

ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE FISICHE E NATURALI

Corso di laurea specialistica in: SCIENZE PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO

**LCA COMPARATIVA DI DIFFERENTI PROCESSI DI SINTESI DEL
BIODIESEL**

Tesi di laurea in:
Fondamenti di valutazione di impatto ambientale

Relatore

Dott.ssa Serena Righi

Presentata da

Salvatore Buscema

Correlatori

Prof. Daniele Fabbri

Prof. Carlo Stramigioli

III sessione

Anno accademico 2008-2009

A Nino e Clara

Indice

INTRODUZIONE	5
SCOPO DELLA TESI ED ARTICOLAZIONE DEL LAVORO	6
CAPITOLO 1	
1.1 L'IDENTITÀ DEI BIOCARBURANTI	8
1.2 LA PRODUZIONE E LE POLITICHE DEI BIOCARBURANTI	12
1.3 LE POLITICHE DELL'UNIONE EUROPEA	13
1.4 GLI OLI VEGETALI	14
1.4.1 Introduzione	14
1.4.2 Composizione dell'olio vegetale	15
1.4.3 Ciclo d'estrazione dell'olio	18
1.4.4 Processi di raffinazione dell'olio grezzo	23
1.4.5 Bilancio di massa del processo di estrazione	25
1.5 IL BIODIESEL	
1.5.1 Introduzione	27
1.5.2 La transesterificazione	28
1.5.3 Metodi di produzione del metil estere	30
1.5.4 Fasi di produzione del metil estere mediante catalisi basica	31
CAPITOLO 2	
2.1 CARBONATI ALCHILICI SOLVENTI DELLA NUOVA GENERAZIONE	37
2.2 CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE	38
2.2.1 Tensione di vapore e velocità di evaporazione	39
2.2.2 Infiammabilità	39
2.2.3 Miscibilità con acqua	39
2.2.4 Stabilità termica e idrolitica	39
2.3 SICUREZZA ED IMPATTO AMBIENTALE	40
2.4 PRESTAZIONE ED APPLICAZIONE	42
2.5 CONCLUSIONI	44
CAPITOLO 3	
3.1 LA METODOLOGIA "LCA"	45
3.1.1 Generalità	45
3.2 ASPETTI POLITICI E NORMATIVI: QUADRO DI RIFERIMENTO EUROPEO.	46
3.3 STANDARD AMBIENTALI SERIE ISO 14000	48
3.4 TIPOLOGIE DI LCA	49
3.4.1 Simplified o Streamlined LCA-LCA semplificata	51
3.4.2 Screening LCA – LCA di selezione	51
3.4.3 Detailed LCA-LCA dettagliata	51
3.5 METODOLOGIA	52
3.5.1 Definizione dell'obiettivo e campo di applicazione	53
3.5.2 Analisi d'inventario (life Cycle Inventory LCI)	54

3.5.3	Valutazione degli impatti (Life Cycle Impact Assessment – LCIA)	56
3.5.4	Interpretazione dei risultati (Life Cycle Interpretation)	57
3.6	MODELLI E STRUMENTI SOFTWARE	58
3.7	BANCHE DATI PER LCA	58
3.8	SOFTWARE PER LCA	61
CAPITOLO 4		
4.1	CASO STUDIO: BIOD DMC	67
4.1.1	Funzioni di sistema in esame ed unità funzionale	67
4.1.2	Confini del sistema	68
4.1.3	Categorie e requisiti di qualità dei dati	69
4.2	ANALISI D'INVENTARIO:LCI	69
4.2.1	Integrazione dei dati nel database di Gabi 4	70
4.3	BANCA DATI DMC	70
4.3.1	Tecnologia di produzione	71
4.3.2	Produzione del DMC tramite carbonilazione ossidativa del metanolo....	71
4.3.3	Caratterizzazione del sistema	73
4.3.4	Materie prime utilizzate	73
4.4	VALUTAZIONE DELL'IMPATTO AMBIENTALE DEL CICLO DI VITA DI 1 KG DI DMC	76
4.4.1	Interpretazione del ciclo di vita e identificazione dei parametri significativi	77
4.4.2	Confronto con lo stato dell'arte	81
4.5	BANCA DATI DMC-BIOD	82
4.5.1	Breve descrizione della tecnologia di produzione del DMC-BIOD	82
4.5.2	Caratterizzazione del sistema	83
4.5.3	Materie prime utilizzate	84
4.6	VALUTAZIONE DELL'IMPATTO AMBIENTALE DEL CICLO DI VITA DI 1 KG DI DMC-BIOD	85
4.6.1	Interpretazione del ciclo di vita e identificazione dei parametri significativi	86
CAPITOLO 5		
5.1	CONFRONTO TRA BIODIESEL CLASSICO E DMC BIOD	91
5.2	IMPATTI AMBIENTALI GENERATI DAI DUE DIFFERENTI PROCESSI	92
CONCLUSIONI		97
BIBLIOGRAFIA		98
SITOGRAFIA		101
SIGLE E ABBREVIAZIONI		102

INTRODUZIONE

L'esigenza di sviluppare fonti energetiche alternative è una delle più importanti priorità per i Paesi il cui approvvigionamento energetico è fortemente dipendente dai combustibili fossili. Tale necessità è riconducibile a tre motivi fondamentali:

1. le riserve mondiali di combustibili fossili sono limitate;
2. le riserve di combustibili fossili sono distribuite in modo diseguale tra i territori del mondo;
3. la combustione delle risorse fossili comporta il surriscaldamento dell'atmosfera terrestre (il cosiddetto effetto serra).

In questo contesto, l'energia da biomasse risulta una delle soluzioni più promettenti. Le biomasse rappresentano una fonte di energia polivalente, il cui impiego trova spazio nel settore della generazione elettrica, della produzione di calore e nei trasporti. Riguardo il settore dei trasporti, l'utilizzo di biocarburanti rappresenta l'unica via realisticamente praticabile nel breve-medio termine per ridurre la sua dipendenza energetica dai combustibili fossili. Si osserva che tra i biocarburanti suscita particolare interesse il biodiesel. Questo rappresenta, infatti, l'alternativa rinnovabile al combustibile diesel di origine fossile, che risulta il carburante più usato in Europa. Rispetto al diesel classico, il biodiesel presenta un profilo di combustione migliore, con minori emissioni di monossido di carbonio, particolato atmosferico e fuliggine, idrocarburi incombusti, NOx e soprattutto SOx [1,2]. L'emissione di anidride carbonica di per sé non è un problema in quanto il carbonio emesso durante la sua combustione è quello che era già presente nell'atmosfera e che la pianta ha fissato durante la sua crescita. Il biodiesel è per lo più ottenuto da materie prime rinnovabili come oli vegetali o grassi animali, ed è prodotto attraverso una reazione di transesterificazione, una reazione chimica catalizzata che coinvolge oli e alcol per dare esteri alchilici di acidi grassi (biodiesel) e 1,2,3-propantriolo (Glicerolo). La reazione coinvolge trigliceridi costituiti da tre lunghe catene di acidi grassi che reagiscono con il metanolo per dare come prodotto esteri metilici di acidi grassi (FAME) e come co-prodotto glicerolo, la cui rimozione e purificazione è di difficile attuazione [3]. La produzione di glicerina (soluzione acquosa concentrata di glicerolo) è aumentata negli anni congiuntamente all'aumento di produzione del biodiesel. Fino al 1995 c'è stato un buon bilanciamento tra la domanda e l'offerta, grazie anche alle maggiori richieste dei paesi emergenti, ma dal 1995 in poi si è verificato uno squilibrio che tende ad aumentare. Lo sviluppo dell'oleochimica con la

conseguente offerta di glicerolo ha così determinato una contrazione del prezzo del glicerolo superiore al 50%. Si può osservare come il maggiore incremento di glicerolo prodotto dipende e dipenderà dalla produzione di biodiesel. Dal momento che la competitività del biodiesel è dovuta anche al valore aggiunto derivante del suo coprodotto, l'interesse dei produttori di biodiesel è sempre più rivolto verso lo sviluppo di nuovi utilizzi e applicazioni della glicerolo che permettano di riequilibrare il rapporto tra domanda e offerta in modo da determinarne, se non un aumento, almeno una stabilizzazione del prezzo. In questo contesto, può essere utile esaminare un nuovo metodo per ottenere esteri da lipidi che direttamente forniscono co-prodotti alternativi [4]. Una possibilità in questo senso è offerta da un processo, attualmente realizzato solo in laboratorio, che prevede la reazione tra trigliceridi e dimetil carbonato DMC per produrre una miscela di FAMEs, acronimo inglese di estere metilico di un acido grasso, ed acidi grassi esterificati del glicerol carbonato (FAGCs) [5]. Tale biocarburante, chiamato DMC-BIOD, ha la caratteristica innovativa di non produrre glicerolo quale co-prodotto.

Scopo della tesi e articolazione del lavoro

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è la realizzazione di uno studio di LCA biocombustibile sul biocarburante DMC-BIOD, ottenuto reagire dalla reazione di olio di soia con dimetil carbonato, finalizzato a valutare gli impatti ambientali derivanti dalla sua produzione e confrontarli con quelli derivanti dal processo di produzione del biodiesel più comune e maggiormente utilizzato industrialmente, ovvero il processo che utilizza come solvente il metanolo.

Nella parte introduttiva del presente lavoro di tesi vengono fornite informazioni propedeutiche allo studio: il capitolo 1 espone le principali caratteristiche dei biocarburanti, il capitolo 2 illustra le caratteristiche chimico-fisiche del dimetil carbonato nonché le sue applicazioni industriali. Nel capitolo 3 viene introdotta la metodologia di Life Cycle Assessment: quest'ultima è costituita da quattro fasi (goal and scope; inventory; assessment and interpretation) che sono puntualmente ripercorse nei capitoli successivi durante lo svolgimento dello studio.

Nel capitolo 4 vengono illustrati i confini del sistema e descritta la procedura utilizzata per effettuare la fase d'inventario dello studio di LCA. Il confine del sistema scelto è quello "cradle to gate" (dalla culla al cancello di uscita dello stabilimento di

produzione) che valuta il ciclo di vita del biocombustibile a partire dall'estrazione delle materie prime, passando dalla fase di trasformazione e lavorazione delle stesse, fino al termine della fase di produzione. Il carattere sperimentale del potenziale biocombustibile ha reso impossibile il reperimento di dati affidabili e precisi all'interno dei database disponibili nei software LCA. Per superare questa mancanza di dati si è costruito un database specifico, contenente informazioni dettagliate sui consumi di materie prime, emissioni e consumi energetici. A tale difficoltà si è aggiunta anche quella della mancanza del database del processo produttivo del DMC che è stato anch'esso costruito nell'ambito del lavoro di tesi. Nei database costruiti ad hoc, ciascun dato è stato opportunamente documentato come previsto dalla norma ISO 14040:2006 per garantirne l'attendibilità (dati provenienti da rilevamenti diretti, ricavati dalla letteratura e da altri studi, provenienti da stime e valori medi). Nell'ultima parte della tesi vengono presentati i risultati dello studio di LCA, ottenuti con l'implementazione dei dati di processo nel software Gabi 4. Gli impatti ambientali relativi alla produzione del solo DMC sono stati confrontati con quelli relativi ai processi di produzione dello stesso solvente ma prodotto con tecnologie diverse. I risultati ottenuti dal confronto, riferiti a un 1 kg di prodotto, hanno mostrato un minor contributo del DMC a ogni categoria di impatto esaminata. Infine, gli impatti relativi alla produzione del potenziale biocombustibile DMC-BIOD sono stati confrontati con quelli relativi al classico processo di produzione del biodiesel, i risultati ottenuti dal confronto hanno mostrato un andamento molto simile per tutte le categorie d'impatto esaminate.

Capitolo 1

1.1 L'identità dei biocarburanti

Con il termine “biocarburanti” si fa riferimento ai carburanti allo stato liquido o gassoso ottenuti dalla biomassa, che possono essere utilizzati per l'alimentazione dei motori a combustione interna. Tradizionalmente il loro impiego è legato al settore dei trasporti, ossia per l'autotrazione in sostituzione dei combustibili fossili. Rispetto all'accezione classica, tuttavia, nel corso degli ultimi anni si è assistito ad una rapida espansione del campo di applicazione dei biocarburanti in direzione della generazione elettrica e termica e in particolare della cogenerazione.

Nella definizione attuale di biocarburanti, pertanto, si è superato il legame con il settore dei trasporti e si dà una maggiore enfasi all'eterogeneità delle applicazioni, consentite dall'impiego dei motori endotermici. In base allo stato di maturità delle tecnologie di produzione e di utilizzo, i biocarburanti si distinguono in due categorie:

- **i biocarburanti di prima generazione:** il biodiesel, gli oli vegetali puri, il bioetanolo prodotto dai cereali e dalle materie prime zuccherine, il bio-ETBE (*Etil Ter Butil Etere* prodotto dal bioetanolo) e il biogas; la loro produzione e le loro applicazioni sono già avviate, mentre i principali margini di miglioramento riguardano la riduzione dei costi di produzione, l'ottimizzazione del bilancio energetico, l'incremento dei rendimenti energetici dei motori e l'aumento delle percentuali di utilizzo in miscela con i combustibili fossili;
- **i biocarburanti di seconda generazione:** il bioetanolo prodotto dalle materie prime ligno-cellulosiche, il bioidrogeno, il *syngas*, il bio-olio, il biometanolo, il biodimetilene, il bio-MTBE, il biobutanolo e il diesel sintetico, ottenuto attraverso la reazione Fischer-Tropsch; la loro produzione non è ancora avviata alla scala reale, ma si limita a impianti sperimentali.

I biocarburanti di seconda generazione sono accomunati dalla possibilità di essere prodotti a partire dalle biomasse ligno-cellulosiche a costo di reperimento nullo o basso. Sebbene le tecnologie produttive non siano ancora ottimizzate, sono considerati molto promettenti, poiché costituiscono uno strumento concreto per la riduzione del costo di produzione dei biocarburanti, che attualmente li penalizza rispetto ai concorrenti fossili

e non consente di svincolarli dalle misure di aiuto previste dalle politiche di agevolazione economica e fiscale.

I biocarburanti prevalentemente destinati all'autotrazione sono il biodiesel, il bioetanolo e il bio-ETBE.

