i risultati della fase di LCIA ottenuti con il metodo ILCD/PEF recommendations v1.09 illustrato nel paragrafo 2.3.1, con l'aggiunta dell'indicatore relativo alla domanda di energia primaria. Vengono riportati i risultati relativi sia all'intero ciclo di vita dei quattro scenari confrontati (colonna Life Cycle) sia alle singole fasi del processo (VFA production, Biomass production, PHA extraction, End of Life; Tabella 11 12, 13 e 14; Figura 36, Figura 35 e Figura 36).

Vengono inoltre mostrati i contributi percentuali relativi delle singole fasi (Figura 37, 38, 39 e 40) e infine nel paragrafo Analisi di dettaglio delle categorie d'impatto 3.3.1, vengono analizzati in dettaglio i risultati dei quattro differenti metodi di estrazione per ciascuna categoria d'impatto, per identificare i processi ed i flussi che maggiormente influiscono sui risultati.

Infine, per poter meglio comprendere i vantaggi e gli svantaggi ambientali, del processo di produzione dei PHA analizzato, nel paragrafo 3.3.2 lo scenario migliore tra i quattro analizzati è stato confrontato con i processi di produzione di altri polimeri (PP, Bio-PP e PLA).

Tabella 11 - Risultati relativi allo scenario 1: estrazione con DCE.

Impact Score	Unit	Life cycle	VFA production	Biomass production	PHA extraction	End of Life
AP	[Mole of H+ eq.]	3,8E-01	3,1E-01	6,1E-03	6,8E-02	-2,3E-03
GWP (excl. bio CO ₂)	[kg CO ₂ eq.]	7,1E+01	1,4E+01	1,3E+00	5,7E+01	-1,3E+00
GWP (incl. bio CO ₂)	[kg CO ₂ eq.]	7,9E+01	1,4E+01	5,5E+00	5,8E+01	1,4E+00
ET	[CTUe]	1,5E+01	6,0E-02	1,3E+00	1,4E+01	-2,3E-02
EuF	[kg P eq.]	1,2E-03	3,7E-06	1,0E-04	1,1E-03	2,5E-05
EuM	[kg N eq.]	1,5E-01	1,3E-01	1,3E-03	2,0E-02	-5,1E-04
EuT	[Mole of N eq.]	1,6E+00	1,4E+00	1,1E-02	2,1E-01	-5,0E-03
HTc	[CTUh]	1,8E-07	1,9E-09	1,6E-08	1,7E-07	-5,6E-10
HTnc	[CTUh]	-4,2E-07	-1,6E-08	-6,6E-07	2,6E-07	2,5E-09
IR	[kBq U235 eq.]	1,6E+00	-2,8E-01	1,8E-01	2,1E+00	-3,2E-01
LU	[kg C deficit eq.]	2,1E+01	2,9E-02	2,6E+00	1,9E+01	-3,4E-01
OD	[kg CFC-11 eq.]	1,6E-06	4,8E-13	3,5E-08	1,5E-06	-2,9E-12
PM	[kg PM2.5 eq.]	1,0E-02	6,9E-03	3,3E-04	3,1E-03	-1,2E-04
POF	[kg NMVOC eq.]	8,1E-02	1,0E-02	2,4E-03	7,0E-02	-1,5E-03
WD	[m ³ eq.]	5,0E-01	-7,8E-03	3,8E-02	5,1E-01	-4,3E-02
RD	[kg Sb eq.]	-1,8E-04	-3,4E-04	6,6E-05	1,0E-04	-3,2E-06
ED, R+NR	[MJ]	1,2E+03	1,1E+02	3,3E+01	1,1E+03	-2,8E+01

Tabella 12 - Risultati relativi allo scenario 2: estrazione con DMC.

Impact Score	Unit	Life cycle	VFA production	Biomass production	PHA extraction	End of Life
AP	[Mole of H+ eq.]	2,9E-01	2,8E-01	5,4E-03	7,7E-03	-2,3E-03
GWP (excl. bio CO ₂)	[kg CO ₂ eq.]	1,8E+01	1,2E+01	1,2E+00	6,0E+00	-1,3E+00
GWP (incl. bio CO ₂)	[kg CO ₂ eq.]	2,5E+01	1,3E+01	4,9E+00	6,0E+00	1,4E+00
ET	[CTUe]	2,9E+00	5,3E-02	1,2E+00	1,7E+00	-2,3E-02
EuF	[kg P eq.]	2,5E-04	3,3E-06	9,3E-05	1,3E-04	2,5E-05
EuM	[kg N eq.]	1,2E-01	1,2E-01	1,2E-03	2,4E-03	-5,1E-04
EuT	[Mole of N eq.]	1,3E+00	1,2E+00	9,8E-03	2,5E-02	-5,0E-03
HTc	[CTUh]	3,9E-08	1,7E-09	1,5E-08	2,3E-08	-5,6E-10
HTnc	[CTUh]	-5,5E-07	-1,4E-08	-5,9E-07	5,0E-08	2,5E-09
IR	[kBq U235 eq.]	-2,7E-01	-2,5E-01	1,6E-01	1,4E-01	-3,2E-01
LU	[kg C deficit eq.]	5,9E+00	2,6E-02	2,4E+00	3,8E+00	-3,4E-01
OD	[kg CFC-11 eq.]	2,6E-07	4,3E-13	3,1E-08	2,3E-07	-2,9E-12
PM	[kg PM2.5 eq.]	6,7E-03	6,2E-03	3,0E-04	3,2E-04	-1,2E-04
POF	[kg NMVOC eq.]	1,8E-02	9,1E-03	2,2E-03	8,1E-03	-1,5E-03
WD	[m ³ eq.]	5,1E-02	-7,0E-03	3,4E-02	6,7E-02	-4,3E-02
RD	[kg Sb eq.]	-2,4E-04	-3,1E-04	5,9E-05	1,2E-05	-3,2E-06
ED, R+NR	[MJ]	2,5E+02	1,0E+02	3,0E+01	1,5E+02	-2,8E+01

Tabella 13- Risultati relativi allo scenario 3: estrazione con SDS.

Impact Score	Unit	Life cycle	VFA production	Biomass production	PHA extraction	End of Life
AP	[Mole of H+ eq.]	3,0E-01	2,5E-01	5,0E-03	3,9E-02	-2,3E-03
GWP (excl. bio CO ₂)	[kg CO2 eq.]	1,9E+01	1,1E+01	1,1E+00	7,5E+00	-1,3E+00
GWP (incl. bio CO ₂)	[kg CO2 eq.]	2,0E+01	1,2E+01	4,4E+00	2,3E+00	1,4E+00
ET	[CTUe]	1,8E+00	4,9E-02	1,1E+00	6,6E-01	-2,3E-02
EuF	[kg P eq.]	2,5E-04	3,0E-06	8,5E-05	1,4E-04	2,5E-05
EuM	[kg N eq.]	1,2E-01	1,1E-01	1,1E-03	9,6E-03	-5,1E-04
EuT	[Mole of N eq.]	1,3E+00	1,1E+00	9,0E-03	1,3E-01	-5,0E-03
HTc	[CTUh]	3,9E-08	1,5E-09	1,3E-08	2,5E-08	-5,6E-10
HTnc	[CTUh]	-2,0E-07	-1,3E-08	-5,4E-07	3,5E-07	2,5E-09
IR	[kBq U235 eq.]	8,3E-03	-2,3E-01	1,5E-01	4,1E-01	-3,2E-01
LU	[kg C deficit eq.]	1,9E+01	2,3E-02	2,1E+00	1,8E+01	-3,4E-01
OD	[kg CFC-11 eq.]	2,8E-08	3,9E-13	2,8E-08	3,7E-12	-2,9E-12
PM	[kg PM2.5 eq.]	7,5E-03	5,6E-03	2,7E-04	1,7E-03	-1,2E-04
POF	[kg NMVOC eq.]	3,5E-02	8,3E-03	2,0E-03	2,6E-02	-1,5E-03
WD	[m ³ eq.]	8,8E-02	-6,4E-03	3,1E-02	1,1E-01	-4,3E-02
RD	[kg Sb eq.]	-1,8E-04	-2,8E-04	5,4E-05	5,2E-05	-3,2E-06
ED, R+NR	[MJ]	2,8E+02	9,3E+01	2,7E+01	1,9E+02	-2,8E+01

Tabella 14 - Risultati relativi allo scenario 4: estrazione con NH₄-laurate.

Impact Score	Unit	Life cycle	VFA production	Biomass production	PHA extraction	End of Life
AP	[Mole of H+ eq.]	2,6E-01	2,6E-01	5,0E-03	1,7E-03	-2,3E-03
GWP (excl. bio CO ₂)	[kg CO2 eq.]	1,3E+01	1,2E+01	1,1E+00	1,7E+00	-1,3E+00
GWP (incl. bio CO ₂)	[kg CO2 eq.]	1,9E+01	1,2E+01	4,5E+00	1,6E+00	1,4E+00
ET	[CTUe]	1,2E+00	4,9E-02	1,1E+00	8,6E-02	-2,3E-02
EuF	[kg P eq.]	1,5E-04	3,1E-06	8,6E-05	3,1E-05	2,5E-05
EuM	[kg N eq.]	1,1E-01	1,1E-01	1,1E-03	1,0E-03	-5,1E-04
EuT	[Mole of N eq.]	1,2E+00	1,2E+00	9,1E-03	5,5E-03	-5,0E-03
HTc	[CTUh]	1,7E-08	1,5E-09	1,4E-08	2,4E-09	-5,6E-10
HTnc	[CTUh]	-5,5E-07	-1,3E-08	-5,5E-07	4,2E-09	2,5E-09
IR	[kBq U235 eq.]	-3,5E-01	-2,3E-01	1,5E-01	4,8E-02	-3,2E-01
LU	[kg C deficit eq.]	2,4E+00	2,4E-02	2,2E+00	5,2E-01	-3,4E-01
OD	[kg CFC-11 eq.]	2,9E-08	4,0E-13	2,9E-08	4,0E-13	-2,9E-12
PM	[kg PM2.5 eq.]	5,9E-03	5,7E-03	2,8E-04	7,2E-05	-1,2E-04
POF	[kg NMVOC eq.]	1,0E-02	8,4E-03	2,0E-03	1,3E-03	-1,5E-03
WD	[m ³ eq.]	-4,4E-03	-6,5E-03	3,2E-02	1,4E-02	-4,3E-02
RD	[kg Sb eq.]	-2,3E-04	-2,8E-04	5,5E-05	1,1E-06	-3,2E-06
ED, R+NR	[MJ]	1,2E+02	9,4E+01	2,8E+01	2,7E+01	-2,8E+01

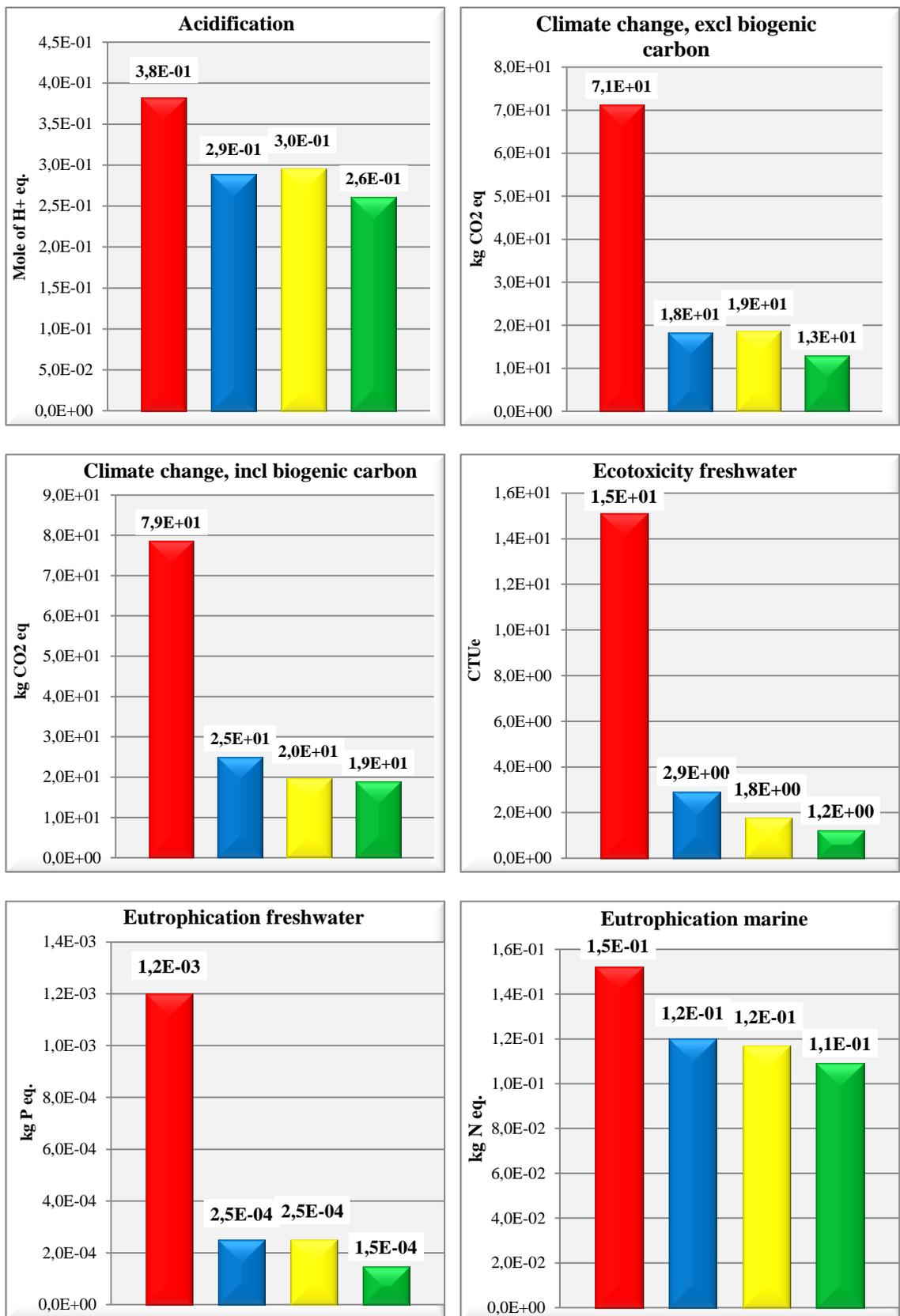


Figura 34 - Scenari a confronto. Analisi del ciclo di vita per le categorie: acidificazione, cambiamento climatico incl. ed escl. il carbonio biogenico, ecotossicità acque dolci, eutrofizzazione acque dolci, eutrofizzazione marina.

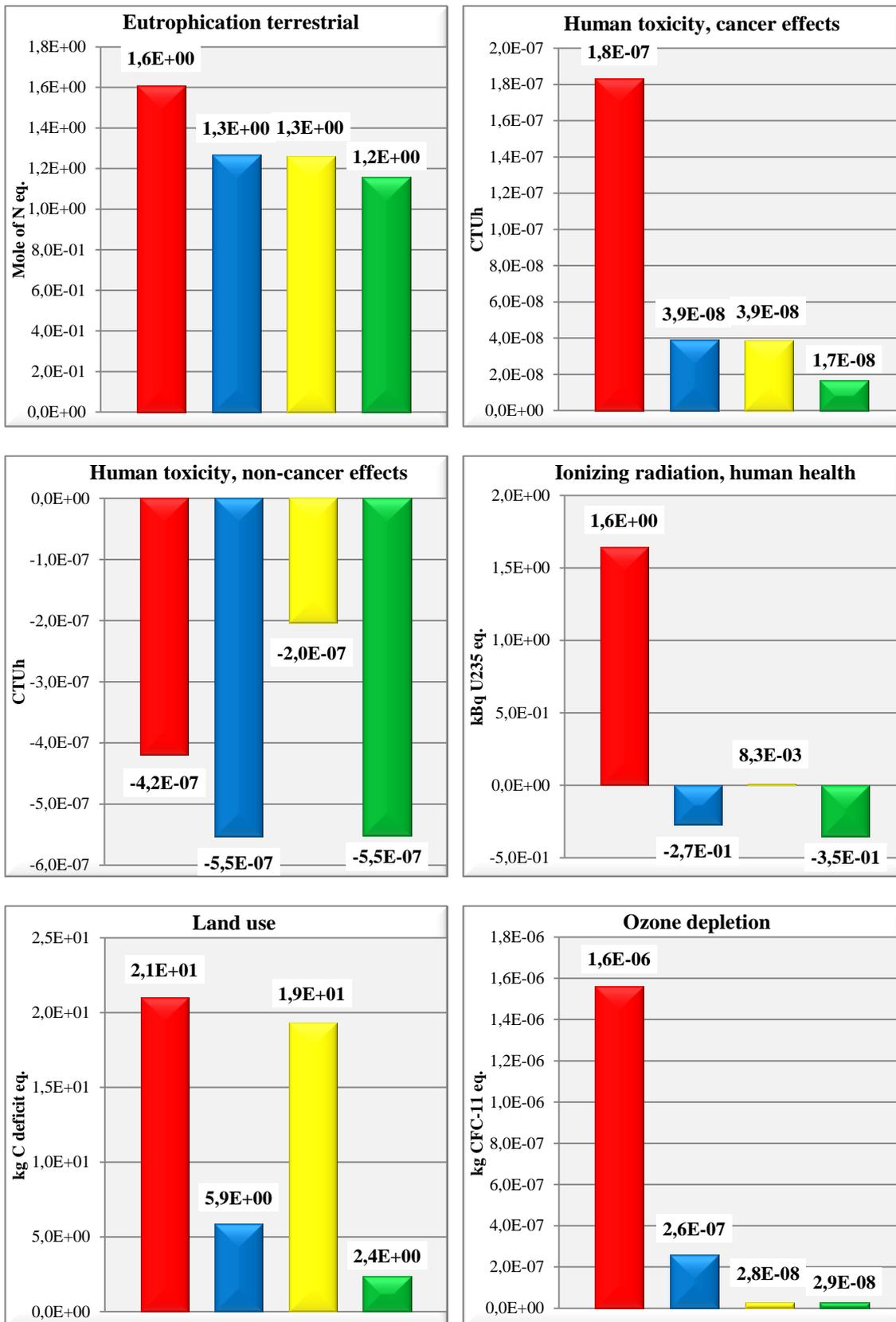


Figura 35 Scenari a confronto. Analisi del ciclo di vita per le categorie: eutrofizzazione terrestre, tossicità umana con effetto cancerogeno, tossicità umana con effetto non cancerogeno, radiazione ionizzante, uso del suolo e assottigliamento dello strato di ozono.