Il **biodiesel** è costituito da una miscela di esteri metilici (o metilesteri), prodotti mediante la conversione chimica degli oli e dei grassi animali e/o vegetali, ed è caratterizzato da un'elevata densità energetica (37 MJ/kg). Alcune caratteristiche rendono questo biocarburante affine al gasolio e ne consentono la sostituzione nei motori a ciclo Diesel. Tra queste, una particolare importanza è assunta dalla prontezza all'accensione, espressa dal numero di cetano: è simile e talora superiore a quella del gasolio e, pertanto, garantisce una buona risposta del biocarburante nell'accensione spontanea, tipica di questo tipo di motori. La sostituzione del gasolio con il biodiesel si riflette in importanti benefici ambientali. In primo luogo le emissioni, rilasciate nel corso della combustione, presentano una qualità migliore di quella consentita dall'utilizzo del gasolio, soprattutto in termini di monossido di carbonio, particolato e idrocarburi incombusti. L'utilizzo del biodiesel, inoltre, considerando anche la fase di produzione, consente un risparmio netto nelle emissioni di diossido di carbonio del 40-60%. Le materie prime impiegate per la produzione del biodiesel possono provenire dalle colture oleaginose dedicate o dalla raccolta differenziata degli oli esausti a servizio delle attività di ristorazione, delle industrie di trasformazione degli alimenti e delle utenze domestiche. In Italia le principali colture oleaginose sono il girasole e la colza. La soia riveste un'importanza inferiore, poiché i semi presentano un contenuto in olio piuttosto modesto, mentre risulta promettente il cavolo dell'Abissinia, adatto alle condizioni pedo-climatiche delle aree mediterranee. Nel mondo la coltura oleaginosa a più larga diffusione è la palma da olio; la sua coltivazione, tuttavia, solleva delle problematiche di sostenibilità ambientale e socio-economica. La filiera a partire dalle colture dedicate è articolata nell'estrazione degli oli dai semi oleosi, nella raffinazione e nella conversione chimica (detta trans esterificazione con metanolo) degli stessi a biodiesel.

Nell'ipotesi di utilizzare gli oli e i grassi vegetali e/o animali esausti di origine alimentare, l'estrazione e la raffinazione sono sostituite dalla rigenerazione; successivamente le materie prime di diversa provenienza possono essere miscelate, per alimentare uno stesso impianto di produzione del biodiesel.

A oggi il biodiesel è impiegato comunemente in miscela al 5% in volume con il gasolio. In Germania sono utilizzate formulazioni a percentuali superiori: 20% in volume nei motori non predisposti e puro nei motori predisposti. Il biodiesel è aggiunto anche in Italia perché serve da lubrificante al posto dei composti di zolfo che sono eliminati.

Il **bioetanolo** è l'alcol etilico (o etanolo), prodotto dalla fermentazione degli zuccheri presenti nella biomassa, ed è caratterizzato da un elevato contenuto energetico (27 MJ/kg). In virtù di alcune caratteristiche, il bioetanolo ha un comportamento simile alla benzina e ne permette la sostituzione nell'alimentazione dei motori a ciclo Otto. Uno dei parametri di maggiore importanza agli effetti di questo utilizzo è il potere antidetonante, espresso dal numero di ottano: è superiore a quello della benzina e consente un risparmio nel ricorso agli antidetonanti. L'utilizzo nei motori a ciclo Diesel in sostituzione del gasolio è un'opportunità, che si sta delineando concretamente e che potrà essere realizzata nel medio termine. L'impatto ambientale dell'impiego del bioetanolo è più contenuto rispetto a quello esercitato dai combustibili fossili, in termini di emissione in atmosfera di composti inquinanti (particolato, monossido di carbonio, anidride solforosa) e di gas serra, soprattutto perché questo biocarburante è molto ossigenato. In particolare il risparmio nelle emissioni di anidride carbonica, considerando anche la fase produttiva, è del 15-60%, a seconda della materia prima usata. Il bioetanolo, infatti, può essere prodotto a partire da molteplici biomasse vegetali, residuali e/o provenienti dalle colture dedicate. Le materie prime sono suddivise, a seconda del tipo di carboidrato che contengono, in saccarifere (zuccheri semplici), amidacee (amido) e ligno-cellulosiche (cellulosa ed emicellulosa). Le colture saccarifere tradizionalmente utilizzate sono la barbabietola in Europa e la canna in Brasile. In Italia il sorgo zuccherino appare promettente, in virtù della sua plasticità e del modesto fabbisogno idrico. Tra le colture amidacee, la più diffusa, soprattutto negli Stati Uniti, è il mais. L'impiego delle biomasse ligno-cellulosiche è una prospettiva che si ritiene potrà essere concretizzata in 7-10 anni, sicché il bioetanolo con questa origine è considerato un biocarburante di seconda generazione.

La filiera produttiva del bioetanolo dipende dalla materia prima utilizzata.

Nel caso si ricorra alle biomasse saccarifere, si procede con l'estrazione degli zuccheri dai tessuti vegetali preposti all'accumulo, la fermentazione dell'estratto zuccherino, la distillazione e la disidratazione del bioetanolo. Nell'ipotesi che si impieghino le materie prime amidacee, a monte della fermentazione la fase di estrazione è sostituita dalla macinazione della granella e dall'idrolisi dell'amido. La valorizzazione delle materie

prime ligno-cellulosiche complica la filiera, poiché a monte della fermentazione si rendono necessari il pretrattamento della biomassa, per separare la lignina, e l'idrolisi della cellulosa e dell'emicellulosa.

Nell'U.E. allo stato attuale il bioetanolo è utilizzato in miscela al 5% in volume con la benzina, mentre negli Stati Uniti e in Canada la percentuale è estesa al 20%. La tecnologia FFV (*Fuel Flexible Vehicles*) ha consentito la diffusione in alcuni Paesi europei (Francia, Svezia, Germania) di veicoli a doppio sistema di alimentazione, a benzina e a bioetanolo all'85% in volume con la benzina. In Brasile il bioetanolo azeotropico è utilizzato puro nei veicoli predisposti.

Il **bio-ETBE** è un antidetonante sintetizzato a partire dal bioetanolo e può essere utilizzato nella formulazione delle benzine per i motori a ciclo Otto in sostituzione del benzene e dell'MTBE, che, a loro volta, hanno sostituito il piombo tetraetile. Poiché alla sua sintesi partecipa un idrocarburo fossile (isobutene), è considerato un biocarburante in misura proporzionale al peso del bioetanolo nel composto finale, ossia per il 47%. Le proprietà come antidetonante sono confrontabili con quelle dell'MTBE, ma la sua combustione esercita un impatto inferiore sul bilancio atmosferico dell'anidride carbonica. Attualmente nell'U.E. il bio-ETBE può essere impiegato in miscela al 15% in volume con la benzina.

I biocarburanti destinati prevalentemente alla generazione elettrica e termica e alla cogenerazione sono gli oli vegetali puri e il biogas. Le loro applicazioni nel settore dei trasporti sono attualmente limitate, ma potranno avere un maggiore peso nel breve termine, inizialmente soprattutto nell'alimentazione dei mezzi agricoli.

Gli **oli vegetali puri** sono ottenuti mediante l'estrazione meccanica dai semi oleosi. Ai fini della valorizzazione energetica, alcune proprietà, *in primis* il potere calorifico inferiore PCI (37 MJ/kg), li accomunano al gasolio, consentendone la sostituzione, previa predisposizione, nei motori a ciclo Diesel e, in misura minore, nelle microturbine. I conseguenti benefici ambientali sono riconducibili al risparmio nelle emissioni di anidride carbonica e nella migliore qualità dei gas di scarico, soprattutto per il monossido di carbonio e per il particolato. La riduzione dell'impatto ambientale è ancora più accentuata, se sono impiegati per sostituire gli oli combustibili (per esempio il gasolio da riscaldamento). Il biogas è una miscela di gas, prodotta nel corso delle molteplici reazioni biochimiche del processo, definito digestione anaerobica. La presenza del metano nella composizione del biogas (50-75%) influisce in misura determinante sulla sua densità energetica (in media 23 MJ/ Nm³) e ne consente

l'impiego in sostituzione del gas naturale, previa predisposizione dei motori a ciclo Otto, anche per taglie piccole, e di quelli a ciclo Diesel, per potenze superiori a 1 MWe (motori *Dual Fuel*), e delle microturbine.

1.2 La produzione e le politiche dei biocarburanti nell'U.E.

Nell'U.E. nel 2008 sono state prodotte 7,755 milione di tonnellate di biodiesel, con una crescita del 35,7% rispetto all'anno precedente (tabella 2), quale misura per il contenimento delle emissioni di gas serra e per l'incremento dell'autonomia nel fabbisogno energetico nel settore dei trasporti [6]. Al 2030 nell'U.E. si prevede un aumento della domanda energetica pari al 14% nel trasporto delle persone e al 74% in quello delle merci. Di conseguenza è prevedibile che l'incremento delle macchine a ciclo Diesel e la forte domanda energetica per il trasporto pesante provocheranno un aumento del consumo di gasolio pari al 51% e del cherosene pari al 60% e un incremento più modesto del consumo di benzina (Tabella 1) [7]

Carburante	2000	2010	2020	2030
Benzina	129,8	142,1	145,4	141,6
Cherosene	45,1	53,0	63,3	72,0
Gasolio	147,7	182,1	207,6	223,6
Totale	322,6	377,2	416,3	437,2

Tabella 1: Le stime dei consumi di carburanti per il trasporto al 2030, espresse in milioni di tonnellate

La conseguente domanda di biocarburanti è in crescita e, pertanto, la Commissione sta puntando a uno sviluppo più consono della produzione interna, a un aumento delle possibilità di importazione per i biocarburanti e per le rispettive materie prime, nonché allo sviluppo della loro praticabilità economica

Nazione	2007	2008
Germania	2890	2819
Francia	872	1815
Italia	363	595
Belgio	166	277
Polonia	80	275
Portogallo	175	268
Danimarca/Svezia	148	231
Austria	267	213
Spagna	168	207
Inghilterra	150	193
Slovacchia	46	146
Grecia	100	107
Ungheria	7	105
Rep.Ceca	61	104
Olanda	85	101
Finlandia	39	85
Lituania	26	66
Romania	36	65
Lettonia	9	30
Irlanda	3	24
Bulgaria	9	11
Cipro	1	9
Slovenia	11	9
Malta	1	1
Estonia	0	0
Lussemburgo	0	0
Totale EU 27	5713	7755

Tabella 2: Produzione di biodiesel in Europa nel 2007 e nel 2008 (milioni di t)

1.3 Le politiche dell'U.E.

Le fonti energetiche rinnovabili in generale, e i biocarburanti in particolare, sono al centro delle politiche ambientali comunitarie.

Nel 1997 la Commissione Europea ha adottato il documento dal titolo *Energia per il futuro: le fonti energetiche rinnovabili – Libro Bianco per una strategia e un piano di azione della Comunità* [COM(1997)599]. Uno degli obiettivi principali, stabiliti in questo documento, è il raddoppio dell'utilizzo delle fonti rinnovabili di energia nell'ambito del consumo lordo nazionale, portandole dal 5,4% al 12% entro il 2010. In base alle proiezioni attuali, l'obiettivo preposto sembra che non potrà essere raggiunto, ma lo sfruttamento delle fonti rinnovabili si avvicinerà al 10%. Questo impegno è stato sostenuto da alcune Direttive.

La Direttiva 2003/30/CE, sulla promozione dell'uso dei biocarburanti o di altri carburanti rinnovabili nei trasporti, fissava nel 2% e nel 5,75%, espressi sul tenore

energetico, gli obiettivi di incorporazione dei biocarburanti rispetto ai carburanti per l'autotrazione immessi sul mercato, rispettivamente entro il 2005 e il 2010. L'obiettivo fissato per il 2005 è stato raggiunto solo da due Paesi: la Germania con il 3,75% e la Svezia con il 2,23%. Gli altri Stati hanno realizzato, in media, solo il 52% di tale obiettivo. Nel dicembre 2005 è stato emanato il *Piano d'azione per la biomassa*, finalizzato ad aumentare l'utilizzo delle fonti energetiche, ottenute dalle biomasse forestali, agricole e residuali. Una delle misure, proposte per raggiungere questo scopo, è la modifica della norma EN 14214, che regola la qualità del biodiesel, per favorire l'impiego di una più ampia gamma di materie prime. Si sostiene, inoltre, la possibilità di utilizzare il bioetanolo in sostituzione del metanolo di origine fossile per la produzione di biodiesel. In questo documento, infine, si sottolineano le potenzialità del territorio comunitario, soprattutto nei confronti della produzione del bioetanolo, in considerazione delle condizioni pedo-climatiche e delle rese produttive dell'U.E. Nel febbraio 2006 la Commissione ha emanato il documento, noto come *Strategia per i biocarburanti*, diretto alla promozione della produzione sostenibile dei biocarburanti nei Paesi membri e in quelli in via di sviluppo, a migliorarne la competitività economica rispetto ai concorrenti fossili e a incentivare le attività di ricerca sui biocarburanti di seconda generazione. Queste tematiche sono riprese nel documento del marzo 2006, il nuovo "Libro Verde", e integrate con altri settori prioritari d'intervento, quali il completamento del mercato interno dell'energia, la diversificazione degli approvvigionamenti energetici, la solidarietà fra gli Stati membri e la politica estera comune [8]

1.4 Gli oli vegetali

1.4.1 Introduzione

L'utilizzo di oli vegetali nei motori diesel non è un'idea nuova. Proprio Rudolf Diesel iniziò lo sviluppo del motore diesel utilizzando olio di arachidi e durante l'Esibizione Universale di Parigi del 1900 la Otto Company presentò un piccolo motore capace di funzionare sia con gasolio che con olio vegetale o animale. Nel 1925 l'ingegnere francese Gautier fece dei test approfonditi su motori diesel marini da 250/550 kW a basso numero di giri (390/420) utilizzando olio di arachidi, di palma e di ricino e studiò

il diverso comportamento del motore conseguente a varie modifiche. I risultati che ottenne non furono molto diversi da quelli attuali: prestazioni termodinamiche leggermente migliori di quelle del gasolio, aumento dei consumi (5%). Il risultato di questi studi ebbe alcune conseguenze durante la 2° guerra mondiale: 100 t/mese di olio di palma furono consumate nel porto di Abidjan (Costa d'Avorio) in motori da 40 a 700 kW; mentre olio di arachidi fu utilizzato come carburante per le colonne di camion adibite ai trasporti tra Dakar e Algeri (3500 km). Dalla guerra ad oggi lo sviluppo tecnologico ha portato ad un uso quasi esclusivo dei combustibili fossili, inoltre i motori diesel sono stati migliorati enormemente al punto tale da diventare poco flessibili per l'utilizzo con carburanti diversi dal gasolio. Contemporaneamente i combustibili vegetali furono progressivamente messi da parte principalmente per due ragioni: l'alto costo produttivo e la non costanza qualitativa del prodotto. Il tutto fu fortemente influenzato dalla politica di sviluppo dei paesi industrializzati in quel periodo, basata su bassi costi del combustibile fossile e sulla massimizzazione della produzione agricola alimentare. Solo la crisi energetica degli anni settanta (legata alla guerra del Kippur) risvegliò l'interesse sull'argomento e fece partire nuove campagne di studi in Australia e Nuova Zelanda.