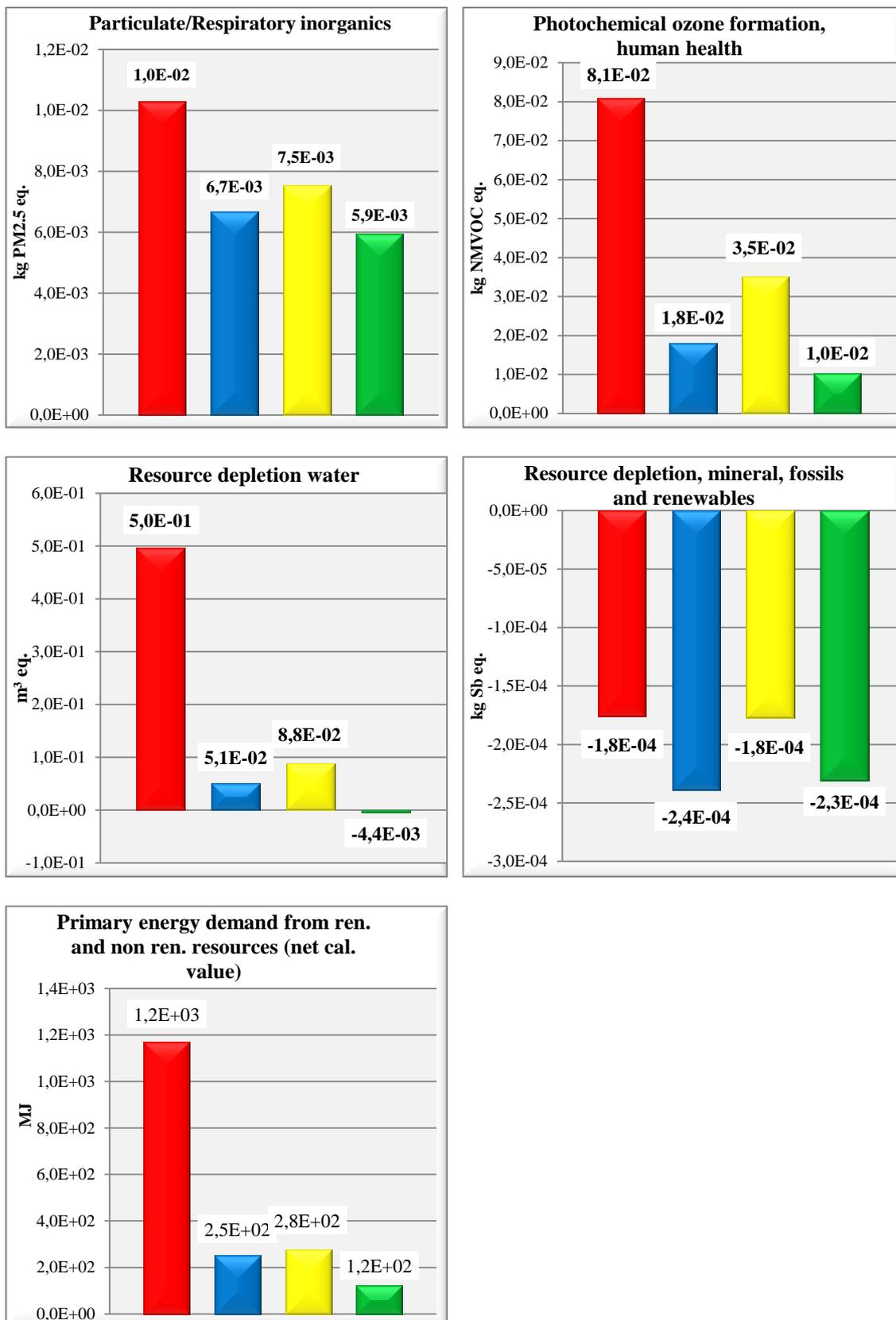


Figura 36 – Scenari a confronto. Analisi del ciclo di vita per le categorie: particolato atmosferico, riduzione ozono fotochimico, consumo d’acqua, consumo di minerali fossili e rinnovabili e domanda energetica.

La Figura 36 mostra i risultati dell'intero ciclo di vita relativo ai quattro scenari analizzati: DME(rosso), DMC (blu), SDS (giallo) e NH₄-laurato (verde).

Si può notare come l'andamento relativo dei quattro diversi scenari sia simile nelle varie categorie d'impatto: lo scenario che impatta maggiormente è quasi sempre quello che prevede l'utilizzo del DCE, anche di un ordine di grandezza per le categorie cambiamento climatico, ecotossicità delle acque dolci, eutrofizzazione delle acque dolci, tossicità umana con effetto cancerogeno, assottigliamento dello strato d'ozono, formazione dell'ozono fotochimico. Lo scenario che presenta gli impatti inferiori è quasi sempre quello che prevede l'utilizzo del NH₄-laurato, mentre gli scenari che utilizzano DMC ed SDS mostrano impatti leggermente superiori rispetto a quest'ultimo; tra questi ultimi due, lo scenario DMC presenta risultati migliori rispetto all'SDS in 10 categorie su 17.

Andando invece a valutare i grafici dei contributi relativi delle singole fasi del ciclo di vita (VFA production, Biomass production, PHA extraction ed End of life), si nota come nello scenario che utilizza DCE, le fasi che incidono maggiormente sono l'estrazione dei PHA (in 11 categorie su 17), la produzione dei VFA (in 5 categorie su 17; Figura 37).

Per lo scenario che utilizza DMC, le fasi che incidono maggiormente sono l'estrazione dei PHA (in 7 categorie su 17) e la produzione dei VFA (in 7 categorie su 17; Figura 38).

Per lo scenario che utilizza SDS, le fasi che incidono maggiormente sono l'estrazione dei PHA (in 7 categorie su 17) e la produzione dei VFA (in 7 categorie su 17; Figura 39).

Per lo scenario che utilizza NH₄-laurato, le fasi che incidono maggiormente sono la produzione dei VFA (in 9 categorie su 17), la produzione della biomassa (in 6 categorie su 17; Figura 40).

Per il DCE la fase di estrazione incide in modo particolare sulle categorie: cambiamento climatico, ecotossicità d'acqua dolce, eutrofizzazione d'acqua dolce, tossicità umana con effetto cancerogeno, radiazione ionizzante, uso del suolo, assottigliamento dello strato di ozono, formazione di ozono fotochimico, consumo idrico e domanda energetica.

Per il DMC la fase di estrazione incide sulle categorie: ecotossicità d'acqua dolce, eutrofizzazione d'acqua dolce, tossicità umana con effetto cancerogeno, uso del suolo, assottigliamento dello strato di ozono, consumo idrico e domanda energetica.

Per SDS la fase di estrazione incide nelle categorie: eutrofizzazione acqua dolce, tossicità umana con effetto cancerogeno, radiazioni ionizzante, uso del suolo, formazione di ozono fotochimico, consumo idrico e domanda energetica.

Per lo scenario che utilizza NH_4 -laurato la fase di estrazione non incide in modo sostanziale sul risultato in nessuna delle categorie d'impatto.

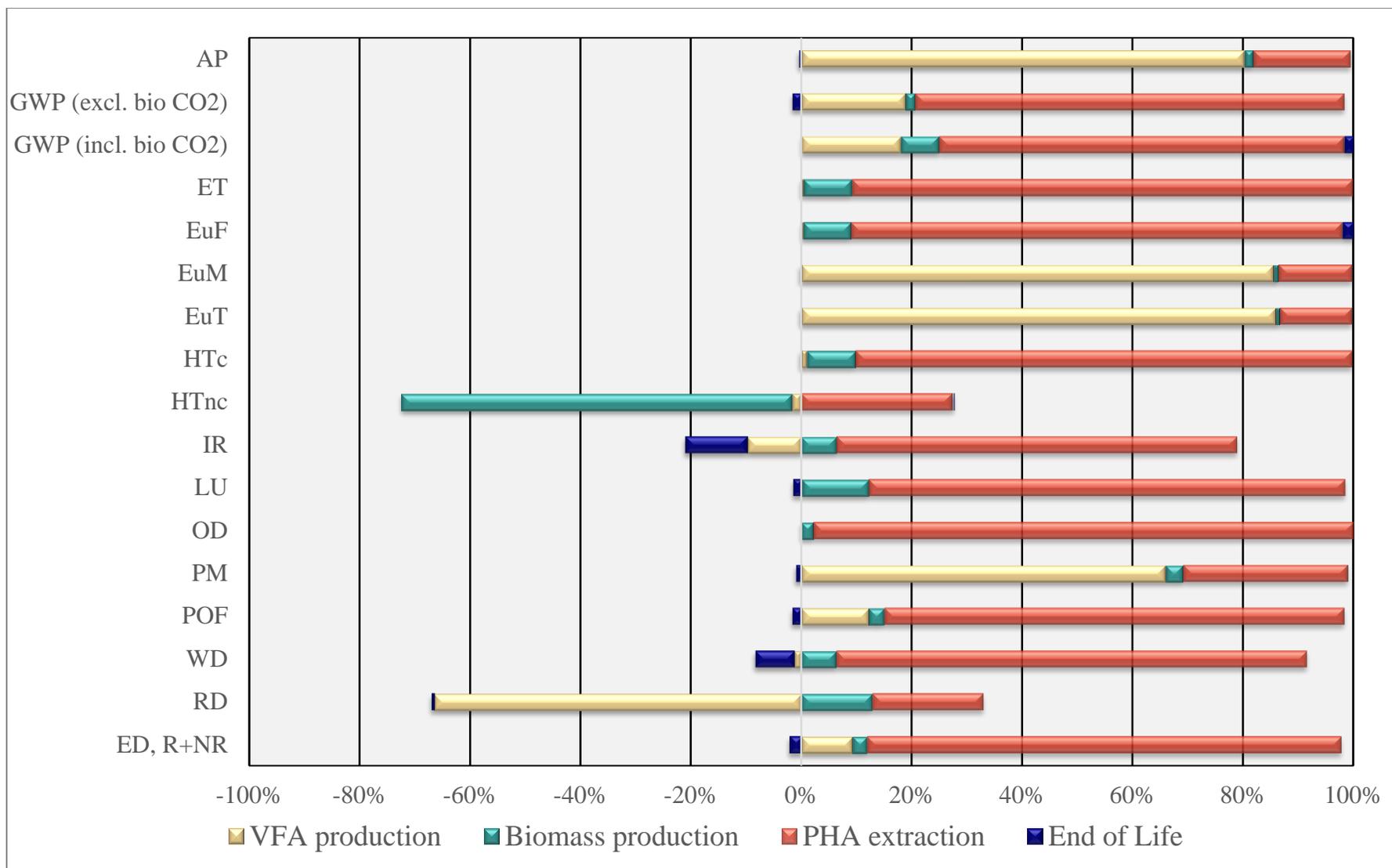


Figura 37 - Analisi dei contributi relativi delle singole fasi del ciclo di vita di PHA estrazione con DCE.

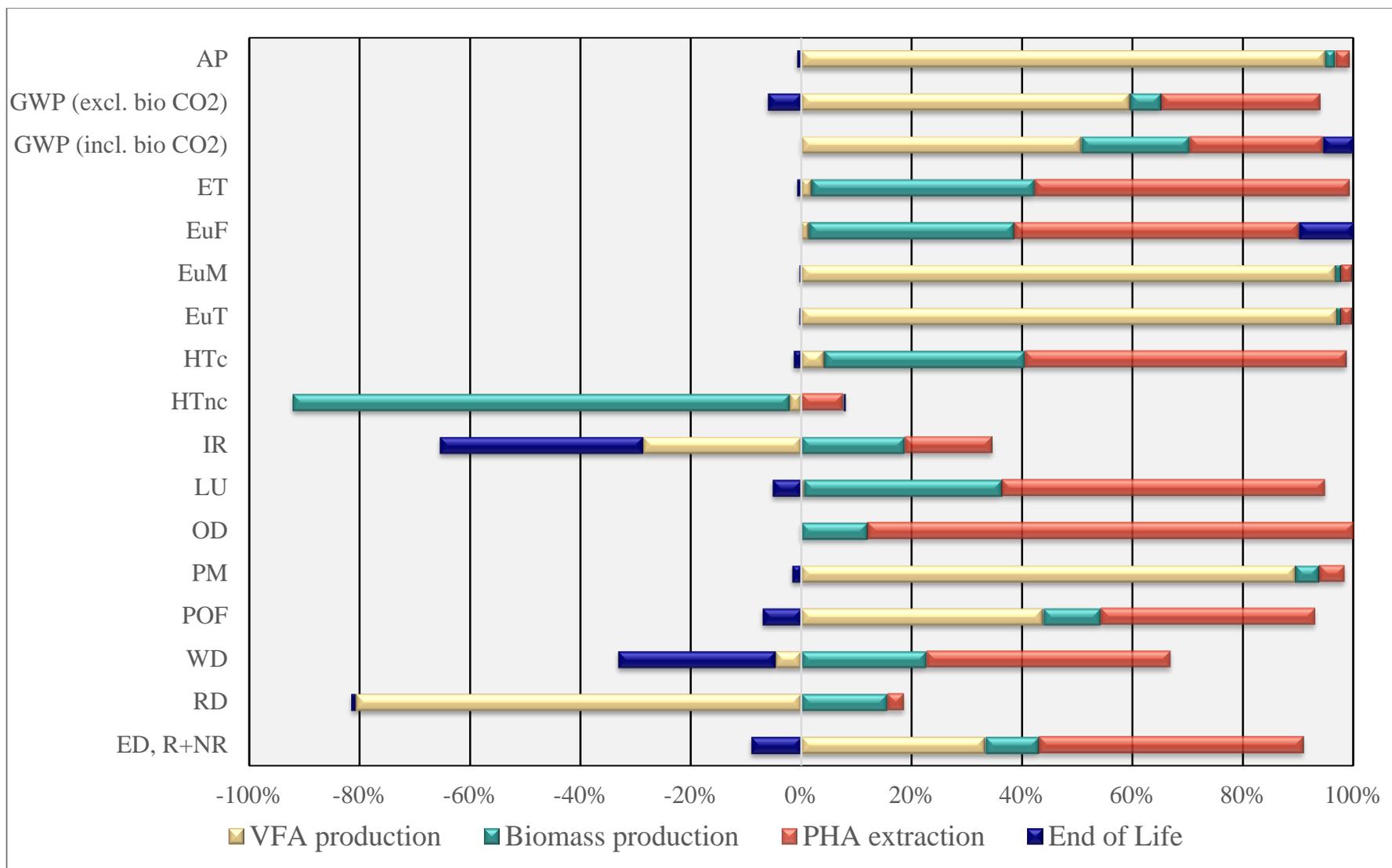


Figura 38 - Analisi dei contributi relativi delle singole fasi del ciclo di vita. Scenario 2, estrazione con DMC.

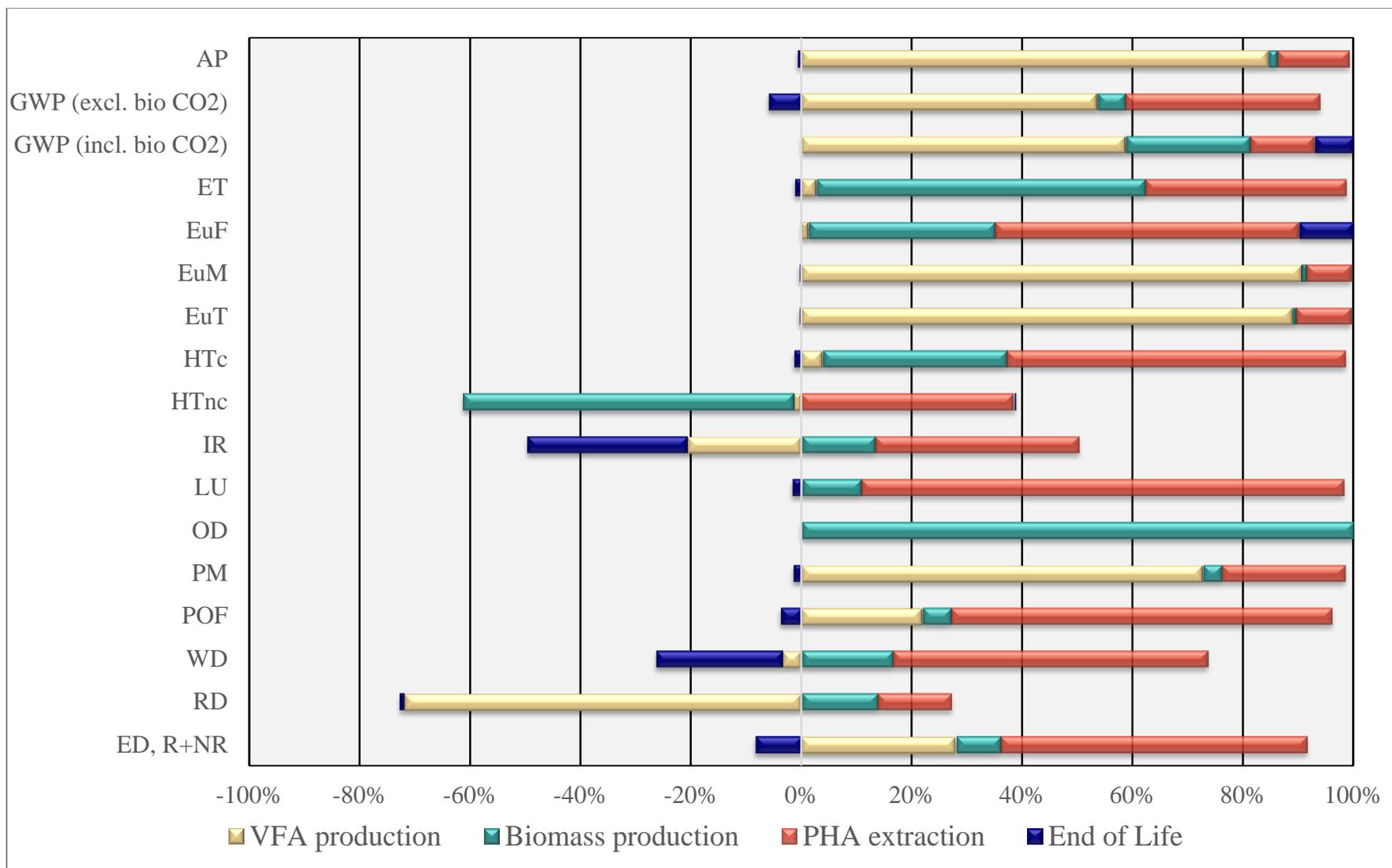


Figura 39 - Analisi dei contributi relativi delle singole fasi del ciclo di vita. Scenario 3, estrazione con SDS.

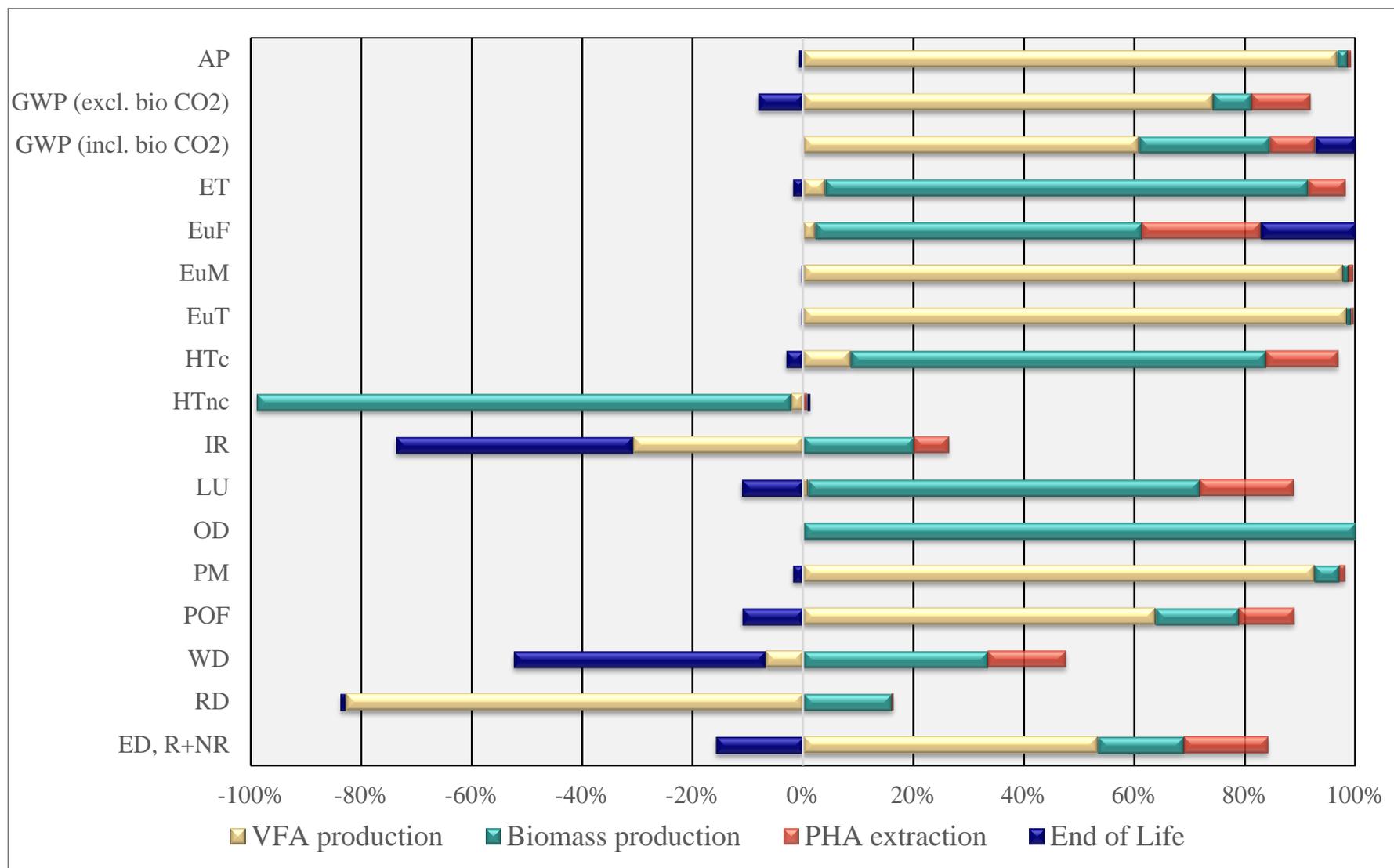


Figura 40 - Analisi dei contributi relativi delle singole fasi del ciclo di vita. Scenario 4, estrazione con NH₄-laurato.

Se non si tiene conto dello scenario DCE, la fase di estrazione non sembra influire molto sugli impatti totali del processo. Tuttavia questa fase, attraverso la resa di estrazione, influisce sulle fasi a monte (VFA production e Biomass production), e di conseguenza sui loro impatti e su quelli globali del processo.

In Tabella 15 sono mostrati i quantitativi di vinaccia in ingresso necessari per produrre 1 kg di PHA in uscita in base ai diversi estraenti utilizzati. Si può notare come lo scenario di estrazione con SDS presenti la resa migliore, seguito dallo scenario con NH₄-laurato e da quello con DMC, mentre lo scenario con DCE presenta la resa peggiore, con una differenza di circa il 22% rispetto allo scenario migliore.

Tabella 15 – Quantitativi in ingresso di vinaccia per 1 kg di PHA in uscita.

Scenari	Vinacce in ingresso	PHA in uscita	Resa estrazione
DCE	101 kg	1 kg	89%
DMC	90,6 kg	1 kg	96%
SDS	82,7 kg	1 kg	99%
NH ₄ -laurato	83,7 kg	1 kg	98%

Per poter meglio comprendere il contributo agli impatti dovuto al differente metodo di estrazione si è perciò deciso di analizzare in dettaglio anche i risultati relativi a questa fase del ciclo di vita, escludendo in tal modo l'effetto della diversa resa di estrazione sulle fasi precedenti.

3.3.1. Analisi di dettaglio delle categorie d'impatto

Come anticipato, in questo paragrafo vengono discussi i risultati delle categorie d'impatto proposte dal metodo ILCD/PEF recommendations v1.09, presentando in grafico i risultati relativi alla sola fase di estrazione per i 4 scenari analizzati. Sono state scelte e descritte le categorie più rappresentative. I grafici relativi alle restanti categorie non discusse sono presentati in ALLEGATOALLEGAT.

3.3.1.1. Acidificazione

L'acidificazione tiene conto dell'abbassamento del pH in ambiente acquatico e terrestre, dovuto principalmente alle emissioni di NH_3 , HCl , NO_x e SO_x generati principalmente dalla combustione dei combustibili fossili.

Per tutti e quattro gli scenari, analizzando i contributi relativi all'intero ciclo di vita (Figura 37, Figura 38, Figura 39 e Figura 40) si evidenzia che la fase che incide maggiormente è la produzione dei VFA (min 80%, max 98%), seguita dalla fase di estrazione dei PHA (min 1%, max 18%) e dalla fase di produzione della biomassa arricchita in PHA (1%).

Da un'analisi dettagliata del processo di produzione dei VFA, si evidenzia che l'impatto principale è dato dall'emissione di ammoniaca in atmosfera (min 80%, max 96%) dovuta allo spandimento dei fanghi sui suoli agricoli.

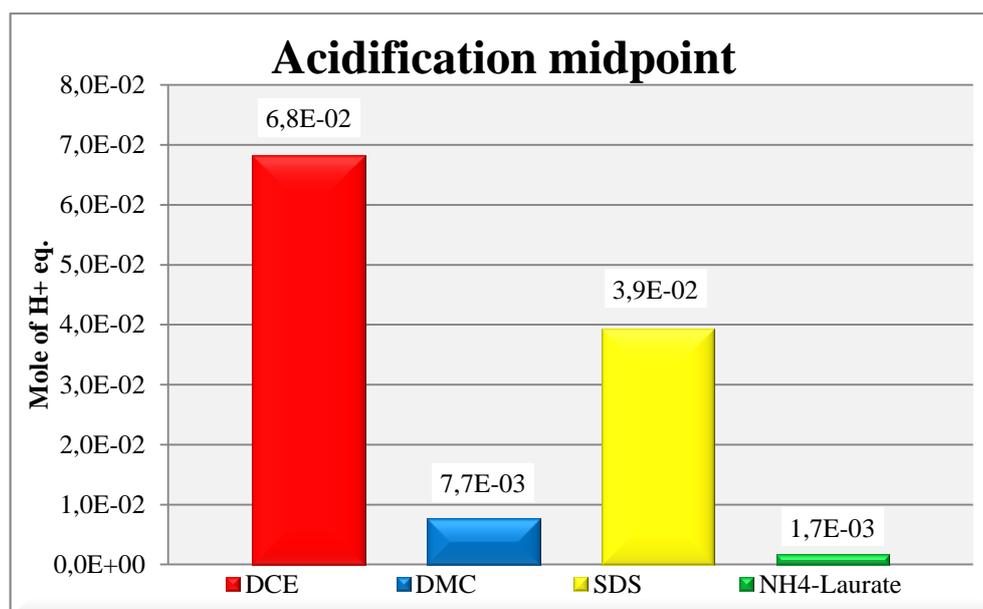


Figura 41 – Acidificazione, confronto fra metodi estrattivi.

Esaminando la sola fase di estrazione dei PHA, (Figura 41), il DCE presenta gli impatti più elevati, seguito da SDS, DMC e NH_4 -laurato.

Per il DCE gli impatti derivanti dalla fase di estrazione sono da attribuire all'emissione in atmosfera di ossidi d'azoto e biossido di zolfo, derivanti dai processi di produzione di energia elettrica ("IT: electricity grid mix") ed energia termica ("IT: thermal energy from natural gas").

Anche per l'estrazione con SDS gli impatti della fase di estrazione derivano dall'emissione in atmosfera di ossidi d'azoto e biossido di zolfo, derivanti dal processo di produzione del solvente; probabilmente anche questi impatti sono legati ai processi energetici.

3.3.1.2. Cambiamento climatico, escl. ed incl. carbonio biogenico

La categoria cambiamento climatico esprime il contributo al riscaldamento globale dato dall'emissione in atmosfera di gas climalteranti. L'indicatore di riferimento è la CO₂ equivalente e calcolata tramite il global warming potential (GWP).

In questo paragrafo vengono esposti e commentati i risultati delle categorie di cambiamento climatico escluso il carbonio biogenico e cambiamento climatico incluso il carbonio biogenico perché le due categorie d'impatto hanno un andamento analogo e gli impatti hanno le medesime cause.

Analizzando i contributi relativi all'intero ciclo di vita, per gli scenari SDS, DMC ed NH₄-laurato (Figura 38, Figura 39 e Figura 40) si evidenzia che la fase che incide maggiormente è la produzione dei VFA (min 50%, max 89%); gli impatti derivano principalmente dall'emissione in atmosfera di anidride carbonica derivante dal processo di produzione di energia termica ("IT: thermal energy from natural gas") e dall'emissione in atmosfera di protossido di azoto dovuta allo spandimento dei fanghi sui suoli agricoli. In questi 3 scenari le altre fasi incidono in misura inferiore: l'estrazione dei PHA tra l'8% ed il 40% e la produzione della biomassa arricchita in PHA tra il 6% ed il 24%.

Per lo scenario DCE (Figura 37) la fase che incide maggiormente è la fase di estrazione dei PHA (min 73%, max 80%) seguita dalle fasi di produzione dei VFA (min 18 max 20%), produzione di biomassa arricchita in PHA (min 2%, max 7%). In questo scenario gli impatti sono dovuti principalmente alle emissioni per la produzione di energia elettrica ("IT: electricity grid mix") e vapore ("IT: process steam from natural gas 95%").

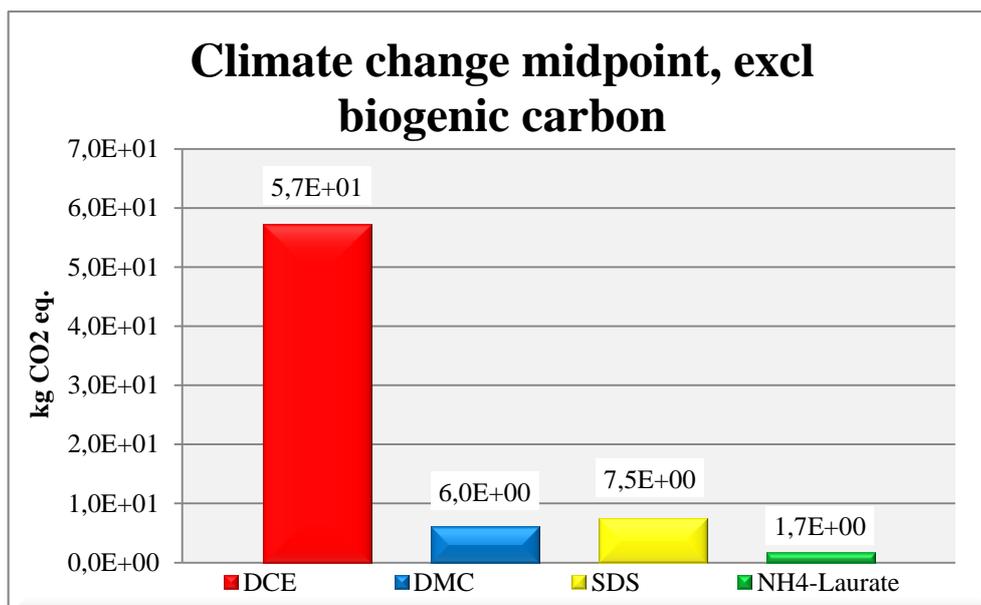


Figura 42 - Cambiamento climatico, escluso carbonio biogenico, confronto fra scenari.