Al giorno d'oggi è maggiormente sviluppato l'utilizzo degli esteri¹ dell'olio vegetale (biodiesel) piuttosto che l'utilizzo dell'olio tal quale e ciò sostanzialmente per due ragioni: minori problemi di utilizzo (maggiore flessibilità) e elevato valore aggiunto del combustibile. Allo stato attuale l'olio vegetale grezzo può essere utilizzato come carburante nei motori a ciclo diesel (sia puro che in miscela con gasolio), ma obbliga ad eseguire alcune modifiche meccaniche e tecniche in questi a causa della sua elevata viscosità.

1.4.2 Composizione dell'olio vegetale

Un olio vegetale è un olio ricavato da semi oleosi o da altre parti di una pianta. Come tutti i grassi, gli oli vegetali sono esteri di glicerina con una diversa miscela di acidi grassi, non sono idrosolubili ma sono solubili in solventi organici.

¹ Gli esteri sono il prodotto della reazione di un acido (normalmente organico) e un alcol.

Dal punto di vista della composizione chimica, l'olio vegetale risulta essere una miscela di:

- Acidi grassi liberi
- Glicerolo
- Monogliceridi, Digliceridi, Trigliceridi
- Fosfatidi
- Lipoproteine
- Glicolipidi
- Cere
- Terpeni e altri composti

Tra tutti i componenti gli acidi grassi liberi e il glicerolo sono i più importanti:

Acidi grassi: (Fig. 1.1) sono formati da una catena di atomi di carbonio (C) legati tra loro con un legame singolo (AG saturi), doppio o triplo (AG insaturi). Le valenze libere sono legate a atomi di idrogeno (H), mentre il primo atomo di carbonio costituisce un gruppo carbossilico (COOH). Il numero di atomi di carbonio e di doppi legami è espresso dalla espressione "n:n", quindi, ad esempio, l'acido oleico può essere indicato come 18:1 perché è formato da 18 atomi di carbonio e da un unico doppio legame.

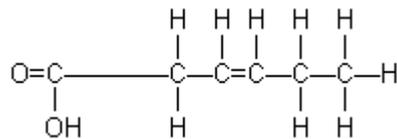


Figura 1.1: Formula di struttura di un acido grasso.

1,2,3-propantriolo (Glicerolo): (Fig. 1.2) è un alcool con tre gruppi ossidrilici (OH), leggermente viscoso, con un odore dolce a temperatura ambiente, completamente solubile in acqua e alcool, debolmente solubile nell'etere dietilico e completamente insolubile negli idrocarburi. Con il termine "glicerolo" si intende esclusivamente la sostanza pura, mentre i prodotti commerciali, contenenti come minimo il 95% di glicerolo vengono chiamati "glicerine".

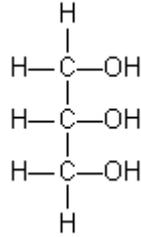


Figura 1.2: Formula di struttura del 1,2,3-propantriolo.

Monogliceridi, Digliceridi, Trigliceridi: (Fig. 1.3) gli acidi grassi liberi (AG) sono presenti in percentuale minima nell'olio vegetale, mentre è più facile osservarli nelle forme esterificate, legate cioè ad una molecola di glicerolo per formare mono-, di- e trigliceridi.

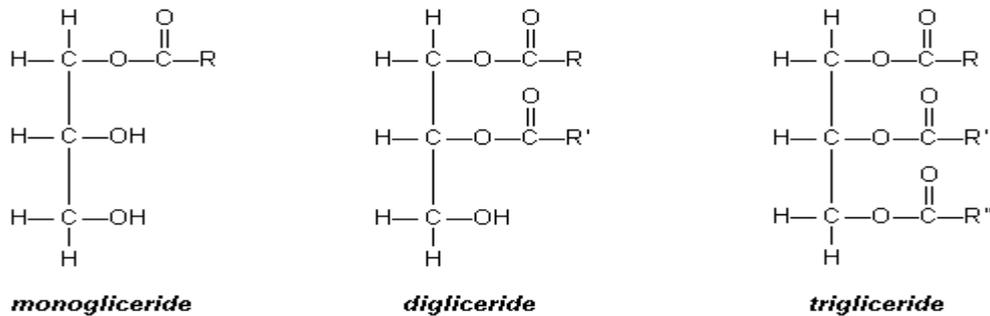


Figura 1.3: Formula di struttura di acid grassi.

Le differenze tra i vari tipi di oli vegetali (ricavati soprattutto dai semi e quindi chiamati anche oli di semi) riguarda principalmente la composizione in acidi grassi. La maggior parte degli oli vegetali contengono in prevalenza grassi monoinsaturi (un solo doppio legame nella catena di atomi di carbonio) e polinsaturi (più doppi legami), e pochi grassi saturi, fanno eccezione gli “oli tropicali” che invece contengono una grossa percentuale di grassi saturi. La composizione in acidi grassi dell'olio di semi non varia solo da specie a specie, ma dipende anche dalle condizioni climatiche e dal tipo di terreno. La tabella 3 mostra la composizione in percentuale in peso di acidi grassi di alcuni degli oli vegetali più comuni.

	Palmitico (C16:0)	Stearico (C18:0)	Oleico (C18:1)	Linoleico (C18:2)
Soia	8	4	28	53
Palma	42	5	41	10
Colza	4	1	60	20
Girasole	6	4	28	61

Tabella 3: composizioni in acidi grassi di alcuni oli vegetali.

1.4.3 Ciclo di estrazione dell'olio

I processi tecnologici di estrazione sono raramente semplici, più spesso rappresentano una successione di operazioni la cui complessità dipende dalla morfologia della materia prima. Difatti, tutti i semi contengono sostanze grasse, come riserva di energia disponibile per la riproduzione, ma solo alcuni le contengono in quantità così elevata da essere utilizzabili per l'estrazione. Tali sostanze grasse, inoltre, sono sempre accompagnate da una matrice proteica che le supporta. Scopo della tecnologia di estrazione è di conseguire la separazione di questi componenti (grassi e proteine), fra loro immiscibili, pervenendo all'isolamento di ciascuna con il massimo di purezza e di rendimento, al costo minore, evitando inoltre l'insorgere di reazioni collaterali. L'invenzione della pressa idraulica (Braham, 1795), della pressa meccanica a vite (Anderson, 1900) e l'impiego di solventi volatili (Deiss, 1855) hanno permesso di sviluppare l'industria olearia. Oggi le tecniche di estrazione utilizzate si dividono in 2 tipi:

- Meccanico (normalmente a pressione);
- Chimico (a solvente, di solito esano).

Nella pratica, i due sistemi sono quasi sempre combinati (si fa seguire l'estrazione chimica a quella meccanica). In linea indicativa, l'estrazione meccanica viene operata su semi contenenti materia grassa (MG) in quantità superiore al 20% (ad esempio per colza e girasole, che sono caratterizzati da contenuti iniziali di MG di circa il 40%) e consente di arrivare fino al 10-15 % residuo, mentre per valori inferiori di MG si procede con quella chimica, che consente di arrivare anche a valori di residuo inferiori all'1%. Il principale prodotto del processo è l'olio grezzo; con l'estrazione meccanica si ottiene inoltre il pannello proteico (o expeller) mentre con l'estrazione chimica la farina. Quest'ultima, utilizzata nell'alimentazione animale, incide in modo critico sull'economia

della produzione e della lavorazione dei semi oleosi. La produzione di olio di soia è, oggi, strettamente collegata alla domanda di farina proteica e ciò vale, in misura minore, anche per gli altri semi. Gli oli estratti con i solventi richiedono una operazione di distillazione dal solvente e una raffinazione, prima di essere commercializzati per scopi alimentari. L'olio grezzo, ottenuto con entrambi i metodi, può essere successivamente rettificato con una serie di trattamenti fisico-chimici che hanno lo scopo di:

- Correggere il pH.
- Eliminare le impurezze (come i lipidi glicerici idratibili) e pigmenti.
- (decolorare).

Alla fine di tali trattamenti si ottiene l'olio raffinato. La figura 1.4 mostra le varie fasi del ciclo di estrazione dell'olio, partendo dal seme ed arrivando all'olio raffinato, per i 2 metodi indicati (meccanico e chimico).

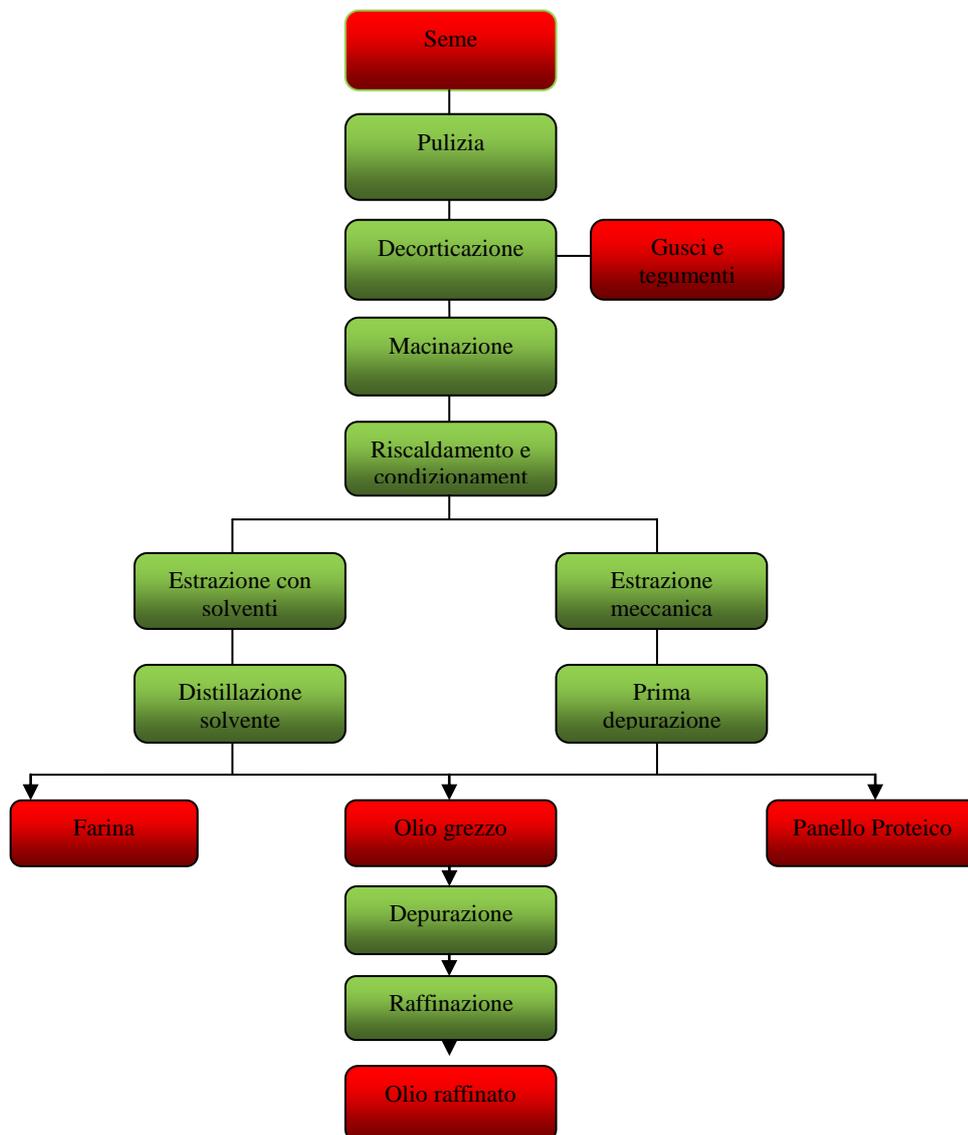


Figura 1.4: Fase di estrazione dell'olio di semi.

Tali fasi, sino all'ottenimento dell'olio grezzo, possono essere così sintetizzate:

1: Pulizia

I semi, prima della lavorazione, devono essere separati dalle eventuali impurità (ferro, pietrisco, terra, ecc.) provenienti dalle operazioni di raccolta in campo e trasporto nei siti. L'operazione si rende necessaria per ottenere una buona qualità del prodotto e preservare l'integrità dell'impianto. I materiali metallici vengono facilmente eliminati con elettromagneti; per quelli non metallici, invece, si ricorre a vibrovagli.

2: Decorticazione

Elimina lo strato protettivo ligno-cellulosico (pericarpo) che caratterizza alcuni semi (come il girasole). Questo non contiene olio e il relativo contenuto proteico è generalmente modesto. Conseguentemente, la decorticazione consente di diminuire la dimensione delle presse, la relativa abrasione e il quantitativo di solvente necessario. I decorticatori sono essenzialmente di due tipi: a cilindro e a dischi. Il principio su cui operano è, tuttavia, analogo: leggera pressione sul seme per l'apertura del pericarpo e relativa separazione dalla mandorla mediante corrente d'aria. La decorticazione non è mai totale; tende, infatti, a raggiungere un compromesso fra eliminazione del pericarpo e perdita di sostanza grassa durante il processo. E' da sottolineare che, mentre l'eliminazione del tegumento ligno-cellulosico dei semi di soia e di colza sia una pratica ricorrente (in considerazione dell'importanza che la farina disoleata assume come integratore proteico per i mangimi destinati agli animali monogastrici), la sgusciatura del seme di girasole è ancora largamente disattesa, in quanto rallenta il processo di lavorazione e pone il grave problema dello stoccaggio e della utilizzazione dei gusci, un materiale povero e a basso peso specifico.

3: Macinazione

L'olio è contenuto nelle cellule oleifere, all'interno di organuli citoplasmatici, detti vacuoli. La rottura di queste strutture, mediante schiacciamento (per lacerazione o laminazione), determina un incremento della velocità di estrazione. Quest'ultima, in sintesi, è funzione dello spessore delle lamine di seme. Di conseguenza, è conveniente sminuzzarlo il più finemente possibile. Lamelle troppo sottili, tuttavia, portano alla formazione di polveri che ostacolano il drenaggio del solvente nella relativa fase di estrazione.

4: Riscaldamento e condizionamento

Il primo aumenta la velocità di estrazione dell'olio e rende più efficiente il drenaggio della matrice proteica. Con il secondo si forma un film d'acqua sulla superficie del seme, in modo da favorire la diffusione dell'olio dall'interno verso l'esterno e determinare la rottura dei vacuoli residui. Riscaldamento e condizionamento sono ottenuti con specifici dispositivi (cookers) che vengono sovrapposti alle presse.

5: Estrazione meccanica (spremitura)

Interessa, come detto in precedenza, solo i semi ad elevato contenuto in olio. Può essere totale o parziale: nel primo caso, la maggior parte dell'olio presente viene estratto in un solo passaggio; nel secondo, ne viene estratta una quantità minore e il residuo trattato chimicamente (estrazione con solvente) ottenendo una farina. La spremitura totale, ottenuta impiegando presse continue, comporta un assorbimento di circa 45 kWh/t di seme e fornisce un pannello (expeller) con residuo oleoso minimo del 5-12%. Nel secondo caso, invece, la spremitura lascia un contenuto in olio del 20-24%.

6: Prima depurazione

Le impurità più grossolane (frammenti di seme, farinette ecc.) sono rimosse con decantatori, vibrovagli o centrifughe. Le particelle più minute vengono invece eliminate con filtropresse.

7: Estrazione chimica (con solventi)

Interessa, come già detto, i semi con un contenuto di olio ridotto. La velocità di diffusione della sostanza grassa dal seme al solvente dipende da una serie di fattori, primo fra tutti la durata del processo, in quanto: l'olio proveniente dalla rottura delle cellule oleifere viene recuperato per diluizione diretta con il solvente; quello delle cellule integre, invece, per diffusione. In una prima fase, quindi, la quantità di olio estratta è direttamente proporzionale al tempo, mentre, successivamente, segue andamenti di tipo asintotico. La maggior parte dell'olio, comunque, viene estratta nei primi 30 minuti, durante i quali si riesce ad ottenere un residuo grasso del 2,5% circa per il girasole e dell'1,4% circa per il colza. Per ridurre il residuo a meno dell'1%, invece, occorre superare le due ore nel colza e un'ora nel girasole. Altri parametri o fattori tecnologici che influenzano il procedimento sono:

- pretrattamento (laminazione, schiacciatura, condizionamento ecc.).
- quantità, temperatura e tipo di solvente.

Il rapporto seme-solvente, in particolare, può raggiungere valore limite di 1:18. Ulteriori aumenti determinano incrementi di resa ridotti. Il processo estrattivo migliora anche con

temperature crescenti fino a 50°C oltre le quali tende a decrescere. I solventi utilizzati sono:

- Esano.
- Benzina solvente.
- Trielina (tricloroetilene).
- Solfuro di carbonio.

In linea generale, un aumento del potere solvente è accompagnato da un peggioramento delle caratteristiche dell'olio. Esempio: la trielina (tricloroetilene) consente, da un lato, di migliorare il potere estrattivo e dall'altro di lasciare maggiori residui di composti insolubili in etere. È evidente che queste problematiche interessano la produzione di olio alimentare, per la quale oggi è preferito l'esano, in quanto non è corrosivo e la tossicità risulta limitata. Il tricloroetilene, invece, viene impiegato nel caso in cui sia necessario l'impiego di prodotti non infiammabili e la qualità del prodotto sia trascurabile.

L'estrazione tramite solvente può essere condotta con flussi di materia in controcorrente:

- Per percolazione. Si ottiene facendo cadere sulla massa il solvente per gravità.
- Per immersione. Si immerge nel solvente in movimento la massa da disoleare.
- In controcorrente mista.

L'estrazione per percolazione, in particolare, necessita di una granulometria del seme accentuata, mentre quella per immersione è adatta per le farine.

8: Distillazione solvente

Con questa procedura viene eliminato il solvente dall'olio e dalla farina mediante. L'olio ottenuto non è comunque commestibile e necessita quindi, sempre se il suo scopo sia quello alimentare, di un processo di raffinazione. Alla fine di tali processi si ottiene, come già detto, l'olio grezzo. Se l'utilizzazione di tale olio è per scopi energetici, allora esso non necessita di processi di raffinazione, come invece accade se è destinato a scopo alimentare. Per quanto riguarda la resa in olio del processo di estrazione, essa è variabile a seconda della specie vegetale e della modalità di estrazione. Ad esempio dal colza e dal girasole si estrae circa, in media, il 40-42% in peso di olio, mentre per la soia la resa in olio è di circa il 20%.

1.4.4 Processi di raffinazione dell'olio grezzo

Si tratta di interventi finalizzati alla rimozione delle sostanze estranee (proteine, gomme, resine, fosfatidi, chetoni, aldeidi) che possono essere presenti sia in sospensione che in soluzione e che possono avere influenza negativa sulla combustione o sul processo di transesterificazione. Due sono i processi che vengono effettuati per ottenere l'olio raffinato:

- Depurazione: consiste nella eliminazione di: acqua, impurità in sospensione, mucillagini (gomme).
- Raffinazione: mira all'ottenimento del grado qualitativo richiesto dalle diverse applicazioni alimentari o industriali.

Il processo di depurazione è costituito dalle seguenti fasi:

- Sedimentazione o centrifugazione.
- Filtrazione.
- Demucillaginazione.

Tali fasi possono essere svolte separatamente o con un certo grado di contemporaneità. Se la depurazione è particolarmente spinta, a volte si parla di pre-raffinazione. Con la sedimentazione (o con la centrifugazione) si eliminano i residui di acqua e impurità grossolane (frammenti di semi, farine ecc.). La centrifugazione prevede l'impiego di apposite centrifughe che, abbreviando i tempi di lavorazione, impediscono l'insorgere di reazioni enzimatiche. La filtrazione viene ottenuta con filtropresse, trattenendo tutte le sostanze in sospensione non separate con le centrifughe. La demucillaginazione o degommaggio consente di rimuovere: lipidi polari idratibili (fosfolipidi, lipoprotidi, glicolipidi), resine e gomme. Tale trattamento si rende necessario soprattutto negli oli (come la soia) che presentano substrati ricchi in fosfatidi (lecitine, recuperabili e riutilizzabili in varie preparazioni alimentari come emulsionanti). Neutralizzando (ad esempio con idrossido di sodio) gli oli grezzi si formano saponi che trattengono frazioni rilevanti di olio neutro. I trattamenti di demucillaginazione possono essere svolti con:

- Acido solforico a varie concentrazioni (processo più diffuso).
- Acqua o soluzioni acquose di elettroliti.
- Terre adsorbenti.

La raffinazione è invece ottenuta con le seguenti fasi:

- Demargarinazione.
- Neutralizzazione (deacidificazione).
- Decolorazione.
- Deodorazione.

Alcuni impianti, permettono la combinazione di più fasi (per esempio deacidificazione in contemporanea con la deodorazione).

La demargarinazione è specifica per alcuni prodotti alimentari (come l'olio di oliva) e permette di eliminare l'eccesso di acidi grassi saturi, rendendo il prodotto finale più stabile alle basse temperature.

La neutralizzazione permette l'eliminazione degli acidi grassi liberi (indicati anche con l'acronimo FFA derivante dall'espressione Free Fatty Acid) che si formano con l'attività delle lipasi. La necessità del trattamento è legata all'impiego finale dell'olio e potrebbe essere evitato per destinazioni non alimentari. Il processo maggiormente diffuso per semplicità impiantistica consiste nell'impiego di soluzioni acquose di sodio idrato (soda caustica NaOH) in eccesso del 10% rispetto al normale rapporto stechiometrico. Maggiori quantità di idrato sodico determinano un aumento delle perdite per saponificazione, così come l'elevata presenza di mucillagini. Se l'olio di partenza ha un basso contenuto di mucillagini è possibile effettuare demucillaginazione e neutralizzazione in un solo passaggio. Durante questa ultima fase anche una certa percentuale di olio neutro viene conglobato e trascinato nella massa saponosa (oltre a mucillagini e sostanze estranee). La quantità persa varia in funzione dell'acidità di partenza: con soda, ad esempio, si ottengono dei risultati validi se l'acidità iniziale non supera il 15% in acido oleico. Le perdite di raffinazione vengono espresse tramite un indice di neutralizzazione che esprime la variazione totale di peso subita dall'olio al momento della neutralizzazione di 1 g di acidi grassi liberi.

La decolorazione o sbiancamento, permette l'eliminazione della maggior parte di pigmenti (carotenoidi e clorofille) ancora presenti nell'olio. L'olio viene trattato con piccole quantità di terre attivate (0,5-4%) miscelate con carboni attivi (10% delle terre) a temperature di 60-100°C per tempi variabile tra 15 e 30 minuti. La massa (olio + terre + carboni) viene filtrata attraverso una filtropressa. I carboni possono essere recuperati, mentre le terre vengono smaltite. Con la deodorazione, infine, vengono eliminate le sostanze maleodoranti che possono risultare nocive per l'utilizzo alimentare. Si tratta, in

sostanza, di: acidi grassi liberi (presenti nei residui saponosi); composti volatili (aldeidi e chetoni derivanti da processi di ossidazione degli acidi grassi insaturi); caroteni residui; principi tossici naturali (come il gossipolo nel cotone o gli isotiocianati nei semi delle Cruciferae). Il trattamento consiste nel passaggio di vapore deareato surriscaldato (200°C) attraverso strati di olio in recipienti sottovuoto.

Un altro trattamento a cui si sottopone l'olio ormai raffinato è il cosiddetto wintering che elimina i trigliceridi con elevato punto di fusione. Tale processo è utile nel caso di oli molto viscosi (palma), mentre è superfluo per gli oli utilizzati normalmente per scopi energetici (colza e girasole).

La raffinazione può essere svolta anche in continuo (esempio: metodi Short Mix e Sharples). Il principale vantaggio è dato dalla rapidità (pochi minuti contro alcune ore per i processi discontinui), ma si osservano anche minori perdite di olio neutro. Per contro si ha una maggiore complessità e costi impiantistici elevati.

1.4.5 Bilancio di massa del processo di estrazione

L'analisi quantitativa (bilancio di massa) dell'intero processo di estrazione (meccanica) calcolata per una tonnellata di semi di girasole o colza (dato che il contenuto in olio dei due tipi di semi è pressoché uguale) è mostrata in figura 1.5 (valori medi in base ad un contenuto di olio del 42%):

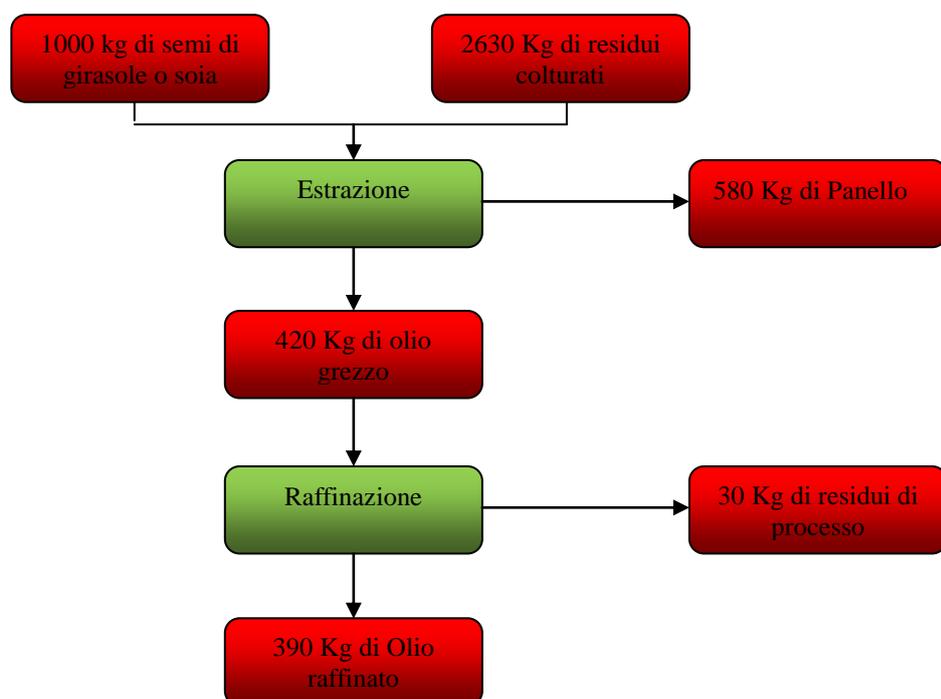


Figura 1.5: Bilancio di massa del processo di estrazione dell'olio di semi di colza e girasole

Come si vede dalla figura 1.6, da 1000 kg di semi di colza o di girasole si ottengono 420 kg di olio grezzo, da cui, con un rendimento del processo di raffinazione pari al 93% circa, otteniamo 390 kg di olio raffinato. Riguardo il bilancio di massa del processo di estrazione meccanica dell'olio dai semi di soia (riportato in figura 6), si ricorda che il contenuto in olio dei semi di soia è di circa il 20%, cioè meno della metà di quello dei semi di colza e di girasole. La produzione principale del processo di estrazione è quindi rappresentata non dall'olio, ma dalla farina, ed è per tale motivo che la soia non era considerata² una coltura energetica al pari del colza e del girasole.

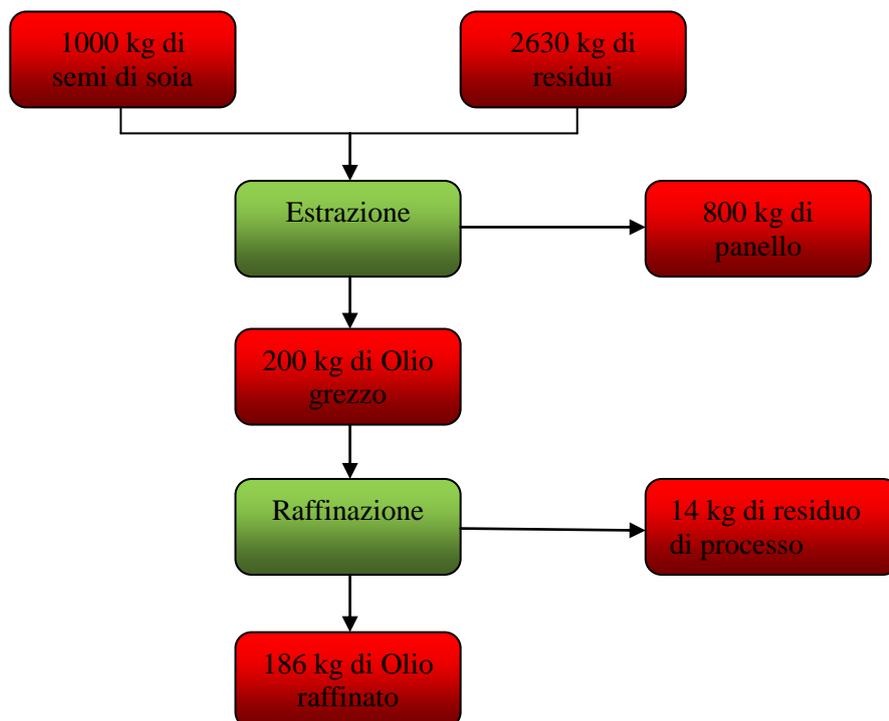


Figura 1.6: Bilancio di massa del processo di estrazione completo dell'olio di semi soia.