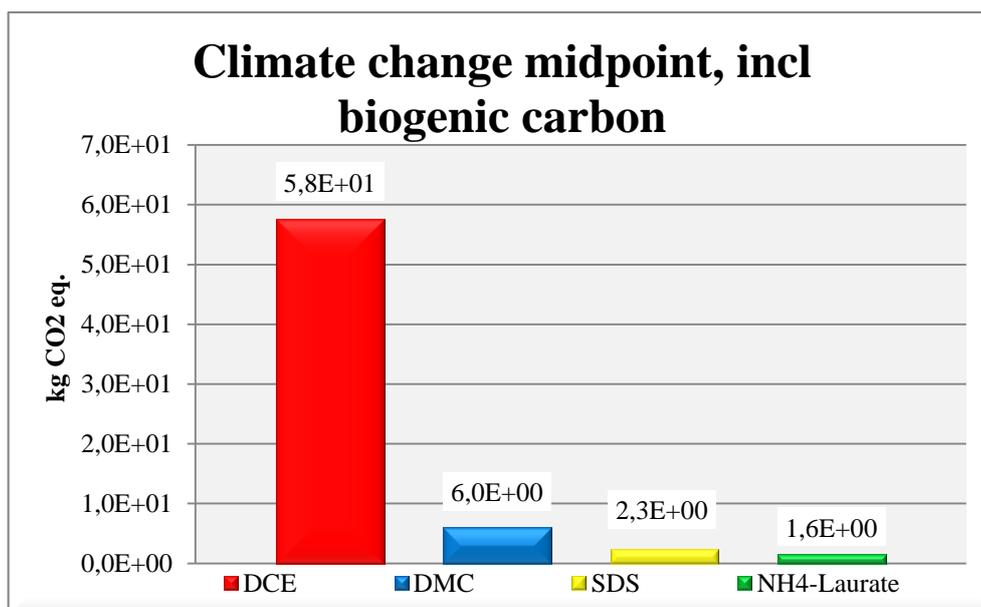


Figura 43 - Cambiamento climatico, incluso carbonio biogenico, confronto fra scenari.

Esaminando la sola fase di estrazione dei PHA, il DCE mostra gli impatti più elevati, di un ordine di grandezza superiori rispetto agli altri scenari (Figura 42 e Figura 43). Come descritto precedentemente, gli impatti sono dovuti principalmente alle emissioni per la produzione di energia elettrica (“IT: electricity grid mix”) e vapore (“IT: process steam from natural gas 95%”) che servono ad alimentare il processo di pervaporazione.

3.3.1.3. Ecotossicità di acque dolci

L'ecotossicità di acque dolci va a quantificare l'impatto sul bersaglio finale sia esso l'uomo o l'ecosistema e viene espresso come ammontare di unità tossiche comparative (CTUe), che stima la frazione di specie affette nel tempo e nel volume per unità di massa di inquinante emesso.

Dall'analisi dei contributi relativi delle fasi del processo all'intero ciclo di vita, per lo scenario DCE (Figura 37) la fase che incide maggiormente è quella di estrazione dei PHA (91%). Per lo scenario DMC (Figura 38) le fasi che incidono principalmente sono l'estrazione dei PHA (58%) e la produzione dei PHA (41%). Per l'SDS (Figura 38Figura 39) le fasi che incidono sono la produzione della biomassa (61%) e l'estrazione dei PHA (37%). Per lo scenario NH₄-laurato (Figura 40) la fase che incide in maggior misura è quella di produzione della biomassa arricchita in PHA (91%).

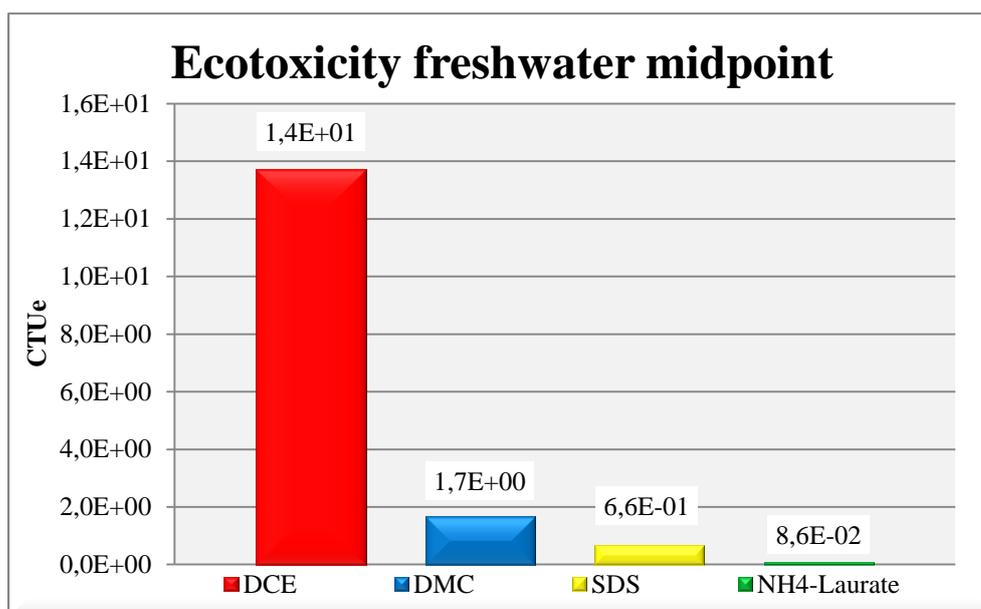


Figura 44 – Ecotossicità acque dolci, confronto fra scenari.

Esaminando la sola fase di estrazione dei PHA (Figura 44), il DCE presenta impatti molto più elevati rispetto agli altri scenari. Questo impatto è dovuto al rilascio in acque dolci di ioni di zinco e metalli pesanti (principalmente nickel) e dal rilascio nel suolo di rame, provenienti dal processo di produzione del dicloruro di etilene (71%) e dal processo di produzione del metanolo (18%).

3.3.1.4. Eutrofizzazione delle acque dolci

L'eutrofizzazione descrive l'aumento della concentrazione di sostanze nutritive come azoto e fosforo espressi in kg di P_{eq} . in ambienti di acqua dolci a causa di mutazioni naturali o per via di scarichi urbani, agricoli e industriali.

Dall'analisi dei contributi relativi delle fasi del processo all'intero ciclo di vita, per lo scenario DCE (Figura 37) la fase che incide di più è l'estrazione dei PHA (89%); per lo scenario con il DMC (Figura 38) l'incidenza delle fasi è così ripartita: estrazione dei PHA (51%), produzione della biomassa arricchita in PHA (37%) e fine vita (9%); per lo scenario con il SDS (Figura 39) le fasi che incidono sono: l'estrazione di PHA (55%), la produzione della biomassa arricchita in PHA (34%) e il fine vita (9%); per lo scenario NH_4 -laurato (Figura 40) le fasi che incidono sono: la produzione della biomassa arricchita in PHA (60%), l'estrazione dei PHA (21%) e il fine vita (17%).

Gli impatti che derivano dalla fase di produzione della biomassa arricchita in PHA sono attribuibili al rilascio in acqua di fosfati derivanti dai processi di produzione dei nutrienti (in maggior misura solfato d'ammonio e fosfato di potassio) che servono alla coltura batterica per accrescere, all'interno del fermentatore aerobico.

Gli impatti associati al fine vita derivano principalmente dall'uso della discarica come metodo di smaltimento.

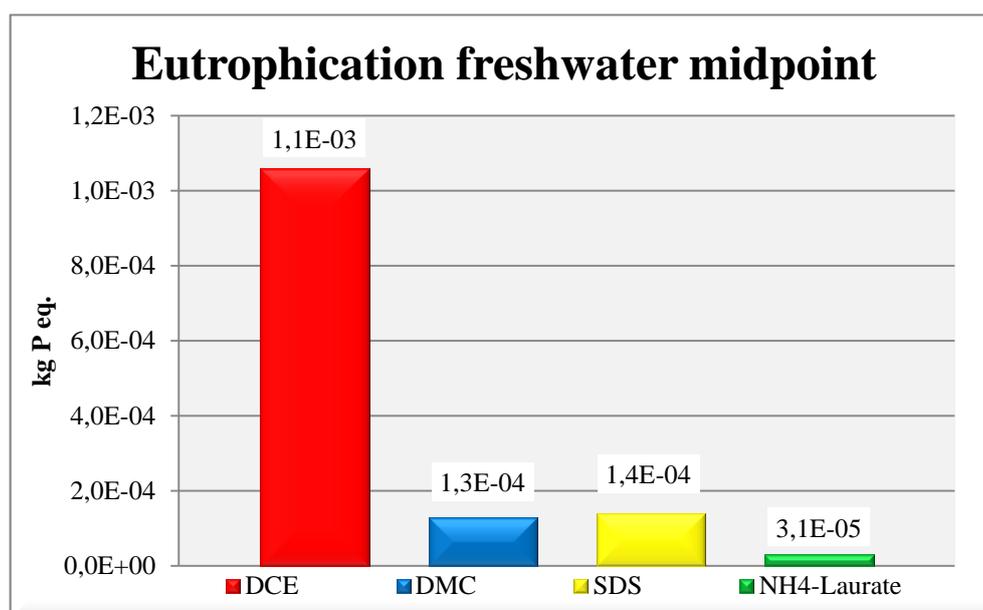


Figura 45 - Eutrofizzazione acque dolci, confronto fra scenari.

Esaminando la sola fase di estrazione dei PHA (Figura 45), il DCE presenta impatti molto più elevati rispetto agli altri scenari; da un'analisi dettagliata risulta che questo impatto sia da attribuire principalmente al rilascio di fosfati in acque dolci da parte del processo di produzione del dicloruro di etilene (56%).

3.3.1.5. Tossicità umana con effetto cancerogeno

La tossicità umana descrive la distribuzione di una sostanza chimica in ambiente tenendo conto di una serie di vie di esposizione (inalazione, ingestione e contatto dermico); viene espresso come unità tossiche comparative su essere umani (CTUh), che rappresenta l'aumento del numero di casi di malattia nella popolazione umana per unità di massa di sostanza emessa.

Dall'analisi dei contributi relativi delle fasi del processo all'intero ciclo di vita, per lo scenario DCE (Figura 37) la fase che incide maggiormente è l'estrazione dei PHA (90%); per lo scenario con il DMC (Figura 38) ed SDS (Figura 39) le fasi che incidono sono la produzione della biomassa arricchita in PHA (circa 60%) e l'estrazione dei PHA (circa 35%); per lo scenario NH₄-laurato (Figura 40) le fasi che incidono maggiormente sono la produzione della biomassa arricchita in PHA (80%) e l'estrazione dei PHA (14%). L'impatto originato dalla produzione della biomassa arricchita in PHA è da attribuire al rilascio in acque dolci di metalli pesanti derivanti dai processi di produzione dei nutrienti e dalle molasse necessari alla coltura batterica per accrescere, all'interno del fermentatore aerobico. Il dataset utilizzato per simulare i suddetti processi, non permette di stabilire da quale fase specifica del processo provenga questo rilascio.

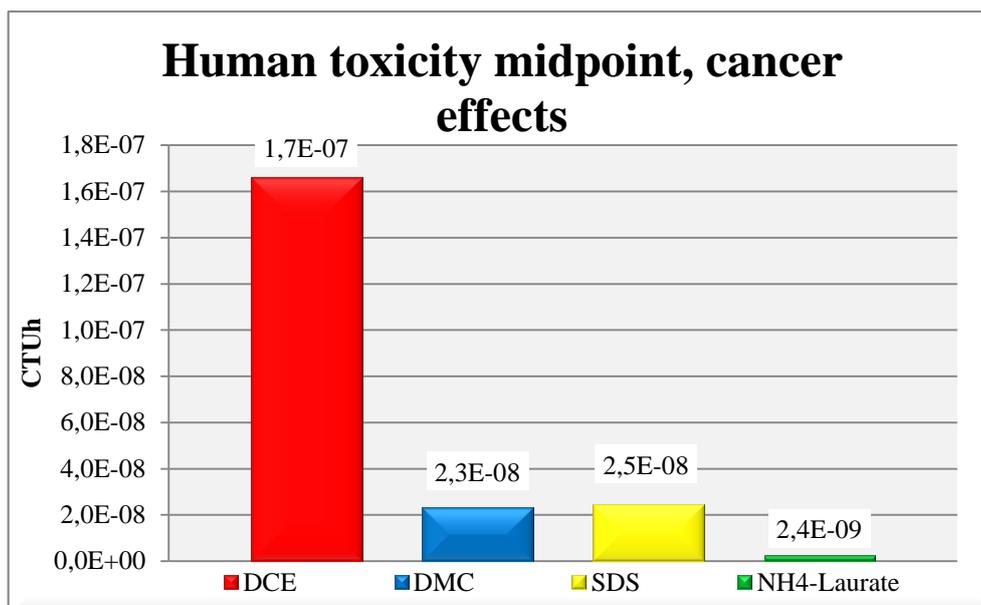


Figura 46 - Tossicità umana con effetti cancerogeni, confronto fra scenari.

Esaminando la sola fase di estrazione dei PHA (Figura 46), il DCE mostra impatti più elevati di un ordine di grandezza rispetto a DMC ed SDS e di due ordini di grandezza rispetto al NH4-laurato; da un'analisi dettagliata si nota come questo impatto sia da attribuire al rilascio in acqua di cromo (VI) e di metalli pesanti (76%) durante i processi di produzione del dicloruro di etilene (47%), del metanolo (14%) e di energia elettrica ("IT: electricity grid mix") e termica ("IT: thermal energy from natural gas") che servono ad alimentare il processo di pervaporazione (10%).

Per il DMC l'impatto è da attribuire al processo di produzione dello stesso dimetilcarbonato.

Per SDS l'impatto originato nella fase di estrazione è dovuto al rilascio in acqua di cromo metallico durante il processo di produzione del solvente.

3.3.1.6. Uso del suolo

La categoria uso del suolo riflette il danno agli ecosistemi causato dagli effetti dell'occupazione e della trasformazione del suolo, essa viene espressa in kg di deficit di carbonio equivalente (kg Cdeficit_{eq}).

Dall'analisi dei contributi relativi delle fasi del processo all'intero ciclo di vita, per lo scenario DCE (Figura 37) le fasi che incidono maggiormente sono l'estrazione dei PHA (89%) e la produzione della biomassa arricchita in PHA (12%); per lo scenario con il

DMC (Figura 38) sono l'estrazione dei PHA (65%) e la produzione della biomassa arricchita in PHA (40%); per l'SDS (Figura 39) sono l'estrazione dei PHA (90%) e la produzione della biomassa arricchita in PHA (11%); per lo scenario NH₄-laurato (Figura 40) la fase che incide maggiormente è la produzione della biomassa arricchita in PHA (92%).

Dall'analisi dettagliata della produzione della biomassa arricchita in PHA si nota come l'impatto derivi dal processo di produzione della molassa e dai processi di produzione di energia elettrica ("IT: electricity grid mix").

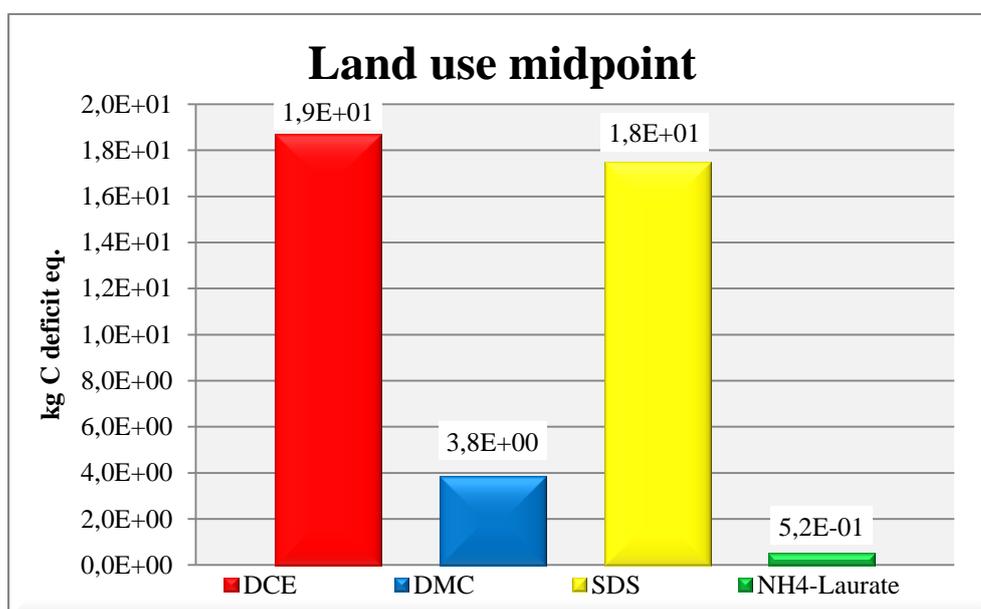


Figura 47 – Uso del suolo, confronto fra scenari.