Considerando che la resa media in semi del girasole si aggira attorno alle 3 t/ha (+/- 15%) si può calcolare che la resa per ettaro di olio di girasole raffinato è pari a circa 1 tonnellata. Tale relazione, seppure grossolana, è valida anche per il colza (Fonte: CTI - Comitato Termotecnica Italiano, rapporto Biofit 2000). Per la soia la resa in olio per ettaro di terreno coltivato è ovviamente più bassa, nonostante le maggiori rese in semi.

² Dall'01/01/2007 la Commissione europea, infatti, accogliendo una precisa richiesta del Ministro delle Politiche Agricole, Alimentari e Forestali Paolo De Castro, ha deciso di equiparare la soia ad altre colture energetiche (colza e girasole) per la sua trasformazione in olio e successivamente in biodiesel

Considerando, infatti, una resa media in semi di 3,8 t/ha otteniamo che la resa per ettaro di olio di soia raffinato è pari a circa 0,7 t/ha.

1.5 Il biodiesel

1.5.1 Introduzione

Il biodiesel è un estere metilico di acidi grassi di oli vegetali e/o animali. È un sostituto rinnovabile del combustibile diesel e viene prodotto attraverso una reazione di transesterificazione, un processo nel quale un olio (solitamente vegetale, ma non mancano casi in cui si utilizzano grassi animali e/o grassi di cucina riciclati) è fatto reagire in eccesso di alcol metilico, in presenza di un catalizzatore alcalino. Il prodotto finale è costituito da una miscela di alcuni (6-7) metil esteri che non contiene zolfo e composti aromatici; contiene invece ossigeno in quantità elevata (non meno del 10%) e può essere utilizzato come combustibile per autotrazione e riscaldamento, sia miscelato con gasolio che tal quale. Come “sottoprodotto” della reazione si ottiene invece il glicerolo (nome IUPAC 1,2,3 propantriolo) che ha un elevato valore aggiunto e trova vari utilizzi (se ne conoscono circa 800), che vanno dalle industrie farmaceutiche a quelle cosmetiche. Un altro punto di forza del biodiesel è rappresentato dalla sua biodegradabilità, se disperso si dissolve nell’arco di pochi giorni, contro i tempi molto lunghi di degradazione del gasolio. Inoltre, come vedremo dopo nel dettaglio, garantisce un rendimento energetico pari a quello dei carburanti fossili e le sue prestazioni (in autotrazione o per riscaldamento) non sono da meno. Si intuisce quindi subito l’importanza che ricopre tale biocombustibile nel panorama delle risorse rinnovabili precedentemente introdotto. Nei paragrafi successivi verranno discussi nel dettaglio tutti gli aspetti relativi alla produzione del biodiesel, nonché le sue caratteristiche, la normativa e la legislazione riguardante il suo utilizzo.

1.5.2 La transesterificazione

Come già detto precedentemente, gli oli raffinati non sono adatti ad essere utilizzati tal quali, soprattutto nei motori Diesel veloci, a causa della loro elevata viscosità (70-80 cSt a 20°C contro i 4-7 cSt del gasolio). Un netto miglioramento di questa caratteristica può essere ottenuto con il processo di transesterificazione (trasformazione di un estere in un altro estere), che determina la sostituzione dei componenti alcolici d'origine (glicerolo) con alcol metilico (metanolo), come si può osservare dalla figura 1.7 (nella quale R,R^I,R^{II} rappresentano una catena lineare generalmente lunga da 16 a 22 atomi di carbonio la cui esatta struttura dipende dalla specie vegetale o animale). Tale reazione è una variante dell'esterificazione³ in cui però viene fatto reagire con un alcol non un acido bensì un altro estere; il risultato è la sostituzione della parte alcolica dell'estere. Trattandosi di una reazione di equilibrio, per spostare l'equilibrio di reazione verso i prodotti finali, si opera in eccesso di alcool, in presenza di un catalizzatore. Il risultato è la rottura della molecola del trigliceride in tre molecole più piccole, e quindi meno viscosi, di esteri metilici (indicate anche con l'acronimo FAME, derivante dall'espressione Fatty Acid Methyl Ester, ossia Estere Metilico di Acidi Grassi) e, inoltre, la liberazione di una molecola di glicerolo.

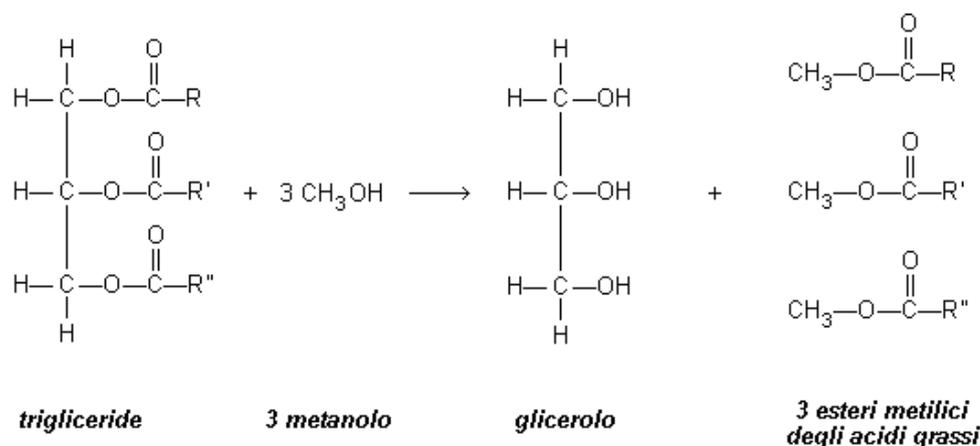


Figura 1.7: reazione di transesterificazione di un grasso con metanolo

Come si può quindi osservare, la reazione di transesterificazione, da un punto di vista chimico è semplice (1 mole di trigliceride reagisce con 3 moli di metanolo per formare 1 mole di glicerolo e 3 moli di FAME); la difficoltà maggiore risulta invece legata al

³ Reazione di preparazione di un estere per reazione tra un alcool ed un acido. Fu scoperta e messa a punto dal premio Nobel Hermann Emil Fisher nel 1895

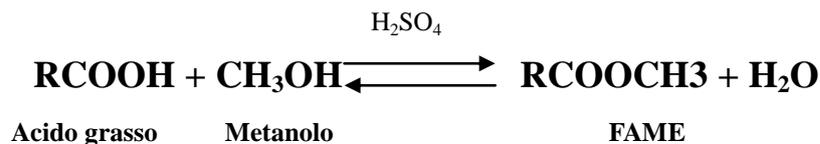
fatto che, essendo, come già detto in precedenza, l'olio raffinato costituito da una miscela di trigliceridi, digliceridi e monogliceridi, la reazione dovrà essere ottimizzata sulla media delle caratteristiche di questi componenti. Il bilancio di massa semplificato dell'intero processo è il seguente:

1000 kg olio raffinato + 100 kg metanolo = 1000 kg biodiesel + 100 kg glicerolo

Per ottenere un estere, quindi, occorre trattare l'olio raffinato con un alcol (metilico, nella quasi totalità dei casi, anche se varie prove sono state fatte con l'alcol etilico) e opportuni catalizzatori alcalini (idrossido di potassio KOH, idrossido di sodio NaOH o metilato di sodio NaMeO) che aumentano la velocità e l'efficienza della reazione che può così avvenire a temperature e pressioni non elevate. Altrimenti si parla di tempi molto lunghi o di temperature dell'ordine dei 250°C. Un problema per la reazione è dato dalla presenza di acidi grassi liberi, i quali reagiscono con il catalizzatore alcalino per formare saponi, come mostra la figura seguente.



Per oli grezzi con acidità elevata (superiore al 2%) si usano quindi catalizzatori acidi (solitamente acido solforico H₂SO₄, ma anche acido fosforico H₃PO₄). In questo caso si parla però di esterificazione acida (e non più di transesterificazione), dove gli acidi grassi liberi contenuti nell'olio vengono convertiti direttamente in esteri metilici, secondo la reazione:



esterificazione diretta degli FFA

Normalmente però gli oli raffinati hanno una bassa acidità e perciò si impiegano proprio catalizzatori alcalini.

1.5.3 Metodi di produzione del metilestere

Attualmente si conoscono tre metodi diversi per la produzione di metilesteri. Questi sono:

- Catalisi basica (ossia transesterificazione).
- Catalisi acida (ossia esterificazione acida).
- Catalisi enzimatica.

Attualmente quasi tutta la produzione industriale di biodiesel avviene con il primo metodo, in quanto risulta essere economicamente più vantaggioso, dato che richiede temperature e pressioni più basse ed ha una conversione del 98% circa [9].

Il secondo metodo è utilizzato più che altro come un pretrattamento per ridurre il contenuto di FFA (fino a valori inferiori al 2% circa) negli oli ad alto contenuto di questi, come i grassi animali e gli oli esausti (oli di frittura); questi ultimi possono contenere anche più del 40% di FFA.

Il terzo metodo [10], che è ancora in fase di sperimentazione, permette di risolvere i problemi principali della catalisi basica, ossia:

- Il processo avviene a pressioni e temperature elevate.
- Si ha formazione di sottoprodotti, come acidi grassi liberi, monogliceridi e digliceridi che devono essere rimossi attraverso diversi passaggi di purificazione.
- Si hanno difficoltà nel recupero del glicerolo.

Tale metodo si basa sull'utilizzo di enzimi⁴ come catalizzatori biotecnologici per la produzione di biodiesel. Gli enzimi più adatti a tale ruolo sono le lipasi, che in natura catalizzano l'idrolisi dei trigliceridi. Le lipasi conservano la loro attività catalitica anche in mezzi non convenzionali (a basso contenuto d'acqua) come solventi organici, liquidi ionici e fluidi supercritici. L'importanza dell'utilizzo delle lipasi nei mezzi non convenzionali è dovuta alla possibilità di questo enzima di catalizzare anche la reazione inversa all'idrolisi (l'esterificazione) insieme a un'ampia gamma di reazioni, tra cui

⁴ Un enzima è un catalizzatore biologico di natura proteica altamente specifico in grado di determinare un più rapido raggiungimento dello stato di equilibrio termodinamico della reazione chimica catalizzata accelerando entrambe le velocità di reazione (diretta e inversa) senza intervenire sui processi energetici che regolano la spontaneità della reazione e quindi senza mutare la condizione dell'equilibrio.

anche la transesterificazione. L'utilizzo di lipasi per la produzione del biodiesel permette anche di ottenere agevolmente il glicerolo e gli esteri ad elevato grado di purezza. I vantaggi della biocatalisi rispetto alla catalisi chimica tradizionale sono dovuti alla possibilità di operare a pressione atmosferica e temperatura ambiente, o comunque non troppo elevate, garantendo un basso consumo energetico, nonché l'elevato grado di purezza degli esteri e del glicerolo ottenuti (che non necessitano quindi di ulteriori processi di raffinazione). Gli enzimi industriali vengono prodotti da microorganismi (lieviti, funghi e batteri) mediante processi fermentativi. Alcune delle lipasi più utilizzate nei processi biotecnologici provengono dalla *Candida rugosa*, dalla *Candida antarctica*, da *Pseudomonas fluorescens*, *Rhizomucor miehei*, *Pseudomonas cepacia*, ecc.. Il problema principale risiede negli elevati costi di produzione e, soprattutto, di purificazione degli enzimi, anche se vi sono studi in atto per risolvere tale problema basati sull'immobilizzazione degli enzimi su supporti solidi. Di seguito verranno descritte nel dettaglio le fasi di produzione del metilestere mediante catalisi basica, che come precedentemente detto, è il metodo maggiormente usato al giorno d'oggi.

1.5.4 Fasi di produzione del metilestere mediante catalisi basica

Tale metodo si basa sulla reazione di transesterificazione. Il catalizzatore alcalino più usato è l'idrossido di potassio (KOH) dato che il potassio può essere precipitato come fosfato di potassio (K_3PO_4) utilizzato come fertilizzante, quando la neutralizzazione della fase glicerolo avviene usando acido fosforico (H_3PO_4). Le sue concentrazioni variano solitamente fra lo 0,3% e l'1,5% in peso dell'olio. Conviene comunque effettuare la titolazione su un campione di olio per ottenere la quantità stechiometrica di catalizzatore necessaria ad assicurare una reazione completa. La concentrazione di H_3PO_4 per neutralizzare la glicerina è invece circa l'1% in peso dell'olio. L'alcol utilizzato solitamente è il metanolo, anche se non mancano casi in cui si è utilizzato l'etanolo (alcol etilico). Il metanolo risulta economicamente più conveniente, inoltre la sua temperatura di ebollizione (64,5°C) è superiore di quella dell'etanolo (78,4°C) e questo facilita notevolmente il suo recupero rispetto a quello dell'etanolo. Questi due motivi, quindi, fanno preferire l'uso del metanolo a quello dell'etanolo, nonostante la sua elevata tossicità. Un fattore di qualità determinante per l'alcol è comunque il suo contenuto di acqua: l'alcol deve essere difatti completamente anidro, dato che l'acqua

blocca la transesterificazione innescando una reazione di saponificazione. Il metanolo non è totalmente solubile nell'olio a temperatura ambiente, occorre quindi ricorrere al riscaldamento e all'agitazione della miscela. La temperatura di reazione in effetti non è standard, ma deve essere individuata tenendo conto anche dei tempi di reazione. Indicativamente dopo un'ora non si osservano differenze significative di resa con temperature di 45 °C o di 60 °C, mentre a 32 °C la resa è leggermente inferiore. Dopo quattro ore invece la resa è sempre attorno al 98-99%. Poiché si tende ad ottenere un elevato tasso di conversione in estere metilico (superiore al 97%), occorre eliminare fosfolipidi e mucillagini e mantenere il tasso di acidità dell'olio il più basso possibile. Per accelerare il processo si opera in due modi:

- Aggiunta di metanolo/etanolo in eccesso (tipicamente in rapporto 1:6).
- Eliminazione della glicerolo formato.

L'alcol residuo nella soluzione di metilestere viene separato per distillazione sotto vuoto e quindi tutto o quasi l'eccesso di metanolo immesso viene recuperato; una piccola parte rimane nella soluzione acquosa a base di glicerolo, e verrà recuperata in un secondo momento nel processo di raffinazione della glicerina, processo che comunque richiede impianti piuttosto complessi.

La figura 1.8 mostra le varie fasi del processo industriale per la produzione di biodiesel mediante catalisi basica.

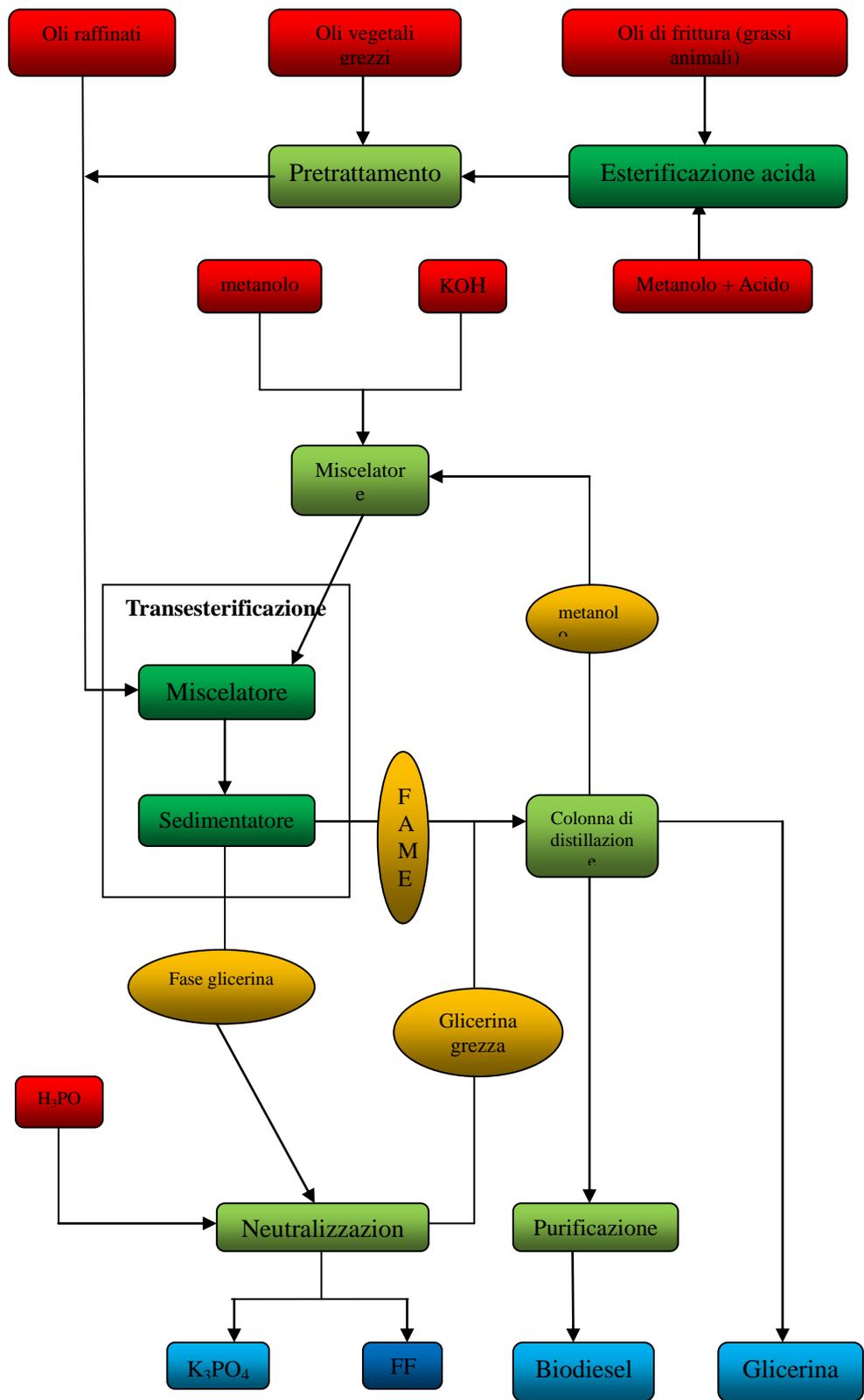


Figura 1.8: Produzione di biodiesel mediante catalisi basica

Il bilancio di massa semplificato del processo, considerando l'eccesso di metanolo rispetto la quantità stechiometrica (il doppio) ed un ricircolo dello stesso del 10%, il catalizzatore e i prodotti utilizzati nel processo per la raffinazione di glicerina, risulta:

1000 kg olio raffinato + 180 kg metanolo + 10 kg KOH + 10 kg

H₃PO₄ = 1000 kg biodiesel + 100 kg glicerolo + 10 kg K₃PO₄ + 80 metanolo

Analizziamo adesso le varie fasi nel dettaglio:

- Innanzi tutto bisogna verificare il contenuto di acidi grassi liberi nell'olio di origine mediante titolazione: se tale contenuto risulta minore del 2% allora si procede con la transesterificazione, altrimenti si opera prima una esterificazione acida.
- **Pre-trattamento** di raffinazione dell'olio per ottenere una materia prima con caratteristiche costanti. Ovviamente se l'olio di partenza è un olio raffinato non vi è bisogno di pretrattamento; in caso contrario i metodi di trattamento dell'olio grezzo e le caratteristiche ottenute dell'olio raffinato sono quelli già illustrati nel capitolo precedente.
- **La miscelazione dell'alcool con il catalizzatore** (quasi sempre KOH), realizzata in un apposito recipiente in ambiente controllato e sicuro in quanto la reazione libera una notevole quantità di energia; poiché il catalizzatore alcalino reagisce con gli acidi della miscela e crea dei saponi si osserva un certo consumo di tale reagente. Il catalizzatore (KOH) viene aggiunto in quantità desiderata al metanolo fornito da un serbatoio di deposito, e la miscelazione dura mezz'ora circa. Un sistema di raffreddamento mantiene bassa la temperatura.
- **La miscelazione dell'olio con il mix alcol/catalizzatore.** Normalmente si opera con il doppio (1:6) del rapporto stechiometrico che vuole, per ogni mole di olio, tre moli di alcol (1:3). L'utilizzazione di metanolo richiede di adottare, come previsto dalla legislazione, opportuni accorgimenti di sicurezza che incidono sensibilmente sui costi. La miscelazione avviene in batch (discontinuo) utilizzando degli agitatori. Le quantità di olio e di miscela KOH/metanolo vengono dosate da appositi misuratori di flusso ed introdotte nell'agitatore, dove la miscela olio/metanolo viene fatta reagire a 50 °C per due ore. L'ambiente di reazione è corrosivo, per cui tutta l'impiantistica deve essere realizzata in acciaio inossidabile e in materiale plastico. Successivamente la miscela viene avviata ad una unità di decantazione dove,

sostando per circa 24 ore, si separa in due fasi distinte: la fase glicerina che si deposita sul fondo del recipiente e viene trasferita al serbatoio di deposito per la sua successiva neutralizzazione; il metilestere che viene trasferito alla colonna di distillazione⁵ per separare il metanolo rimasto disciolto (in modo da ottenere il punto di infiammabilità prescritto) e ricicolarlo.

- **Il recupero dell'alcool in eccesso** per mezzo di distillazione. Alla colonna di distillazione vengono inviati i metile steri, la fase acquosa contenente glicerina e preventivamente neutralizzata dal KOH. Dalla colonna di distillazione escono, quindi: il metanolo, che viene ricircolato all'agitatore per il mix metanolo/KOH; il biodiesel, che viene avviato alla purificazione; la glicerina col grado di purezza voluto (ottenuto
- **La neutralizzazione della fase glicerina**, trasferita precedentemente in un apposito recipiente, avviene a mezzo di acido fosforico. La fase glicerina contiene la maggior parte del catalizzatore, saponi e metanolo. Il sapone e il catalizzatore possono essere neutralizzati con un acido. Il sistema viene omogeneizzato attraverso un agitatore, all'uscita del quale ottengo: glicerina grezza, che viene avviata al recupero del metanolo; acidi grassi liberi; fosfato di potassio, che può essere utilizzato come fertilizzante.
- **La purificazione del metilestere** per eliminare le tracce della fase idrofila (glicerolo, eccesso di metanolo, catalizzatore). Normalmente si eseguono semplici lavaggi del prodotto con acqua (estrazione liquido-liquido), che poi viene asciugato e infine immagazzinato.
- **Il controllo di qualità del metilestere:** in un apposito recipiente vengono misurati il punto di infiammabilità (affetto dal metanolo residuo) ed il contenuto in saponi potassici. In questa fase è anche possibile aggiungere la quantità dosata di additivo (lo stesso utilizzato per il gasolio) per l'uso invernale del carburante. Dopo l'esito positivo del controllo di qualità, il prodotto è trasferito al serbatoio di deposito; in caso contrario viene rinviato a monte dell'impianto.

Il "sottoprodotto" principale del processo di transesterificazione è, come già detto, il glicerolo. Il glicerolo ha una vastissima gamma di applicazioni, di cui di seguito ne

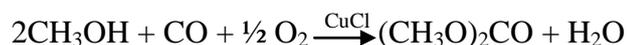
⁵ La colonna di distillazione è un'apparecchiatura largamente utilizzata nell'industria chimica per la separazione di miscele formate da due o più sostanze sfruttando la differenza tra le relative temperature di ebollizione.

accenneremo qualcuna per dare un'idea del suo elevato valore aggiunto. Si utilizza nell'industria farmaceutica come solvente e come supporto umido nella produzione di pastiglie. Nell'industria del tabacco viene utilizzata per preservare il prodotto dall'essiccazione. Nell'industria alimentare viene utilizzata per la produzione di sciroppi, bibite, prodotti da forno, conservazione della frutta e degli ortaggi. Condensata con acidi (normalmente acido acetico), è utilizzata per produrre resine utilizzate nell'industria degli adesivi, delle plastiche e delle vernici. Un importante estere della glicerina inorganica è la trinitroglicerina utilizzata nella preparazione degli esplosivi. Viene utilizzata anche in agricoltura come additivo per impiego fitoiatrico e per la produzione di imballaggi per piante e spray, nell'industria tessile e in quella del cuoio, nei processi galvanici come agente protettore delle superfici metalliche. Un'utilizzazione alternativa della soluzione acquosa (glicerina grezza), che ovviamente non comporta costi di raffinazione, è l'utilizzazione nell'alimentazione zootecnica. Può essere utilizzata come combustibile negli impianti di riscaldamento. Nei laboratori può servire da terreno di coltura per procedimenti biologici. Nell'industria cosmetica la glicerina è un'importante materia prima per la produzione di sapone inoltre, non manifestando effetti di tossicità e di allergenicità, si presta per la preparazione di numerosi prodotti cosmetici: dentifrici, creme, ecc.

Capitolo 2

2.1 Carbonati alchilici solventi della nuova generazione

Dall'inizio degli anni ottanta Eni-Chem (oggi Polimeri Europa) ha introdotto sul mercato degli intermedi il dimetil carbonato (DMC), producendolo su scala industriale secondo una tecnologia pulita ed innovativa [11,12], che si differenzia radicalmente dalla tecnologia tradizionale, basata sulla fosgenazione. La nuova tecnologia, basata sulla carbonilazione ossidativa del metanolo [13], permette di affrancarsi totalmente dal ciclo industriale del cloro [14]. Lo schema di reazione è il seguente:



Il nuovo procedimento di produzione presenta caratteristiche favorevoli dal punto di vista ambientale, sia perché impiega materie prime relativamente meno pericolose, ma soprattutto perché l'unico sottoprodotto significativo della reazione è acqua. Esso ben si presta alla realizzazione di impianti produttivi di elevata capacità. Il DMC a sua volta è in grado di sostituire il fosgene nelle reazioni di carbonilazione, ed il dimetil solfato o il metil cloruro nelle reazioni di metilazione, fornendo quindi, nel segmento dell'intermediaristica, un'alternativa a prodotti rischiosi.

Dal punto di vista tecnologico, i processi che impiegano il DMC presentano vantaggi, quali la possibilità di effettuare le reazioni in massa e di evitare la coproduzione di sottoprodotti salini e i conseguenti problemi di smaltimento. Infatti il DMC, usato in eccesso, agisce da solvente reattivo, rilasciando solo metanolo e, nel caso delle metilazioni, anche anidride carbonica. Il DMC prodotto secondo la tecnologia EniChem è caratterizzato da:

- elevata purezza.
- bassissimo tenore di acqua e di metanolo.
- bassissimo tenore di contaminanti clorurati e di acidità: il tenore totale di cloro nel prodotto è di norma inferiore a 10 ppm.

Sulla base di tali caratteristiche, il DMC ha trovato impiego come intermedio in processi sia nel settore farmaceutico e dei *fine-chemical* sia nella fabbricazione di polimeri, quali

i policarbonati aromatici e, in prospettiva, i poliuretani. Accanto a queste applicazioni come intermedio, ormai consolidate, il DMC sta ora trovando impiego anche nel settore della solventistica, in quanto molti produttori ed utilizzatori sono consapevoli del fatto che l'utilizzo di formulazioni basate su solventi tradizionali a rischio di tossicità e ad elevato impatto ambientale è sempre meno tollerabile.

2.2 Caratteristiche chimico-fisiche

In Tabella 4 sono riportate [16,17,18,19] alcune tra le principali caratteristiche chimico-fisiche del DMC che hanno rilevanza per l'impiego nella solvenza, in confronto con quelle dei più comuni solventi ossigenati: acetato di etile (EtOAc); acetato di butile (BuOAc); metil etil chetone (MEK); metil isobutil chetone (MiBK).

Solvente		DMC ^(b)	BuOAc ^(c)	EtOAc ^(c)	MEK ^(c)	MiBK ^(c)
P.molecolare		90	116	88	72	100
P.fusione		4	-155	-166	-86	-169
Densità	kg/L(a)	1,07	0,88	0,9	0,8	0,8
Viscosità	MPa·s(a)	0,6	0,8	0,5	0,4	0,6
P.ebollizione	°C	90	120÷128	76÷78	79÷80	114÷117
Tensione di vapore	KPa ^(a)	5,4	1,1÷1,2	9,7÷10,3	9,5	1,9
Velocità di evaporazione	BuOAc=1 ^(a)	2,7	1	4,2÷8	3,7	1,6
Costante dielettrica	(a)	^(d) 3,1	5,1	6	18,5	13,1
Miscibilità in acqua						
solvente in acqua		12,8	0,7	7,7÷8,7	24÷27	2
Azeotropo con acqua					10÷12	1,0÷2,1
P.infiammabilità	°C		23	(f)-4	-6	16
Autoaccensione	°C	17	370÷421	425÷530	515	460
Limite di esplosività superiore	%v in aria	24,5	7,5÷10,4	10,2÷11,5	11,5	7,5÷9,0
Inferiore		9,5	1,0÷1,3	2,1÷2,5	1,8	1,3÷1,7
(a)20°C; (b) rif. [16]; (c) rif [17]; (d) rif [18]; (e) rif. [19]; (f) metodo IP 170						

Tabella 4: Principali caratteristiche chimico-fisiche del DMC in confronto con i più comuni solventi ossigenati.

2.2.1 Tensione di vapore e velocità di evaporazione

Il DMC, con un punto di ebollizione a pressione atmosferica di 90 °C e una velocità di evaporazione relativa, rispetto all'acetato di butile, pari a 2,7, si situa in posizione intermedia tra i solventi ossigenati più volatili, quali l'acetato di etile e il metil etil chetone, e quelli ad evaporazione più lenta, come l'acetato di butile e il metil isobutil chetone. L'impiego del DMC costituisce perciò un'utile integrazione del pacchetto di solventi ossigenati di largo utilizzo.