Esaminando la sola fase di estrazione dei PHA (Figura 47), il DCE e l'SDS hanno impatti molto elevati rispetto agli altri due metodi di estrazione.

Per l'estrazione con il DCE l'impatto è da attribuire al processo di produzione del metanolo ed alla produzione di energia elettrica ("IT: electricity grid mix") che alimenta il processo di pervaporazione.

Per l'estrazione con l'SDS l'impatto è da attribuire al processo di produzione del tensioattivo.

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 CFC₁₁ equivalenti.

Dall'analisi dei contributi relativi delle fasi del processo all'intero ciclo di vita, per gli scenari DCE (Figura 37) e DMC (Figura 38) la fase che incide di più è la fase di estrazione dei PHA (rispettivamente 97% e 88%); per gli scenari SDS e NH₄-laurato (Figura 39 e Figura 40) quella che incide maggiormente è la fase di produzione della biomassa arricchita in PHA (circa 99%). Relativamente a questa fase, l'impatto è da attribuire principalmente alle emissioni in atmosfera di alogenati organici da parte dei processi di produzione dei nutrienti che compongono il terreno minerale, e dal processo di produzione delle molasse.

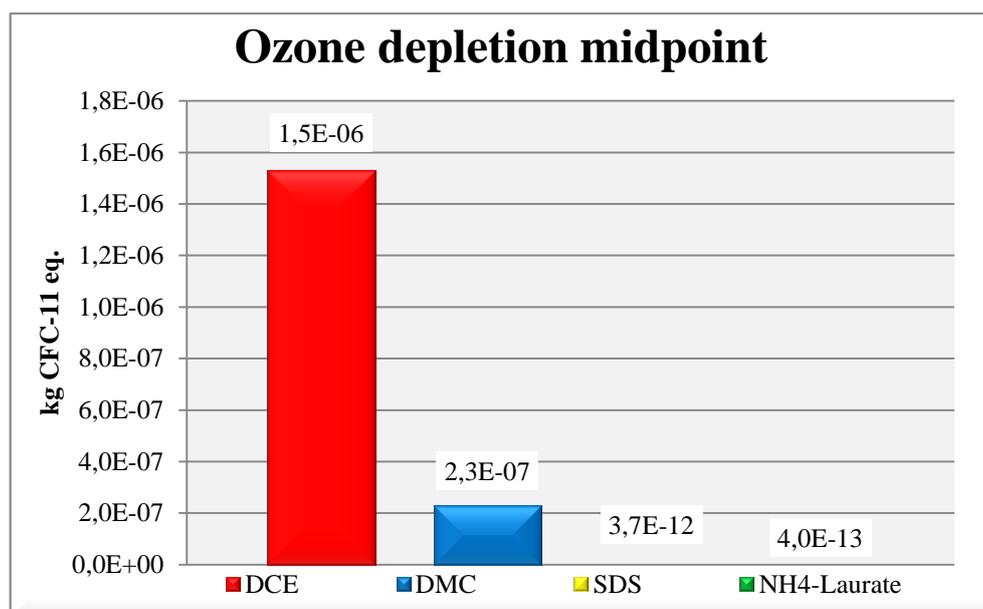


Figura 48 - Assottigliamento dello strato di ozono, scenari a confronto.

Esaminando la sola fase di estrazione dei PHA (Figura 48), il DCE presenta impatti molto più elevati rispetto agli altri scenari. Per questo scenario l'impatto è da attribuire all'emissione in atmosfera di tetraclorometano derivante dal processo produttivo del dicloruro di etilene (70%) e dall'emissione in atmosfera di bromoclorodifluorometano (Halon 1211), derivante dal processo produttivo del metanolo (24%).

Per lo scenario DMC l'impatto è da attribuire all'emissione in atmosfera di alogenati organici, principalmente bromoclorodifluorometano (Halon 1211), derivanti dal processo produttivo del metanolo (88%).

3.3.1.8. Particolato atmosferico

L'indicatore tiene conto delle sostanze presenti in forma di particelle sospese in aria, esso si esprime in kg PM_{2.5} equivalenti.

Dall'analisi dei contributi relativi del processo all'intero ciclo di vita, per tutti e quattro gli scenari (Figura 37, Figura 38, Figura 39 e Figura 40) la fase che causa impatti maggiori è la produzione dei VFA (min 67%, max 95%). Dall'analisi dettagliata di questa fase si evince che questo impatto è dovuto alle emissioni in atmosfera di ammoniaca derivante dal processo di spandimento dei fanghi sui suoli agricoli e, in minor quantità, dall'emissione in atmosfera di particolato originato dalla produzione di energia termica.

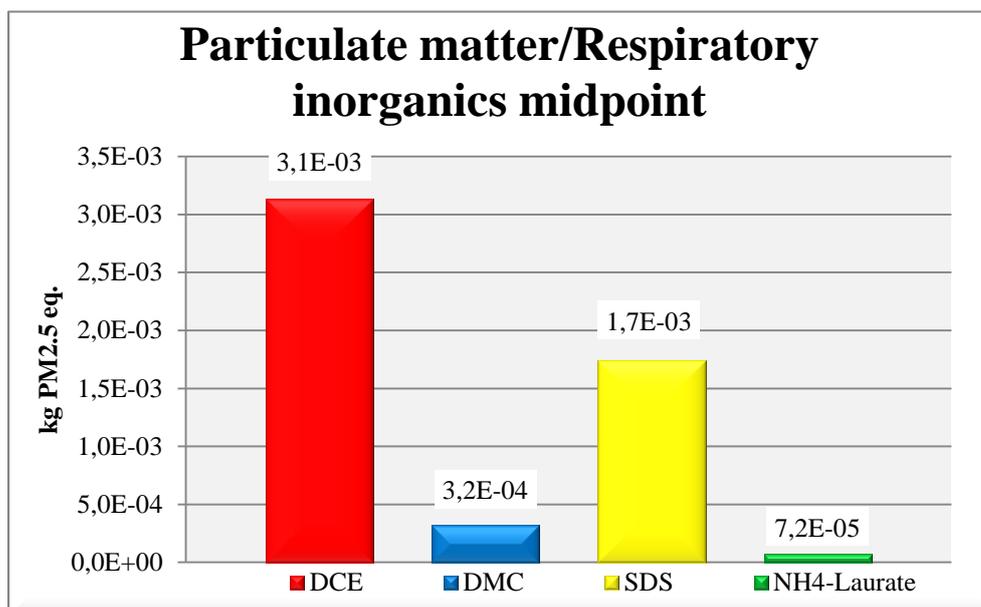


Figura 49 - Particolato atmosferico, confronto fra scenari.

Esaminando la sola fase di estrazione dei PHA (Figura 45), il DCE mostra gli impatti più elevati, seguito dallo scenario con SDS.

Dall'analisi dettagliata del processo di estrazione con il DCE si evince che questo impatto è da attribuire principalmente alle emissioni in atmosfera di diossido di zolfo (14%) e

PM_{2.5} (13%) causati dalla produzione di energia elettrica (“IT: electricity grid mix”) ed energia termica (“IT: thermal energy from natural gas”) per il processo di pervaporazione. Anche per l’estrazione con SDS gli impatti sono da attribuire sostanzialmente agli stessi flussi, provenienti però dal processo di produzione dell’SDS; probabilmente anche questi impatti sono legati ai processi energetici.

3.3.1.9. Consumo idrico

La categoria in questione tiene conto della scarsità d’acqua, in una determinata e specifica regione e dell’accessibilità tecnologica ed economica alla risorsa idrica. Il consumo medio viene espresso in m³_{eq}.

Dall’analisi dei contributi relativi delle fasi del processo all’intero ciclo di vita, per lo scenario DCE (Figura 37) la fase che incide maggiormente è l’estrazione dei PHA (103%); per gli scenari DMC (Figura 38) ed SDS (Figura 39), le fasi che causano i maggiori impatti sono l’estrazione dei PHA (rispettivamente 131% e 121%) e la produzione della biomassa arricchita in PHA (rispettivamente 67% e 35%), mentre si ottengono crediti dalla produzione dei VFA (rispettivamente 14% e 7%) e dal fine vita (rispettivamente 85% e 49%).

Per NH₄-laurato (Figura 40) le fasi che causano i maggiori impatti sono la produzione della biomassa arricchita in PHA (711%) e l’estrazione dei PHA (306%), mentre si ottengono crediti dalla produzione dei VFA (106%) e dal fine vita (972%).

Per la fase di produzione della biomassa arricchita in PHA, l’analisi dettagliata dei flussi evidenzia che l’impatto è da attribuire principalmente alla produzione di energia elettrica, seguita dalla produzione del sodio fosfato (nutriente).

Nella fase di produzione dei VFA si hanno impatti per il consumo di acqua nel fermentatore, che sono più che compensati dai crediti ottenuti per l’evitata produzione di fertilizzanti di sintesi, grazie allo spandimento dei fanghi sui suoli agricoli.

Nella fase di fine vita si ottengono crediti grazie all’energia recuperata dalla combustione dei manufatti in PHA e dalla conseguente evitata produzione di energia elettrica attraverso il mix nazionale.

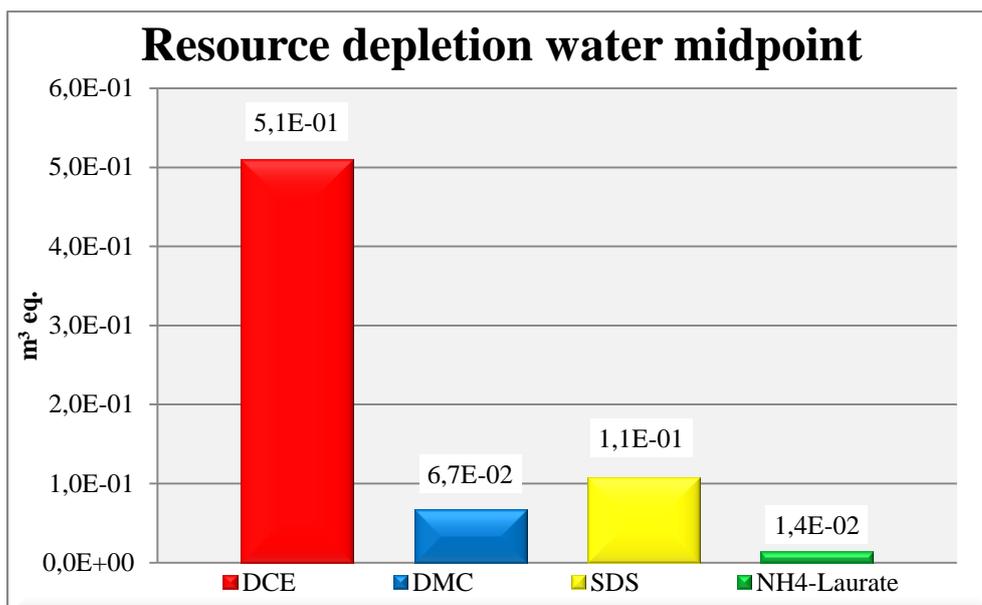


Figura 50 - Consumo idrico, scenari a confronto

Esaminando la sola fase di estrazione dei PHA (Figura 50), il DCE mostra impatti più elevati rispetto agli altri scenari; anche in questa categoria l’impatto deriva principalmente dal processo di produzione di energia elettrica (“IT: electricity grid mix”) per il processo di pervaporazione.

3.3.1.10. Consumo di risorse minerali, fossili e rinnovabili

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

Dall’analisi dei contributi relativi delle fasi del processo all’intero ciclo di vita, per lo scenario DCE (Figura 37) si nota che le fasi che causano impatti sono l’estrazione dei PHA (59%) e la produzione della biomassa arricchita in PHA (38%), mentre si ottengono dei crediti dalla produzione dei VFA (195%) e dal fine vita (2%).

Per lo scenario DMC (Figura 38) le fasi che causano impatti sono la produzione della biomassa arricchita in PHA (25%) e l’estrazione dei PHA (5%), mentre si ottengono crediti dalla produzione dei VFA (128%) e dal fine vita (1%).

Per lo scenario SDS (Figura 39) si nota che le fasi che causano impatti sono l’estrazione dei PHA e la produzione della biomassa arricchita in PHA (entrambi circa 30%), mentre si ottengono crediti dalla produzione dei VFA (158%) e dal fine vita (2%).

Per lo scenario NH₄-laurato (Figura 40) la fase che causa i maggiori impatti è la produzione della biomassa arricchita in PHA (24%), mentre si ottengono crediti dalla produzione dei VFA (123%) e dal fine vita (1%).

Da un'analisi dettagliata dei processi si evidenzia che gli impatti nella produzione della biomassa arricchita in PHA provengono dalla produzione dei nutrienti, in particolare dalla produzione di fosfato di sodio e fosfato di potassio.

Per quanto riguarda i crediti, ovvero gli impatti evitati, ottenuti dal piano "VFA production", questi derivano principalmente dall'evitata produzione di fertilizzanti sintetici, in particolare di ammonio fosfato. I crediti nella fase di fine vita si ottengono grazie al recupero energetico delle plastiche ed al conseguente evitato utilizzo di energia dalla rete.

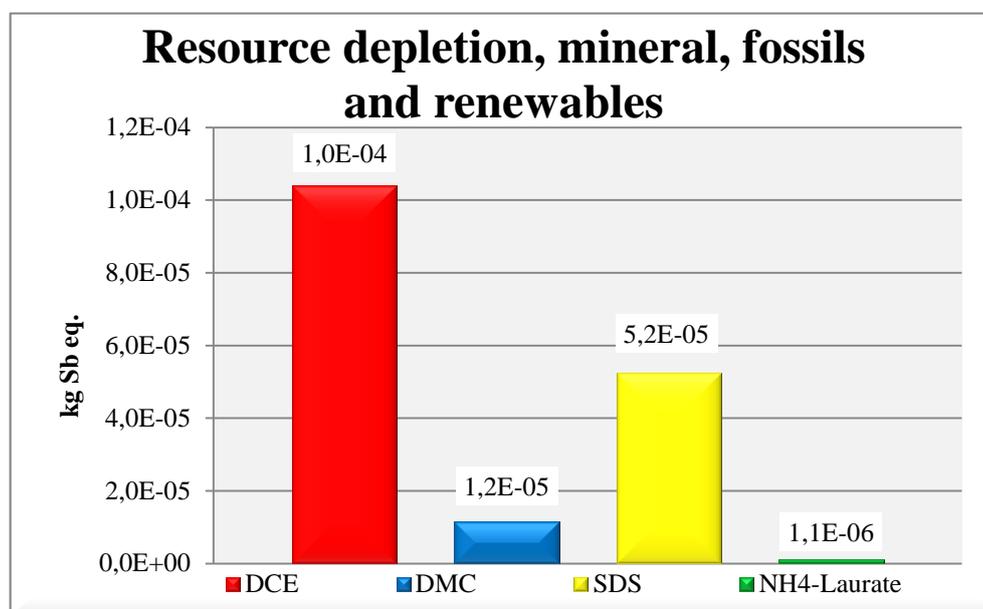


Figura 51 - Consumo di risorse minerali, fossili e rinnovabili, confronto fra scenari

Esaminando la sola fase di estrazione dei PHA (Figura 51), il DCE mostra impatti più elevati rispetto agli altri scenari; questo è da imputare all'utilizzo di elementi non rinnovabili (argento, piombo, bario, nickel, zinco e molibdeno) nel processo di produzione del dicloruro di etilene e nel processo di produzione di energia elettrica ("IT: electricity grid mix") per il processo di pervaporazione.

3.3.1.11. Domanda di energia primaria

Tale indicatore considera la richiesta di energia primaria sia da fonti rinnovabili, che da fonti non rinnovabili, per l'intero ciclo di vita del prodotto o servizio considerato e viene espressa in MJ.

Dall'analisi dei contributi relativi delle fasi del processo all'intero ciclo di vita, per lo scenario DCE (Figura 37) le fasi che causano i principali impatti sono l'estrazione dei PHA (89%) e la produzione dei VFA (10%), mentre si ottengono crediti dal fine vita (2%).

Per gli scenari DMC e SDS (Figura 38 e Figura 39) le fasi che causano impatti sono l'estrazione dei PHA (rispettivamente 59% e 67%), la produzione dei VFA (rispettivamente 40% e 34%) e la produzione della biomassa (rispettivamente 12% e 10%), mentre si ottengono crediti dal fine vita (rispettivamente 11% e 10%).

Per lo scenario NH₄-laurato (Figura 40) le fasi che causano gli impatti sono la produzione dei VFA (78%), la produzione della biomassa arricchita in PHA e l'estrazione dei PHA (entrambi 23%), mentre si ottengono crediti dal fine vita (23%).

Gli impatti per questa categoria derivano ovviamente dai processi per la produzione di energia elettrica, termica e di vapore utilizzati in tutte le fasi del ciclo di vita.