2.2.2 Infiammabilità

Il punto di infiammabilità del DMC è pari a 17 °C, se misurato in vaso chiuso, e a 22 °C, se misurato in vaso aperto. Ciò determina la classificazione del DMC tra i solventi facilmente infiammabili (F, con frase di rischio R-11, secondo la classificazione dell'Unione Europea), al pari della maggior parte degli altri solventi ossigenati, come l'acetato di etile e il metil etil chetone, rispetto ai quali presenta tuttavia un valore di punto di infiammabilità notevolmente superiore.

2.2.3 Miscibilità con acqua

Benché poco polare (ϵ 3.087 a 20 °C), il DMC presenta una discreta mutua miscibilità con l'acqua (o/w 12,8%p; w/o 3,3%p), con valori tra i più elevati nella serie dei solventi ossigenati. Entrambe queste caratteristiche possono essere utilmente sfruttate in numerose applicazioni. Come gli altri solventi ossigenati, forma un azeotropo di minima con l'acqua (p.eb. 78,1 °C, 12,8%p H₂O), che risulta smiscelato a temperatura ambiente, permettendo una facile anidrifazione della fase organica ed un facile recupero del solvente dalla fase acquosa, si pensi ad operazioni di estrazione da/con soluzioni acquose. L'esistenza dell'azeotropo facilita il raggiungimento di tenori di umidità residua estremamente bassi, richiesti ad esempio nel caso della formulazione di vernici o nella sintesi di alcoli ed idrocarburi leggeri.

2.2.4 Stabilità termica e idrolitica

In generale i carbonati alchilici risultano più sensibili dei corrispondenti acetati alla decomposizione termica [20]. Tuttavia il DMC presenta stabilità termica fino a 390 °C, [21] in virtù della mancanza di idrogeni in β , la cui assenza impedisce il meccanismo di

β -eliminazione che porterebbe alla formazione di olefina, CO₂ e alcol. Data la sua natura esterea, il DMC è naturalmente soggetto a idrolisi, con una velocità simile a quella del corrispondente estere acetico [22], ma di oltre un ordine di grandezza inferiore a quella dei carbonati ciclici come l'etilen e il propilen carbonato [23]. In pratica il DMC risulta stabile in acqua a temperatura ambiente. Il meccanismo dell'idrolisi, in due stadi, porta alla formazione di CO₂ (o carbonato) e alcool.

Poiché come prodotti della decomposizione non si formano composti a carattere sensibilmente acido, come avviene nel caso degli esteri carbossilici, il DMC (e i carbonati in generale) non presentano il fenomeno dell'autocatalisi della decomposizione idrolitica, caratteristico ad esempio degli acetati [24].

2.3 Sicurezza ed impatto ambientale

Le caratteristiche chimico-fisiche del DMC non condurrebbero da sole ad una reale valenza applicativa se non vi fossero riscontri altrettanto positivi nelle caratteristiche di sicurezza e di ridotto impatto ambientale. Il DMC presenta, infatti, un profilo tossicologico ed eco-tossicologico particolarmente favorevole, che ne permette lo stoccaggio e l'applicazione senza particolari precauzioni.

Infatti il DMC è caratterizzato [16], come illustrato in Tabella 5, da bassissima tossicità acuta, sia per ingestione e contatto che per inalazione, e subcronica, per assimilazione prolungata, e non presenta caratteristiche irritanti per la pelle o per gli occhi. Dal punto di vista ambientale il DMC denota bassissima tossicità verso gli organismi acquatici e pronta bio-degradabilità e non è considerato potenzialmente bioaccumulabile. Di conseguenza la classificazione di pericolosità per le acque prevede per il DMC una valutazione di debole rischio (WGK=1). È altresì degna di

Tossicità acuta	Inalazione, LC50 ^(a) Ingestione, LC50 ^(a) Contatto con la pelle, LD50 ^(a)	140 mg/l, 4h 13 g/kg >2,5 g/kg
Irritazione	Pelle, (0,5 ml/4h) ^(b) Occhi, (100 µl) ^(b)	Non irritante Leggermente irritante
Tossicità subcronica	Ingestione, (90 giorni) ^(a)	NOEL 0,5 g/kg/giorno
Mutagenesi	Ames ^(c) Mutazione citogenica ^(d) Aberrazione cromosomica ^(e) Riparazione del DNA	Negativo Negativo Negativo Negativo
Biodegradabilità	MITI mod.,(28 gg.) ^(f)	Facilmente biodegradabile (88%)
Ecotossicità	Pesce, (96 h) ^(g)	LC0>1g/l

Tabella 5: Caratteristiche tossicologiche ed ecotossicologiche del DMC, rif. [16]

a) ratto; (b) coniglio; (c) con/senza attivazione metabolica; (d) in vitro, linee cellulari di criceto cinese; (e) in vitro, colture cellulari di linfociti umani; (f) consumo di O₂, % del teorico; (g) leuciscus idus

nota la sua trascurabile tendenza alla formazione fotochimica d'ozono nei bassi strati atmosferici (espressa comunemente come POCP potenziale di creazione fotochimica di ozono, o MIR, massima reattività incrementale). I solventi sono tipiche sostanze organiche volatili (comunemente denominate S.O.V. o V.O.C.) implicate nella produzione fotochimica troposferica di ozono in aree urbane inquinate. Le più recenti regolamentazioni dell'emissione di V.O.C., ad esempio la normativa esistente in U.S.A., tendono a classificare i solventi proprio in funzione di questa caratteristica, escludendo dalla definizione di V.O.C. le sostanze organiche con tendenza trascurabile (cioè, convenzionalmente, analoga o inferiore a quella dell'etano) alla formazione di ozono. Purtroppo si verifica che in maggioranza tali sostanze sono composti alogenati (che presentano viceversa i ben noti problemi di tossicità, accumulazione atmosferica con distruzione dell'ozono nella stratosfera, difficile smaltimento) o, nel caso di composti ossigenati come l'acetone e il metil acetato, sostanze che presentano limiti all'applicabilità nel settore dei solventi a causa della volatilità ed infiammabilità troppo elevate o di altre caratteristiche negative. Lavori recenti [25,26,27] hanno evidenziato che il DMC presenta di gran lunga la più bassa tendenza alla formazione di ozono tra le più comuni sostanze organiche volatili ossigenate. Infine, a causa dell'alto tenore di

ossigeno presente nella molecola, il DMC è caratterizzato da un contenuto di carbonio totale particolarmente basso, come evidenziato in Tabella 4, e di conseguenza dà origine, per combustione, ad una produzione intrinseca di CO₂, riferita alla unità di peso, particolarmente ridotta [22]. A tal riguardo è opportuno ricordare che molte legislazioni europee, inclusa quella italiana, prevedono che le emissioni di S.O.V. siano quantificate in termini di carbonio totale negli effluenti gassosi.

Sulla base delle proprietà sopra illustrate, il DMC non rientra in alcuna classe di pericolosità secondo le norme dell'Unione Europea, salvo la facile infiammabilità, e per quanto riguarda il controllo delle emissioni, è stato inserito dalla Regione Emilia-Romagna nella fascia di eccellenza tra le S.O.V. (classe 5).

2.4 Prestazioni ed applicazioni

Le caratteristiche chimico-fisiche fondamentali del DMC trovano conferma nella sua potenzialità prestazionale applicativa. Il potere solvente (capacità di taglio) del DMC, valutato sulla base dei valori di viscosità delle sue soluzioni di resine a medio-alta polarità, come illustrato in Tabella 4, è confrontabile, ed in alcuni casi migliore, rispetto a quello dell'acetato di butile, che può essere considerato il *benchmark* di segmento.

La stabilità idrolitica del DMC, la buona miscibilità con l'acqua e la bassa polarità lo rendono idoneo ad applicazioni in fase acquosa. Ad esempio nelle dispersioni polimeriche aceto viniliche (PVA) il DMC agisce da coalescente riducendo la temperatura minima di filmatura (M.F.T.). Ciò consente di poter allargare le condizioni termiche di impiego dei *coating*⁶ e degli adesivi a base acqua.

Esempi di applicabilità industriale del DMC come solvente sono i seguenti:

- nel settore automobilistico (vernici da lamiera), il DMC può essere impiegato nelle vernici da forno (impianti prima verniciatura) producendo risultati particolarmente positivi nell'applicazione delle vernici metallizzate.
- L'applicazione nel settore automobilistico trova poi estensione nell'utilizzo del DMC quale solvente per la pulizia degli impianti di verniciatura al cambio di colore.
- Nel settore delle vernici da legno, il DMC può trovare impiego nella produzione di *coating* semilavorati a base di resine acriliche ed isocianiche per vernici

⁶ Coating o Rivestimento per rotazione: è una procedura utilizzata per applicare un film sottile e uniforme ad un substrato solido piano.

poliuretaniche bicomponente. Più in generale trova applicazione come diluente, anche per le resine poliesteree ed alchidiche, che tipicamente sono disponibili in semilavorati al toluene.

- Nella formulazione di prodotti per la casa e per la persona e di presidi sanitari e fitosanitari, l'impiego del DMC trova eccellente fondamento nelle sue doti di innocuità e di benignità ambientale, oltre che nella sue caratteristiche di ottimo solvente a media polarità per le classi di composti organici tipiche della chimica fine e secondaria.
- Nel settore degli adesivi, il DMC può trovare impiego nella formulazione di adesivi al solvente di tipo poliuretano e in quelli a base acquosa contenenti polivinil acetato.
- Nel settore degli inchiostri, il DMC trova applicazione nei solventi misti toluene/estere utilizzati nella produzione degli inchiostri da stampa (rotocalco) e negli inchiostri per flexografia. Quest'applicazione trova naturale estensione nel suo utilizzo per la pulizia dei cilindri da stampa.
- Nelle sintesi chimiche e farmaceutiche, il DMC viene utilmente impiegato sia in fase di reazione vera e propria che nei processi di estrazione. Tali potenzialità applicative si sono ad esempio concretizzate nelle seguenti applicazioni industriali [15]: sostituzione del butil acetato con il DMC nella formulazione di diluenti per resine nitrocellulosiche e poliuretaniche, nel settore dei *coating* per pelli naturali; sostituzione del MEK, sempre con il DMC, in miscele solventi per il lavaggio manuale dei metalli ed infine impiego del DMC nell'industria farmaceutica quale solvente estrattivo in sostituzione del toluene, con vantaggi, nei tre casi rispettivamente, di miglioramento in qualità e quantità delle emissioni, di riduzione del rischio del personale addetto, visto l'elevato livello di esposizione connesso alla lavorazione e di riduzione dei problemi di smaltimento del solvente esausto.

2.5 Conclusioni

Le caratteristiche fondamentali che determinano il posizionamento di un prodotto di nuova generazione nel settore dei solventi sono:

- la capacità solvente, misurata generalmente in termini di potere di taglio o di diluizione ed espressa dai parametri di solubilità legati alla struttura molecolare.
- la velocità di evaporazione, funzione principalmente del punto di ebollizione (ma anche del calore di evaporazione e della formazione di azeotropi).
- le caratteristiche di infiammabilità, misurate dal *flash point* e largamente dipendenti dal punto di ebollizione e dalla struttura chimica.
- le caratteristiche tossicologiche e di compatibilità ambientale.

Il DMC si configura come un solvente di natura esterea, con apprezzabili caratteristiche di media polarità e volatilità medio-elevata, che manifesta ottime doti di benignità verso gli esseri viventi e l'ambiente. In particolare il DMC è caratterizzato da:

- ottima capacità solvente.
- discreta miscibilità con acqua.
- volatilità intermedia tra i solventi ossigenati.
- bassa tossicità.
- pronta bio-degradabilità.
- eccellente compatibilità acquatica e atmosferica.

Il DMC, assieme ai suoi omologhi superiori, appare pertanto in grado in grado di fornire un valido contributo al miglioramento del rapporto tra esigenze applicative e compatibilità ambientali nel settore dei solventi.

Capitolo 3

3.1 LA METODOLOGIA “LCA”

3.1.1 Generalità

La Valutazione del Ciclo di Vita (Life Cycle Assessment - LCA) fa parte dei nuovi strumenti metodologici, messi a punto negli ultimi anni, per rendere ecosostenibili le attività umane, sviluppando soprattutto interventi di natura preventiva. La definizione proposta dalla SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry) [28] sulla metodologia di LCA, oggi formalizzata nella ISO 14040 (UNI EN ISO 14040, 2006), è la seguente:

"è un procedimento oggettivo di valutazione di carichi energetici ed ambientali relativi ad un processo o un'attività, effettuato attraverso l'identificazione dell'energia e dei materiali usati e dei rifiuti rilasciati nell'ambiente. La valutazione include l'intero ciclo di vita del processo o attività, comprendendo l'estrazione e il trattamento delle materie prime, la fabbricazione, il trasporto, la distribuzione, l'uso, il riuso, il riciclo e lo smaltimento finale".

Da questa definizione si comprende il principio su cui si fonda il procedimento del l'LCA: un prodotto va analizzato in ogni fase della sua vita, dalla culla alla tomba, da quando è generato a quando è smaltito, in quanto ogni azione legata ad una fase può avere riflessi su fasi precedenti e successive. Apportando miglioramenti su una singola fase si corre il rischio di trasferire semplicemente l'impatto ambientale altrove; in tal modo i benefici che si ottengono con il miglioramento implementato vengono bilanciati in maniera negativa dai problemi causati nelle altre fasi. Uno studio di LCA, quindi, è fondamentalmente una tecnica quantitativa che permette di determinare i fattori in ingresso (materie prime, uso di risorse, energia, ecc.) e in uscita (consumi energetici, produzione di rifiuti, emissioni inquinanti) del ciclo di vita di ciascun prodotto valutandone i conseguenti impatti ambientali. Attraverso questa metodologia è possibile individuare le fasi e i momenti in cui si concentrano maggiormente le criticità

ambientali, i soggetti che dovranno farsene carico e le informazioni necessarie per effettuare gli interventi di miglioramento. La standardizzazione dell'LCA è avvenuta grazie alle norme ISO 14000 (14040 e 14044) che descrivono i criteri generali e la metodologia con la quale affrontare uno studio di LCA.

La **UNI EN ISO 14040:2006** "*Gestione ambientale - Valutazione del ciclo di vita - Principi e quadro di riferimento*" fornisce in un quadro generale le pratiche, le applicazioni e le limitazioni dell'LCA, ed è destinata ad una vasta gamma di potenziali utenti e parti interessate, anche con una conoscenza limitata della valutazione del ciclo di vita.