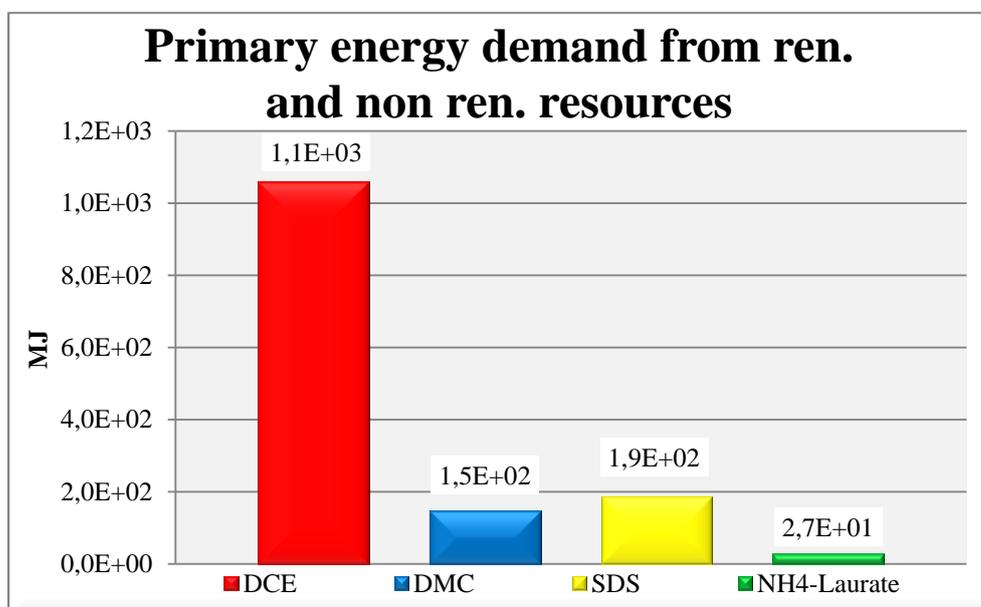


Figura 52 - Domanda di energia primaria, scenari a confronto

Esaminando la sola fase di estrazione dei PHA (Figura 52), il DCE ha impatti più elevati rispetto agli altri scenari; come detto in precedenza, tali impatti sono da imputare ai processi di produzione di energia sia elettrica sia termica.

3.3.2. Confronto con altre plastiche

I risultati ottenuti indicano lo scenario 4 (estrazione con NH_4 -laurato) come l'alternativa migliore per quasi tutte le categorie d'impatto considerate e quindi il meno impattante dal punto di vista ambientale fra quelli analizzati (Tabella 11, 12, 13 e 14 e Figura 36)

Per poter meglio comprendere i vantaggi e gli svantaggi ambientali del processo innovativo analizzato, lo scenario 4 è stato confrontato con i processi di 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 ampiamente descritti nel paragrafo 3.2.2. In Figura 55 sono riportati i grafici relativi ai risultati ottenuti per l'intero ciclo di vita del PHA (scenario 4) e delle altre plastiche (PP, Bio-PP e PLA) nelle 16 categorie d'impatto del metodo ILCD/PEF recommendations v1.09 e nell'indicatore primary energy demand.

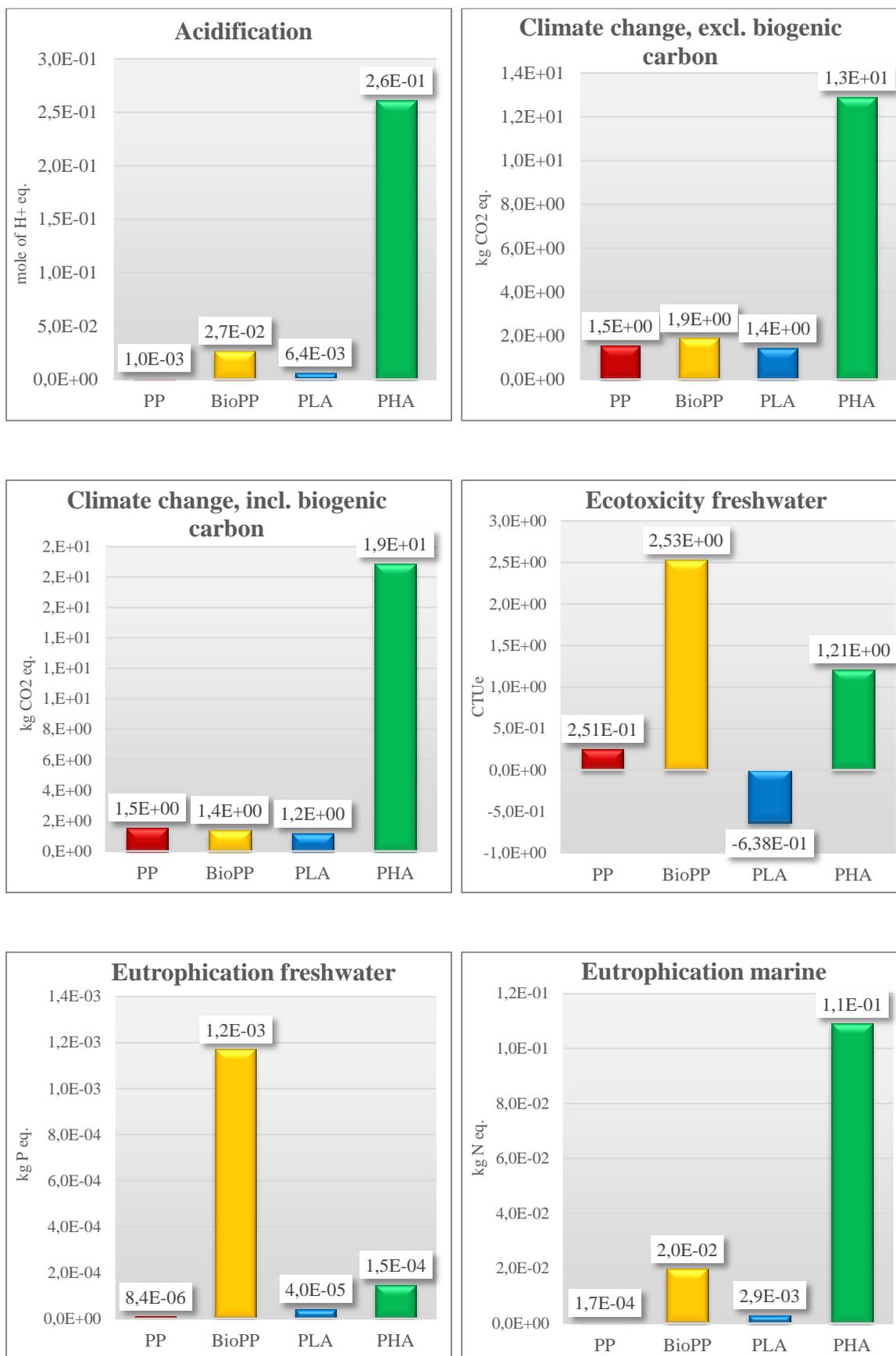


Figura 53 – Categorie d’impatto ILCD/PEF recommendations v1.09. relative alle plastiche: PP, Bio-PP PLA e PHA.



Figura 54 – Categorie d'impatto ILCD/PEF recommendations v1.09. relative alle plastiche: PP, Bio-PP PLA e PHA.

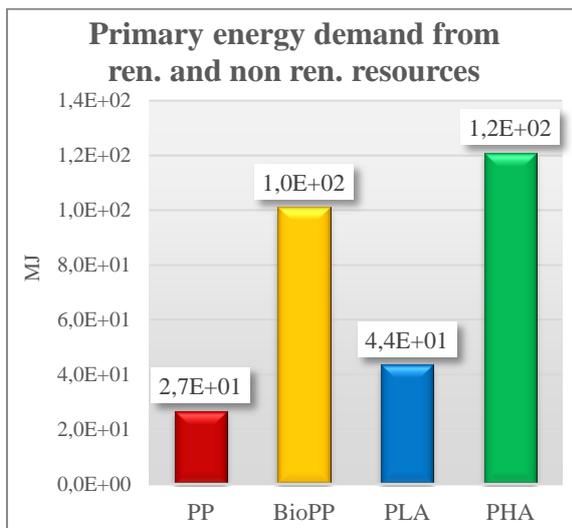
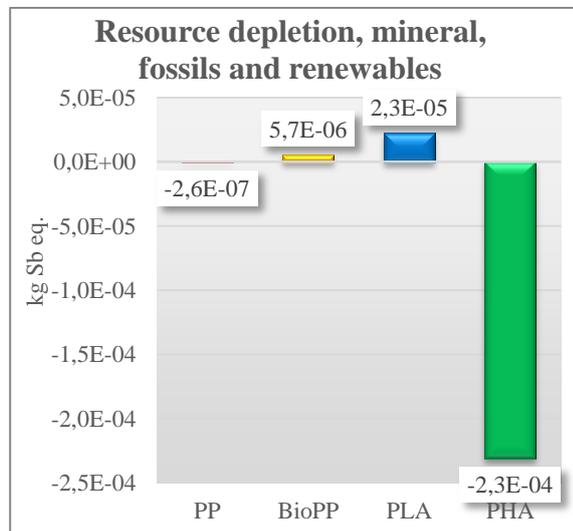
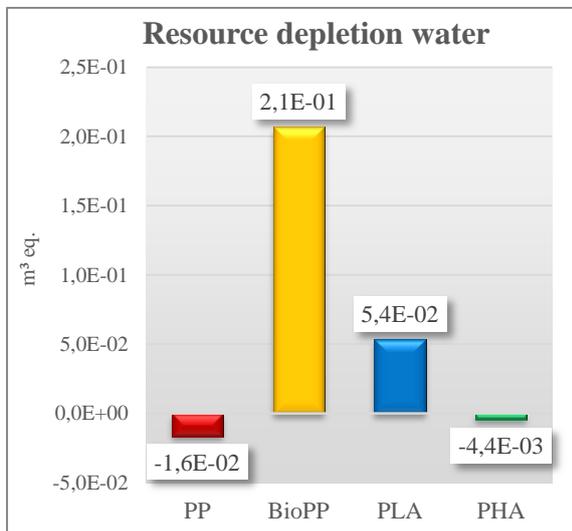
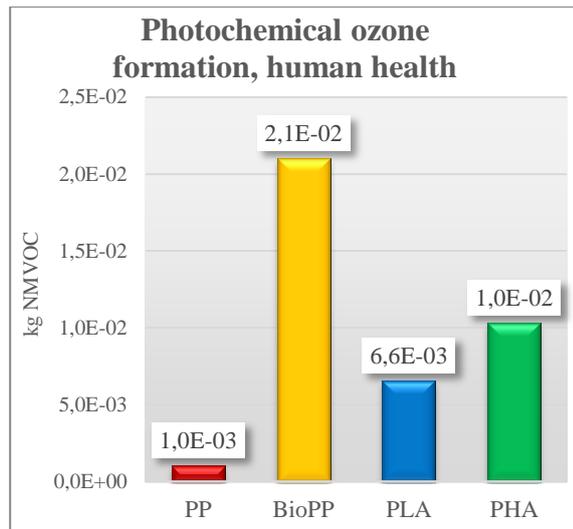
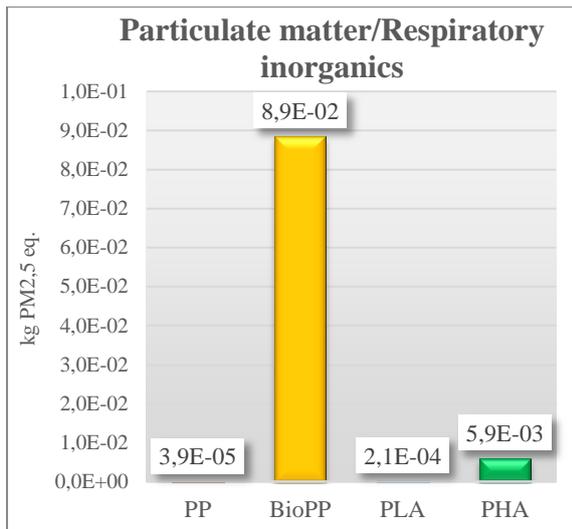


Figura 55 – Categorie d’impatto ILCD/PEF recommendations v1.09. e primary energy demand relative alle plastiche: PP, Bio-PP PLA e PHA.

Confrontando i PHA con il PP (Figura 53, 54 e 55), si può notare come le performances del processo sperimentale di produzione dei PHA da colture pure siano le peggiori per 13 categorie su 17, mentre risultano le migliori in 4 su 17, gli impatti risultano essere di almeno un ordine di grandezza superiori rispetto alle altre plastiche in 6 categorie d'impatto.

Confrontando il PHA con il PLA si nota come le performances del processo siano le peggiori per in 12 categorie su 17, mentre risultano le migliori in 5 su 17.

Confrontando il PHA con il Bio-PP si vede come le performances del siano le peggiori per in 9 categorie su 17, mentre risultano le migliori in 8 su 17.

Per le categorie d'impatto ecotossicità in acque dolci, eutrofizzazione di acque dolci, tossicità cancerogena, particolato atmosferico e formazione di ozono fotochimico, benché le performances siano migliori rispetto a quelle del Bio-PP, sono peggiori rispetto a quelle del PLA e del PP. Per le categorie uso del suolo e consumo idrico le performances sono migliori rispetto a quelle delle altre due bioplastiche (Bio-PP e PLA), ma peggiori rispetto al PP.

Per il Bio-PP le prestazioni negative nelle categorie ecotossicità in acque dolci e tossicità umana cancerogena sono dovute alle emissioni in acqua di metalli pesanti, come il cromo, nella fase di produzione.

Per la categoria uso del suolo gli impatti del PLA e Bio-PP sono presumibilmente dovuti alla trasformazione e occupazione del suolo nella fase agricola. Per il PP, nelle categorie radiazioni ionizzanti, riduzione dello strato di ozono, consumo idrico e consumo di risorse minerali, fossili e rinnovabili, nella fase di fine vita si ottengono crediti superiori agli impatti causati dalla fase di produzione, grazie all'energia recuperata dalla combustione dei manufatti in plastica e dalla conseguente evitata produzione di elettricità attraverso il mix nazionale.

Gli impatti conteggiati nelle categorie acidificazione, cambiamento climatico, radiazione ionizzante, particolato atmosferico, derivano principalmente dai processi di combustione coinvolti nella produzione di energia elettrica e termica necessarie al funzionamento dell'impianto. L'indicatore di "domanda energetica primaria" mette in evidenza il fatto che la produzione di PHA richieda un quantitativo di energia più elevato rispetto a PP, Bio-PP e PLA. Di conseguenza, anche gli impatti nelle categorie sopra menzionate sono quantitativamente superiori.

L'analisi del ciclo di vita, tuttavia, non è ancora in grado di includere nella valutazione un aspetto molto importante relativo ai PHA e ad altre bioplastiche, ovvero la loro biodegradabilità.

4. DISCUSSIONE

Questo studio di tesi si prefiggeva l'obiettivo di effettuare l'analisi del ciclo di vita della produzione di PHA da una coltura pura di *Pseudomonas putida* applicando il processo messo a punto dal laboratorio del Dipartimento di Ingegneria civile, chimica, ambientale e dei materiali (DICAM) dell'Università di Bologna all'interno del progetto VALSOVIT. Il processo produttivo non prevede uno specifico metodo di estrazione del polimero e quindi si è deciso di testare quattro metodi diversi: due già applicati a livello industriale (DCE e SDS) e due estremamente innovativi e non ancora applicati su scale commerciali (DMC e NH₄-laurato). La discussione che segue prende in considerazione diversi aspetti. Il primo è la comparazione fra i risultati ottenuti in questo studio applicando i quattro metodi di estrazione. Poi si è valutata la performance di questo processo con quelle di altri lavori analoghi riguardanti la produzione di PHA. Successivamente si è comparata la performance ambientale ottenuta con questo processo con quelle di altre plastiche e bioplastiche. Infine si sono analizzate possibili modifiche al processo per tentare di ridurre gli impatti ambientali ad esso associato.

Dall'esito dei risultati ottenuti per i quattro scenari DCE, il DMC, l'SDS e NH₄-laurato, si è notato come l'andamento dei risultati sia simile per le varie categorie d'impatto in funzione della tipologia delle estrazioni utilizzate.

Lo scenario che impatta maggiormente è quello che utilizza l'estrazione con il DCE, risultando anche di un ordine di grandezza superiore agli altri per le categorie: cambiamento climatico, ecotossicità d'acqua dolce, eutrofizzazione d'acqua dolce, tossicità umana con effetto cancerogeno e assottigliamento dello strato d'ozono.

Lo scenario NH₄-laurato mostra impatti inferiori nella quasi totalità delle categorie. Lo scenario DMC risulta migliore rispetto allo scenario SDS in 10 categorie di impatto su 17. I metodi di estrazione a parte per il DCE, non sembrano avere grande influenza sugli impatti totali, rispetto alle altre fasi del processo.

Rostkowski e coautori (2012), affermano in generale che la fase di estrazione dei PHA è la fase del processo che contribuisce maggiormente agli impatti indipendentemente dalla strategia estraente adottata. Possiamo dire che anche in questo studio gli impatti maggiori si hanno quando si utilizza un solvente per l'estrazione. Per quanto riguarda le altre tipologie di estrazione analizzate non abbiamo rilevato un'elevata influenza di questa fase sugli impatti totali; ciò può essere dovuto a diversi fattori tra cui una sottostima degli

impatti in questo studio, di una sovrastima degli impatti dello studio di Rostkowski e coautori o una combinazione di questi due casi.

Quello che influisce maggiormente è invece la resa estrattiva dei diversi metodi, che agisce da moltiplicatore degli impatti per le fasi a monte, ovvero produzione dei VFA e produzione della biomassa arricchita in PHA.

I risultati di letteratura per la categoria GWP hanno valori nell'ordine di grandezza di alcuni chili di CO_{2-eq} per kg di PHA (da -4 a 6,9 kg CO_{2-eq}/kg PHA), mentre nel presente studio per il processo che utilizza l'estrazione con NH₄-laurato si ottengono 13 kg CO_{2-eq}/kg PHA.

Per la domanda energetica in letteratura il range dei valori è compreso fra 2 e 184 MJ/kg PHA, mentre nel presente studio si ottengono 121 MJ/kg PHA per il processo che utilizza l'estrazione con NH₄-laurato. La letteratura analizzata tuttavia varia notevolmente per quanto riguarda la metodologia di calcolo degli impatti, confini del sistema cioè le fasi del ciclo produttivo considerato e vari altri aspetti importanti per un'analisi LCA come ad esempio metodi di allocazione degli impatti.

Analizzando solo i quattro metodi estrattivi vediamo abbastanza chiaramente che le estrazioni "green" (DMC e NH₄-laurato) creano un minor impatti rispetto agli altri. Si nota come il DCE è sempre impattante rispetto agli altri e che NH₄-laurato risulta impattare molto meno rispetto all'estraente alogenato.

Confrontando i dati ottenuti da questo studio si notano come le performance ambientali del processo di produzione di PHA da colture pure, mostri risultati generalmente peggiori rispetto al polipropilene e risultati più confrontabili con le altre plastiche bio-based. Se per alcune categorie d'impatti i risultati sono peggiori anche di un ordine di grandezza, per altre categorie d'impatto si hanno risultati migliori e in alcuni casi si sono ottenuti impatti evitati.

È da dire inoltre che i processi di produzione di PP, Bio-PP e PLA presenti all'interno del dataset contenuto nel database GaBi Professional, sono processi già efficienti e testati su scala industriale; invece il processo di produzione dei PHA analizzato è un processo sperimentale ed eseguito solo ad una scala di laboratorio.

Nel presente studio sia per non perdere informazione, sia per non introdurre 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 quale sia l'alternativa migliore in assoluto.

Per diminuire gli impatti del processo analizzato è necessario migliorare le performances di tutto il sistema ma, nello specifico, la fase che più necessita di miglioramenti è la produzione dei VFA. Questa fase come d'altronde tutto il processo è molto legato ai consumi energetici, sia termici sia elettrici.

In Tabella 16 sono mostrati i consumi energetici del sistema relativamente alle varie fasi esaminate ed ai processi che le caratterizzano.

Tabella 16 - Consumi energetici dei processi di produzione dei PHA; i valori sono riferiti ad un flusso in input di 6700 kg di vinaccia.

Processo	Unità di misura	Energia elettrica	Energia termica	Consumo relativo Energia elettrica	Consumo relativo Energia termica
Anaerobic Digester	MJ	97	259	12%	2,2%
Filter press	MJ	115	-	15%	-
Evaporator	MJ	11	11314	1%	95%
VFA production	MJ	223	11573	28%	97%
Aerobic digester	MJ	490	22	63%	0,2%
PHA-enriched biomass production	MJ	490	22	63%	0,2%
Estrazione con NH4-laurate					
PUMP for transfer	MJ	7	-	0,9%	
Mixing reactor	MJ	5	288	0,6%	2,4%
Centrifuge 1	MJ	10	-	1,2%	-
NH4-laurate recovery	MJ	0,1	-	0,02%	-
Centrifuge 2	MJ	8	-	1%	-
PHA washing	MJ	40	-	5%	-
Ethanol recovery	MJ	-	88	-	0,7%
PHA extraction	MJ	69	376	9%	3,1%
TOTAL	MJ	782	11971	100%	100,%

Come si può notare la fase più energivora del sistema dal punto di vista termico è la fase di produzione dei VFA. Questo consumo così elevato è legato alle dimensioni del fermentatore anaerobico (volume 2500 m³) ed alla conseguente necessità di evaporare un notevole volume di acqua. Si rende necessario un volume di queste dimensioni per

assicurare una produzione di VFA sufficiente ad alimentare poi la successiva coltivazione batterica, che produca un quantitativo significativo di PHA.

La fase più energivora del sistema dal punto di vista elettrico risulta essere invece la produzione della biomassa arricchita in PHA. Questo consumo è dovuto alla necessità di rimescolamento per assicurare l'ossigenazione del fermentatore aerobico.

Efficientare questi processi permetterebbe un miglioramento delle prestazioni ambientali di tutto il sistema.

Come già rilevato da Khoo e Tan (2010), anche nel nostro studio i processi di fine vita non permettono di ottenere crediti tali da compensare i processi di produzione del bene, anzi per alcune categorie di impatto sembrano influenzare negativamente i risultati. Per questo motivo, andrebbero valutate strategie alternative di trattamento dei rifiuti e dei sottoprodotti del processo, come ad esempio i fanghi provenienti dal fermentatore acidogenico; ad esempi, i fanghi potrebbero essere trattati con un processo di pirolisi così da ottenere tre sottoprodotti: bio-char, bio-olio e syngas, tutti potenzialmente utilizzabili come combustibile per la produzione di energia elettrica e termica; un'alternativa per il bio-char inoltre può essere l'utilizzo in agricoltura come ammendante.

Questo permetterebbe di ottenere crediti così da coprire, almeno in parte, l'elevato fabbisogno energetico dell'impianto.

Come suggerito da Kim e Dale (2008), l'utilizzo di fonti energetiche rinnovabili porterebbe quasi certamente ad una diminuzione netta degli impatti ambientali.

Inoltre l'introduzione di un sistema di recupero delle emissioni di CO₂ dalla fase di produzione della biomassa arricchita in PHA potrebbe portare ad una notevole diminuzione degli impatti, poiché influirebbe sia sulla riduzione delle emissioni sia sui crediti per lo stoccaggio di CO₂.

Effettuare un pretrattamento iniziale delle vinacce potrebbe aumentare le rese di produzione dei VFA, aumentandone la biodisponibilità per la comunità microbica acidogenica. I pretrattamenti possibili sono: trattamento termo-chimico seguito da un eventuale pulping enzimatico, cioè l'utilizzo di un mixer in cui la biomassa viene degradata da enzimi specifici.

L'utilizzo simultaneo di questi due pretrattamenti alle vinacce di partenza, prima della fermentazione acidogenica, permetterebbe di avere una resa dalle due alle quattro volte maggiore.

5. CONCLUSIONI

L'obiettivo dell'analisi effettuata in questo lavoro di tesi è stato quello di valutare la sostenibilità del processo di produzione di PHA, partendo dagli scarti prodotti dalla filiera vitivinicola, nello specifico le vinacce, utilizzando la metodologia LCA.

Le vinacce sono economicamente convenienti, per essere utilizzate nella produzione ed il recupero di acidi grassi volatili (VFA) tramite digestione anaerobica acidogenica.

I VFA a loro volta sono utilizzati per alimentare una coltura pura di *Pseudomonas putida* in grado di accumulare granuli di PHA intracellulari come riserva di carbonio ed energia.

I PHA sono considerati tra i biopolimeri più promettenti per le bioplastiche, in un'ottica di riduzione della dipendenza dai combustibili fossili e dell'impatto ambientale.

Il processo di produzione dei PHA analizzato in questo studio è stato testato a scala di laboratorio dal Dipartimento di Ingegneria civile, chimica, ambientale e dei materiali (DICAM) dell'Università di Bologna all'interno del progetto VALSOVIT.

La modellazione di tutti gli scenari e la successiva analisi degli impatti si basa sullo scaling-up industriale del processo di laboratorio; questo è basato su calcoli ingegneristici e quindi può essere considerato attendibile, anche se si tratta comunque di una modellazione condotta facendo ipotesi, assunzioni e non basata su dati primari provenienti da un impianto industriale operante. È quindi evidente che l'informazione che l'analisi LCA fornisce, pur essendo attendibile, deve essere presa con la giusta cautela.

Sulla base dei risultati ottenuti, i principali impatti riscontrati derivano dalla fase di produzione dei VFA e a seconda dello scenario analizzato, dalla fase di estrazione e dalla produzione della biomassa arricchita in PHA. I processi di produzione di energia termica ed elettrica risultano i più impattanti, le fasi più energivore del ciclo produttivo sono la fase di produzione dei VFA e la fase di produzione della biomassa arricchita in PHA.

Le differenti estrazioni mostrano un'influenza sia dovuta alle differenze nei processi propri di ciascun metodo, sia dovuta alla diversa resa estrattiva di ciascun metodo.

Purtroppo i processi legati ai crediti del fine vita non compensano i processi di produzione del bene.

Valutando solo i metodi estrattivi, si nota chiaramente come l' NH_4 -laurato risulta impattare meno rispetto agli altri metodi. L'estrazione con questo tensioattivo dovrebbe essere testato anche su colture miste per valutare l'attendibilità dell'analisi effettuata su colture pure.

Analizzando i risultati ottenuti da questo studio, risulta che per quasi tutte le categorie valutate il PHA mostra impatti superiori rispetto al polipropilene, mentre nel confronto Bio-PP e PLA si hanno risultati maggiormente comparabili e in alcuni casi migliori di entrambi.

Questi materiali sono di grande interesse e promettenti anche in considerazione degli ampi margini di miglioramento ancora possibili nel processo produttivo.

L'analisi effettuata ci ha permesso di evidenziare alcune criticità ambientali dell'impianto proposto e conseguentemente indicare possibili vie di miglioramento.

Un possibile proseguimento del progetto VALSOVIT nell'ambito del quale è stato svolto questo studio, potrebbe dare seguito alla costruzione di un impianto ad una scala industriale ciò permetterebbe di effettuare un'analisi LCA su questa scala utilizzando dati primari.

6. BIBLIOGRAFIA

- Albuquerque, M., Concas, S., Bengtsson, S. & Reis, M., 2010. Mixed culture polyhydroxyalkanoates production from sugar molasses: The use of a 2-stage CSTR system for culture selection. *Bioresource Technology*, 101(18), pp. 7112–7122.
- Aldor, I. S. & Keasling, J. D., 2003. Process design for microbial plastic factories: metabolic engineering of Polyhydroxyalkanoates. *Current opinion in Biotechnology*, Volume 14, pp. 475–483.
- Asrar, J. & Gruys, K. J., 2001. Biodegradable Polymer (Biopol). *Wiley-VCH*, Volume 3a, pp. 53–90.
- Boustead, I. & Hancock, G. F., 1979. *Handbook of Industrial Energy Analysis*. New York: Ellis Horwood Ltd, Publisher.
- Centro Ricerche e Produzioni Vegetali (C.R.P.V.), 2004. *Viticultura ed enologia biologica*: Edagricole - New Business Media.
- Chanprateep, S., 2010. Current trends in biodegradable polyhydroxyalkanoates. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 110(6), pp. 621–632.
- Chen, G.-Q., 2009. A microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio- and materials industry. *The Royal Society of Chemistry*, Volume 38, p. 2434–2446.
- Chen, G.-Q., 2010. Industrial Production of PHA. *Microbiology Monographs - Springer*, Volume 14.
- Chen, G. G.-Q., 2010. Plastics Completely Synthesized by Bacteria: Polyhydroxyalkanoates. *Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications, Microbiology Monographs*, Volume 14, pp. 17–37.
- Chinnici, F., Natali, N., Antonelli, A. & Riponi, C., 2001. Influenza del ceppo di lievito sulle caratteristiche aromatiche della grappa da vinacce di cv.Trebbiano. *Industrie delle bevande*, Volume 30, pp. 475–479.
- Choi, J. I. & Lee, S. Y., 1999. Efficient and economical recovery of poly(3-hydroxybutyrate) from recombinant *Escherichia coli*. *Biotechnology Bioengineering*, Volume 69, pp. 546–553.
- Choi, J. & Lee, S. Y., 1997. Process analysis and economic evaluation for Poly(3-hydroxybutyrate) production by fermentation. *Bioprocess Engineering*, Volume 17, pp. 335–342.
- Choi, J. & Lee, S. Y., 1999. Factors affecting the economics of poly-hydroxyalkanoate production by bacterial fermentation, Volume 51.

- COREPLA, 2016. *Relazione sulla gestione*.
- D. Lgs.152 parte IV, 3 aprile 2006. *gestione dei rifiuti*.
- Daly, H. E., 1996. *Beyond Growth. The Economics of Sustainable Development*. Boston.
- De Rosa, T. & Castagner, R., 1994. *Tecnologia delle grappe e dei distillati d'uva*. Il Sole 24 Ore Edagricole.
- Direttiva 86/278/CEE, 1986. *protezione dell'ambiente, in particolare del suolo, nell'utilizzazione dei fanghi di depurazione in agricoltura*.
- Doy, Y., 1990. “*Microbial polyesters*”. New York.
- Essel, R. & Carus, M., 2012. Meta-analysis of 30 LCAs – bio-based plastics convince with high climate protection potential and low use of fossil resources. *Bioplastic Magazine*, 7(46).
- Fidalgo, R. et al., 2014. Bio-oil upgrading strategies to improve PHA production from selected aerobic mixed cultures. *New Biotechnology*, 31(4), pp. 297–307.
- Fiorese, M. L. et al., 2009. Recovery of polyhydroxybutyrate (PHB) from *Cupriavidus necator* biomass by solvent extraction with 1,2-propylene carbonate. *Engineering in Life Sciences*, Volume 9, pp. 454–465.
- Frischknecht, R., Steiner, R. & Jungbluth, N., 2008. The Ecological Scarcity Method – EcoFactors 2006. A method for impact assessment in LCA.2006. A method for impact assessment in LCA.. *Federal Office for the Environment (FOEN)*, pp. 1–188.
- Greco, S. L., Wilson, A. M., Spengler, J. D. & Levy, J. I., 2007. Spatial patterns of mobile source particulate matter emissions-to-exposure relationships across the United States. *Atmospheric Environment*, Volume 41, pp. 1011–1025.
- Guinée, J., Huppes, G. & Heijungs, R., 2001. Developing an LCA guide for decision support. *Emerald Group Publishing Limited*, 12(3), pp. 301–311.
- Hahn, S. K. et al., 1993. The recovery of poly(3-hydroxybutyrate) by using dispersions of sodium hypochlorite solution and chloroform. *Biotechnology Techniques*, Volume 7, pp. 209–212.
- Hoekstra, A. Y. & Chapagain, A. K., 2017. Water footprints of nations: Water use by people as a function of their consumption pattern. *Water Resources Management*, 21(1), p. 35–48.
- Humbert, S., 2009. *Geographically Differentiated Life-cycle Impact Assessment of Human Health*, Berkley: University of California..
- ISO 14040, 2006. *Environmental management - Life cycle assessment - Principles and frame work*.

ISO 14044, 2006. *Environmental management - Life Cycle Assessment - Requirements And Guidelines*.

Jacquel, N., Lo, C. W., Wei, Y. H. & Wang, S., 2008. Isolation and purification of bacterial poly(3-hydroxyalkanoates).. *Biochemical Engineering Journal*, Volume 39, pp. 15–27.

Jacquel, N. et al., 2007. Solubility of Polyhydroxyalkanoates by Experiment and Thermodynamic Correlations. *AIChE journal*, 53(10), pp. 2704–2714.

Jamshidian, M. et al., 2010. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, Volume 9, pp 552–571.

Jendrossek, D., 1998. Microbial degradation of polyesters: a review on extracellular poly(hydroxyalkanoic acid) depolymerases. *Polymer Degradation and Stability*, 59, pp 317–325.

Joint Research Centre, 2014-2017. *European Platform on Life Cycle Assessment*.

Jolliet, O. et al., 2004. The LCIA midpoint-damage framework of the UNEP/SETAC Life Cycle Initiative. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 9(6), pp. 394–404.

Khan, A. M., 1995. Sustainable Development: The Key Concepts, Issues, and Implications. In: *Sustainable Development*, pp. 63–69.

Khoo, H. H., Tan, R. B. H. & Chng, K. W. L., 2010. Environmental impacts of conventional plastic and bio-based carrier bags. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 15(3), pp. 284–293.

Koller, M., Niebelschütz, H. & Braunegg, G., 2013. Strategies for recovery and purification of poly[(R)-3-hydroxyalkanoates] (PHA) biopolyesters from surrounding biomass. *Engineering in Life Sciences*, Volume 13, p. 549–562.

Koller, M. et al., 2010. Modern Biotechnological Polymer Synthesis: A Review. *Food Technology and Biotechnology*, 48(3), pp. 255–269.

Koller, M. et al., 2012. Whey Lactose as a Raw Material for Microbial Production of Biodegradable Polyesters.

Lee, J., Lee, S. Y., Park, S. & Middelberg, A. P., 1999. Control of fed-batch fermentations. *Biotechnology Advances*, Volume 17, pp. 29–48.

Lee, S. Y., 1995. Bacterial Polyhydroxyalkanoates.. *Biotechnology and Bioengineering*, Volume 49, pp. 1–14.

- Lee, S. Y., Choi, J. I. & Song, J. Y., 1999. Removal of Endotoxin during Purification of Poly(3-Hydroxybutyrate) from Gram-Negative Bacteria. *Applied and environmental microbiology*, 65(6).
- Liu, C., Wang, H., Xing, W. & Wei, L., 2013. Composition diversity and nutrition conditions for accumulation of polyhydroxyalkanoate (PHA) in a bacterial community from activated sludge. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 97(21), pp. 9377–9387.
- Martinez, G. A. et al., 2015. Production of polyhydroxyalkanoates from dephenolised and andfermented olive mill wastewaters by employing a pure culture of *Cupriavidus necator*. *Biochemical Engineering Journal*, Volume 97, pp. 92–100.
- Martinez, G. A. et al., 2016. Towards multi-purpose biorefinery platforms for the valorisation of red grape pomace: production of polyphenols, volatile fatty acids, polyhydroxyalkanoates and biogas.. *Green Chemistry*, Volume 18, pp. 261–270.
- Moita, R. & Lemos, P., 2012. Biopolymers production from mixed cultures and pyrolysis by-products. *Journal of Biotechnology*, 157(20), pp. 578–583.
- Narodoslawsky, M., Shazad, K., Kollmann, R. & Schnitzer, H., 2015. LCA of PHA Production – Identifying the Ecological Potential of Bio-plastic. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 2(29), pp. 299–305.
- Oeding, V. & Schlegel, H. G., 1973. Beta-ketothiolase from *Hydrogenomonas eutropha* H16 and its significance in the regulation of poly-beta-hydroxybutyrate metabolism, 1(134).
- Posen, D., Jaramillo, P. & Griffin, W. M., 2016. Uncertainty in the Life Cycle Greenhouse Gas Emissions from U.S. *Environmental Science & Technology*, Volume 50, pp. 2846–2858.
- Reddy, C. S. K., Ghai, R., Rashmi & Kalia, V. C., 2003. Polyhydroxyalkanoates: an overview. *Bioresource Technology*, pp. 137–146.
- Ribéreau-Gayon, P., Dubourdieu, D., Donèche, B. & Lonvaud, A., 2007. *Trattato di enologia. 1: Microbiologia del vino e vinificazioni*. Edagricole.
- Riesenberg, D. & Guthke, R., 1999. High-cell-density cultivation of Microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology* Volume 51, pp. 422–430.
- Righi, S. et al., 2017. A life cycle assessment of poly-hydroxybutyrate extraction from microbial biomass using dimethyl carbonate. *Journal of Cleaner Production*, Volume 168, pp. 692–707.
- Sakamoto, Y., 2012. Life cycle assessment of biodegradable plastics. *Journal of Shanghai Jiaotong University (Science)*, Volume 17, pp. 327–329.

- Salehizadeh, H. & Van Loosdrecht, M., 2004. Production of polyhydroxyalkanoates by mixed culture: recent trends and biotechnological importance. *Biotechnology Advances*, 22(3), pp. 261–279.
- Samorì, C. et al., 2015. Extraction of polyhydroxyalkanoates from mixed microbial cultures: Impact on polymer quality and recovery. *Bioresource Technology*, Volume 189, pp. 195–202.
- Samorì, C. et al., 2015. Dimethyl carbonate and switchable anionic surfactants: two effective tools for the extraction of polyhydroxyalkanoates from microbial biomass. *Green Chemistry*, 17, pp. 1047–1056.
- Senior, P. J., Wright, L. F. & Alderson, B., 1982. Extraction process. U.S. Patent 4324907.
- Solaiman, D. K. Y., Ashby, R. D., Hotchkiss, J. A. T. A. & Foglia, T. A., 2006. Biosynthesis of Medium-chain-length Poly(hydroxyalkanoates) from Soy Molasses. *Biotechnology Letters*, 28(3), pp. 157–162.
- Srubar III, W. V. et al., 2012. Characterizing the effects of ambient aging on the mechanical and physical properties of two commercially available bacterial thermoplastics. Volume 93.
- Sudesh, . K., Abe, H. & Doi, Y., 2000. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalcanoates. *Progress in Polymer Science*, Volume 25, pp. 1503–1555.
- Sun, Z., Ramsay, J. A., Guay, M. & Ramsay, B. A., 2006. Automated feeding strategies for high-cell-density fed-batch cultivation of *Pseudomonas putida* KT2440. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 71, pp. 423–431.
- Thakor, N., Lütke-Eversloh, T. & Steinbüchel, A., 2005. Application of the BPEC pathway for large-scale biotechnological production of poly(3-mercaptopropionate) by recombinant *Escherichia coli*, including a novel in situ isolation method.. *Applied and environmental microbiology*, 71, pp. 835–841.
- Valera, M., 2001. Poli-idrossialcanoati polimeri biodegradabili del futuro?. *Chimica & Industria*, pp. 1–7.
- Verlinden, R. et al., 2007. Bacterial synthesis of biodegradable polyhydroxyalkanoates. *Journal of Applied Microbiology*, Volume 102, pp. 437–449.
- Vlyssides, A., Barampouti, E. & Mai, S., 2005. Water characteristics from Greek wineries and distilleries. *Water science and technology*. pp. 53–60.
- Wright, L. A., Kemp, S. & Williams, I., 2014. Carbon footprinting’: towards a universally accepted definition. *Carbon Management*, 2(1), pp. 61–72.

Yates, M. R. & Barlow, C. Y., 2013. Life cycle assessments of biodegradable, commercial biopolymers. *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 78, pp. 54–66.

7. SITOGRAFIA

www.barbaraganz.blog.ilsole24ore.com

www.biomer.de

www.biopolypropylene.com

www.bio-based.eu/market

www.european-bioplastics.org/market

www.gabi-software.com

www.metabolix.com

www.plasticseurope.org

www.treccani.it

www.ubidictionary.com

ALLEGATO

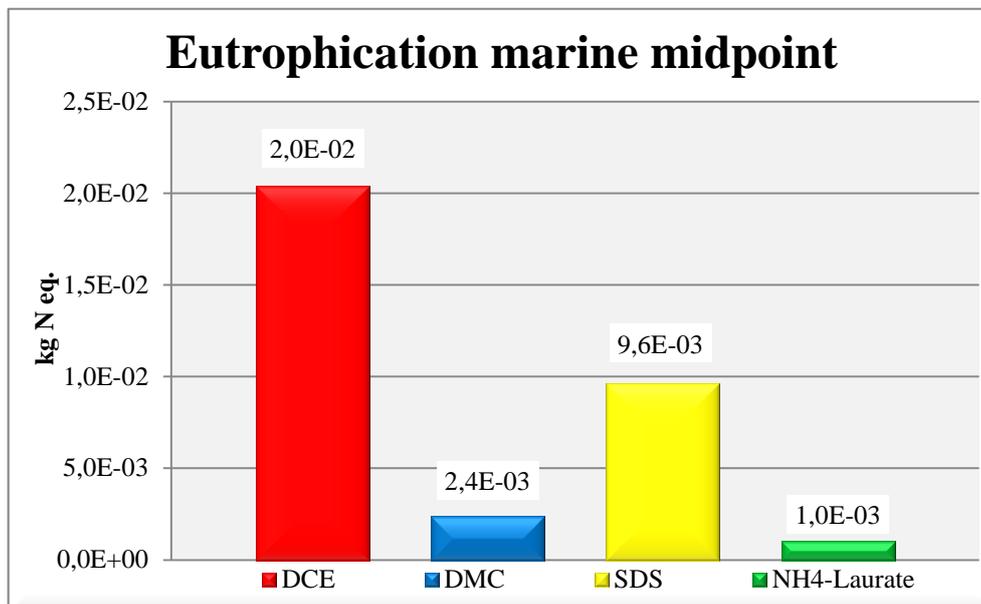


Figura 56 - Eutrofizzazione marina.

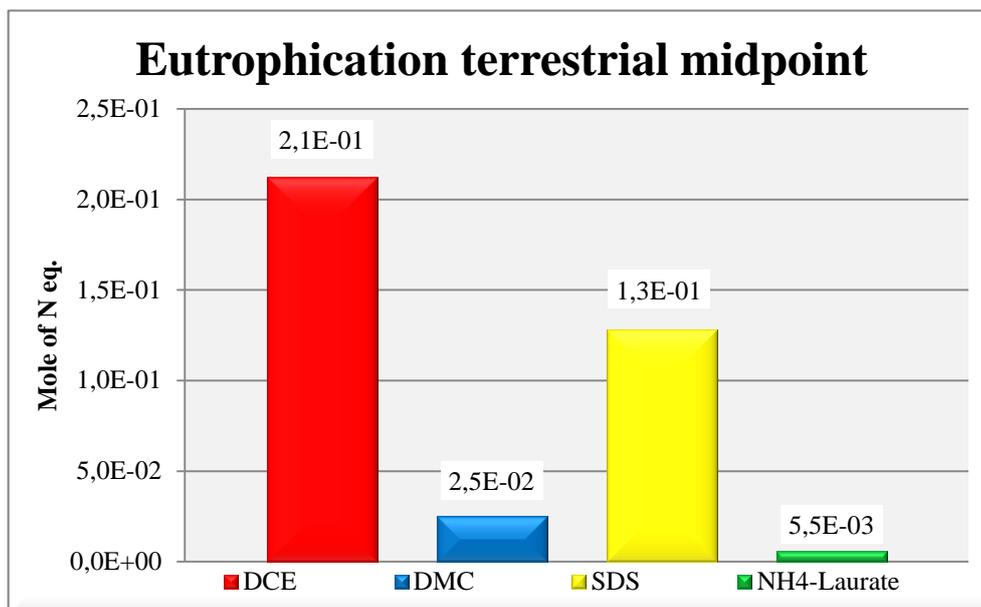


Figura 57 – Eutrofizzazione terrestre.

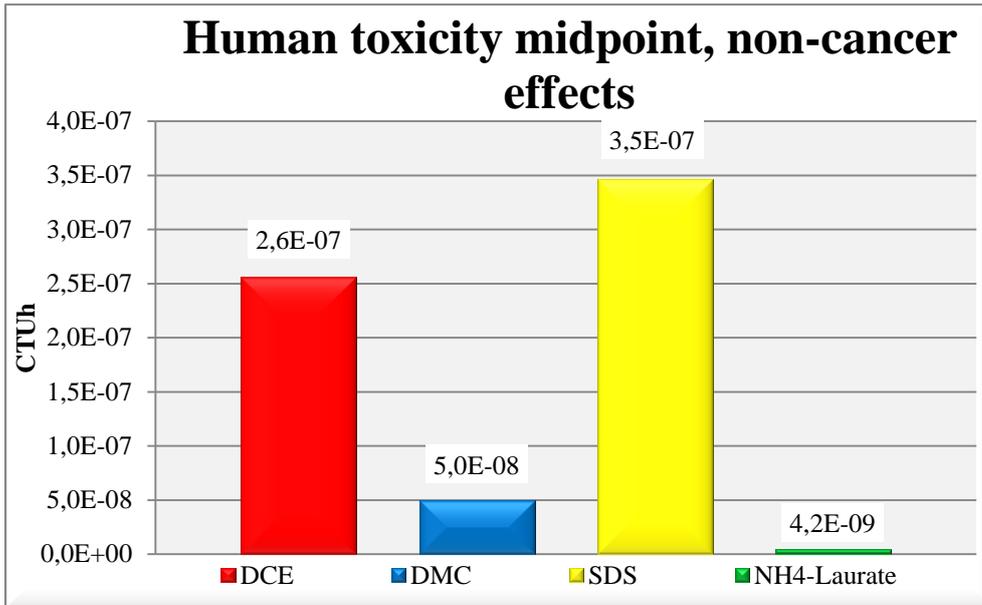


Figura 58 - Tossicità sull'uomo con effetti non cancerogeni.

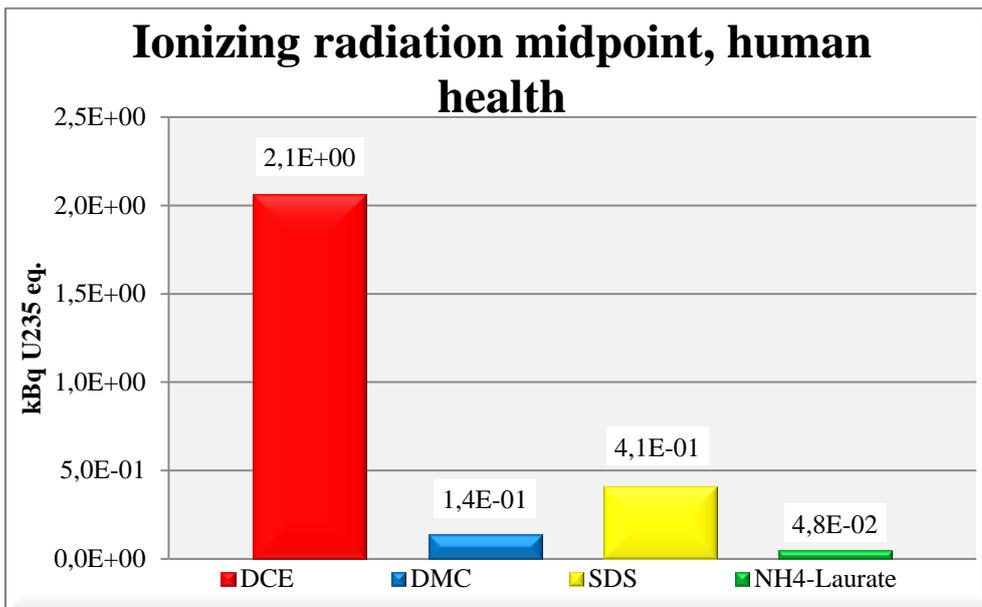


Figura 59 - Radiazione ionizzante.

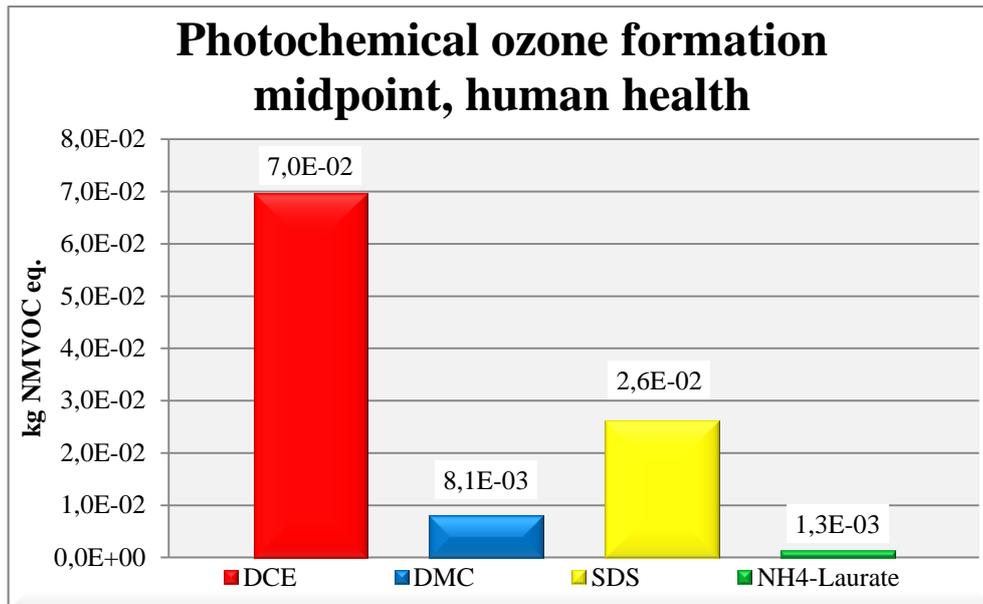


Figura 60 - Formazione dell'ozono fotochimico.