La **UNI EN ISO 14044:2006** "*Gestione ambientale - Valutazione del ciclo di vita - Requisiti e linee guida*" è stata elaborata per la preparazione, la gestione e la revisione critica del ciclo di vita. Fornisce le linee guida per la fase di valutazione dell'impatto dell'LCA, la fase di interpretazione dei risultati, la valutazione relativa alla natura e alla qualità dei dati raccolti.

Aggiornate per migliorarne la leggibilità ma inalterate nei requisiti e nei contenuti tecnici (eccetto per gli errori e le discordanze), le UNI EN ISO 14040:2006 e UNI EN ISO 14044:2006 sostituiscono le precedenti edizioni delle norme (UNI EN ISO 14040:1998, UNI EN ISO 14041:1999, UNI EN ISO 14042:2001 ed UNI EN ISO 14043:2001).

3.2 Aspetti politici e normativi: quadro di riferimento Europeo

Le politiche ambientali dell'Unione Europea sono attualmente orientate al miglioramento delle performance ambientali dei prodotti nell'arco del loro intero ciclo di vita. Perciò è stato avviato uno studio su un nuovo approccio alle politiche ambientali: la Politica Integrata di Prodotto (Integrated Product Policy - IPP), adottato il 7 febbraio 2001 dalla Commissione Europea con il Libro Verde sulla Politica Integrata di Prodotto [29].

Si tratta di un approccio incentrato sulla progettazione ecologica, sull'informazione e sull'introduzione di incentivi che favoriscano l'adozione e l'uso di prodotti sostenibili, a ridotto impatto ambientale. L'innovazione è contenuta nel termine "integrata" che ha diversi significati e ambiti di applicazione, in particolare [30]:

- integrazione dell'attività legislativa con altre forme di intervento di tipo economico e orientate dal mercato.
- considerare in modo integrato gli impatti ambientali prodotti nelle diverse fasi del ciclo di vita di un prodotto.
- coinvolgimento degli attori socio-economici che gestiscono gli aspetti ambientali legati al prodotto, quali istituzioni, progettisti, aziende di trasporto, consumatori, associazioni ambientaliste.
- approccio di ampia portata diretto a raccordare tra loro gli strumenti a disposizione per un dato obiettivo ambientale. L'IPP non si propone di introdurre nuovi strumenti sul mercato ma ha l'obiettivo di ridefinire e organizzare l'assetto degli strumenti a disposizione, utilizzandoli in modo coordinato e potenziandone le sinergie.

Con l'IPP si sposta l'attenzione dal processo produttivo al prodotto stesso, in modo che gli impatti ambientali da considerare non siano solo quelli relativi alla fase di produzione ma anche quelli associati alle attività a monte e a valle, contrariamente a quanto hanno fatto le politiche ambientali adottate in precedenza, che hanno privilegiato interventi di tipo contenitivo a valle piuttosto che approcci di tipo preventivo a monte, limitandosi qualche volta solo a spostare l'impatto da una fase all'altra, senza diminuirlo. L'LCA è lo strumento metodologico principale per valutare lo impatto ambientale dei prodotti e per comunicare le informazioni ambientali tra tutti gli attori coinvolti. Essa riveste un notevole interesse sia per il settore privato industriale, che per quello pubblico, e trova applicazione all'interno di numerosi strumenti gestionali:

1. aiutare ad identificare, quantificare, interpretare e valutare gli impatti ambientali di un prodotto, una funzione o un servizio;
2. selezionare indicatori rilevanti di performance ambientali per paragonare tra loro prodotti con la medesima funzione;
3. comparare gli impatti ambientali di un prodotto con uno standard di riferimento;
4. identificare le opportunità di miglioramento degli aspetti ambientali di un prodotto, individuando gli stadi del ciclo di vita che presentano l'impatto ambientale dominante;
5. assistere il processo decisionale delle industrie e della Pubblica Amministrazione (ad esempio: pianificazione strategica, definizione di priorità, progettazione o

riprogettazione di prodotti, processi o servizi);

6. comunicazione di informazioni ambientali (es. Dichiarazione ambientale EMAS) e marketing (ad esempio: etichette ecologiche, pubblicizzazione di prodotti compatibili con l'ambiente .

3.3 Standard ambientali serie ISO 14000

L'intera serie ISO 14000 [31] fornisce strumenti manageriali per le organizzazioni che vogliono porre sotto controllo i propri aspetti ed impatti ambientali e migliorare le proprie prestazioni in tale campo.

Gli standard sui sistemi di gestione ambientale, SGA, non indicano livelli prescrittivi di miglioramento della prestazione, ma indicano le modalità per gestire le attività in modo da perseguire gli obiettivi di prestazione autonomamente determinati. Una caratteristica chiave di tutti i requisiti ISO 14000 è la loro natura volontaria. "Volontaria", in questo caso, significa l'assenza di alcuna costrizione legislativa al loro utilizzo. La decisione di applicare i requisiti ISO 14000 è pertanto una decisione di tipo strategico da prendersi a cura della direzione aziendale. Tale tipo di decisione prescinde dall'ottica di breve periodo: la motivazione può provenire dal bisogno di un maggiore controllo del rispetto dei regolamenti ambientali, dalla ricerca di efficienza nei processi, dalle richieste dei clienti, dalle pressioni della comunità, o semplicemente, dal desiderio di un comportamento responsabile delle imprese. Ciascuna organizzazione può anche scegliere di non adottare i modelli proposti da ISO 14000, e rivolgersi a mercati che non li richiedano. Il gruppo di norme (certificabili e non certificabili) della serie 14000 comprende tematiche generali, quali i sistemi di gestione ambientale, e in aggiunta propone tre tipologie di strumenti utili per la sua attuazione: LCA, Standard di prodotto ed Etichettatura Ecologica (Ecolabel) .

L'ISO 14001 è la norma che può essere attuata da qualsiasi tipo di organizzazione che intenda conseguire un miglioramento nell'esercizio delle proprie attività attraverso l'adozione di un sistema di gestione ambientale; tale norma è stata recepita dal nuovo Regolamento EMAS. Ad essa, in un progressivo avvicinamento del sistema internazionale agli schemi europei, si sono aggiunte le norme del sottoinsieme ISO 14030 per la valutazione delle prestazioni ambientali e si sta aggiungendo la norma ISO 14063 per la comunicazione ambientale. Il sottoinsieme ISO 14020 disciplina, invece, diversi tipi di etichette e di dichiarazioni ambientali, standardizzando diversi livelli di

informazione al pubblico sulle prestazioni ambientali di prodotti e servizi. Sotto questo punto di vista etichette e dichiarazioni svolgono un ruolo importante ai fini del consumo sostenibile, in quanto definiscono, in maniera credibile e trasparente, un limite che contraddistingue i prodotti più compatibili con l'ambiente da quelli meno compatibili .

3.4 Tipologie di LCA

A seconda dello scopo e degli obiettivi dello studio, una LCA può essere fatta più o meno dettagliatamente. Condurre una LCA completa può risultare a volte molto dispendioso sia in termini di tempo che di denaro. Inoltre il più delle volte c'è l'esigenza di adattare l'LCA alla specifica situazione in esame. In risposta a queste considerazioni, sono nate diverse attività a livello internazionale [32] con lo scopo di individuare dei metodi per semplificare la metodologia di LCA, per renderla più veloce e meno dispendiosa, senza rinunciare alle caratteristiche fondamentali di una LCA completa e senza perdere l'accuratezza e l'attendibilità dei risultati.

E' possibile intervenire a due livelli:

- a livello di processo, realizzando strumenti software che aiutino a gestire la realizzazione di una LCA;
- a livello di metodologia, ad esempio limitando gli obiettivi, eliminando fasi del ciclo di vita riducendo la quantità di dati richiesti: *gate-to-gate* (dal cancello al cancello) o *cradle-to-gate* (dalla culla al cancello) invece che *cradle-to-grave* (dalla culla alla tomba).

L'LCA *gate-to-gate*, si concentra sulla fase di produzione non considerando le altre, mentre l'LCA *cradle-to-gate* considera le prime due fasi del ciclo di vita e cioè estrazione-trasformazione e produzione mentre l'LCA *cradle-to-grave* considera il ciclo di vita nella sua totalità.

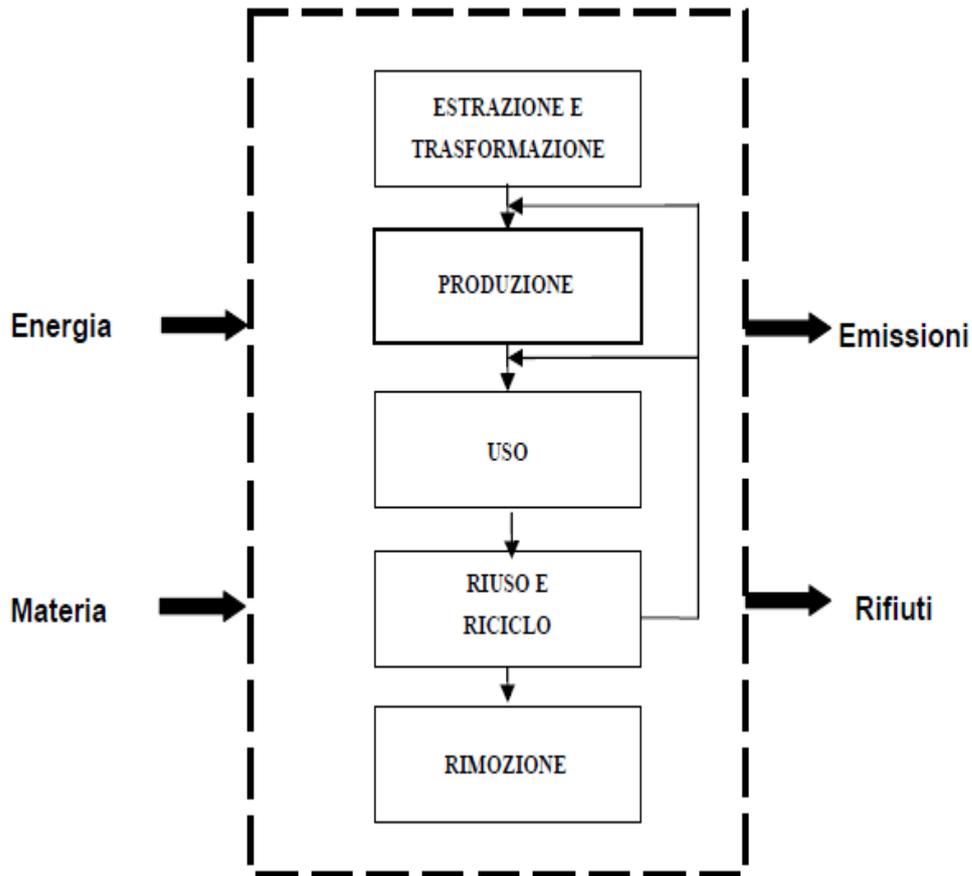


Figura 3.1: fasi del ciclo di vita.

In base a studi già effettuati, reperibili in letteratura [32] gli interventi di semplificazione possono essere sintetizzati in alcune categorie principali:

- 1) Eliminazione dei flussi UPSTREAM (a monte dell'azienda). Tutti i processi dovuti alle attività dei fornitori, relativi alla produzione delle materie prime, vengono esclusi. Vengono inclusi la fabbricazione del prodotto finito, l'uso e il fine vita.
- 2) Eliminazione dei flussi DOWNSTREAM (a valle dell'azienda). Vengono esclusi i processi che comprendono il trasporto, l'utilizzo e il fine vita del prodotto.
- 3) Eliminazione dei flussi UP and DOWNSTREAM. Si limita lo studio all'analisi gate-to-gate relativa alle sole attività di processo dell'azienda.
- 4) Focalizzazione dello studio su specifici impatti considerando, di conseguenza, solamente i dati relativi ad essi.
- 5) Limitazione o eliminazione della fase di valutazione degli impatti focalizzando lo studio sulla raccolta dei dati e sull'individuazione delle opzioni di miglioramento.

- 6) Utilizzo di dati stimati qualitativamente quando non è possibile reperire dati quantitativi dettagliati.
- 7) Utilizzo di dati surrogati relativi a processi simili a quelli reali, quando non sono disponibili dati reali.
- 8) Limitazione dei dati di inventario mediante l'utilizzo di valori di soglia, considerando quindi solo i materiali che presenti in percentuale rilevante rispetto alla massa totale.

Il metodo di semplificazione deve essere scelto con attenzione sulla base degli obiettivi specifici che ci si propone. Di seguito sono riportati i tre principali tipi di LCA [33] e quelle che possono essere le loro applicazioni più usuali.

3.4.1 Simplified o Streamlined LCA - LCA semplificata

La LCA semplificata può essere usata nel caso in cui si debbano decidere le direzioni per lo sviluppo di nuovi prodotti e di servizi, soprattutto quando questi sistemi non sono troppo complessi.

3.4.2 Screening LCA – LCA di selezione

Questo genere di LCA è usata più comunemente quando devono essere identificate le azioni chiave per miglioramento ambientale nel ciclo di vita dei prodotti. La caratteristica principale della *Screening LCA* è quella di far uso di dati già disponibili da banche dati o stimati con approssimazione. Dai risultati ottenuti, e a seguito di una analisi di sensitività, si individuano i dati critici sui quali è necessario un miglioramento della loro qualità. E' un sistema rapido per consentire di valutare gli aspetti realmente importanti del ciclo di vita, su cui focalizzare l'attenzione.

3.4.3 Detailed LCA - LCA dettagliata

Uno studio dettagliato di LCA è necessario in tutti quei casi che richiedono una valutazione completa. Ad esempio una volta effettuato uno *Screening LCA* e identificati i punti chiave dove effettuare le azioni di miglioramento, è necessario approfondire questi risultati con uno studio nel dettaglio. Un altro esempio in cui è indispensabile una *Detailed LCA*, è quando i risultati dello studio saranno utilizzati per comunicazioni pubbliche e per questo richiedono un grado di credibilità molto alto. Uno studio

dettagliato di LCA prevede un miglioramento della qualità di dati e, invece che riferirsi a dati standard per le industrie, dati secondari, lo studio prevederà la raccolta e l'utilizzo di dati specifici del caso in esame, cioè dati primari (in genere è la fase che richiede maggiore tempo). In uno studio di LCA dettagliato vengono inoltre considerati anche piccoli flussi di materiali, in modo che il livello di dettaglio diventi più fine.

3.5 METODOLOGIA

L'LCA nelle norme ISO 14000 (14040 e 14044) viene definita come “una compilazione e valutazione degli ingressi, delle uscite e degli impatti ambientali potenziali di un sistema prodotto (bene o servizio) nel suo ciclo di vita”. [31] Lo studio di una LCA si sviluppa attraverso un'articolazione in quattro fasi principali:

- 1) Definizione dell'**obiettivo e del campo di applicazione** (*Goal and scope definition*);
- 2) **Analisi d'inventario** (*Life Cycle Inventory - LCI*) ossia la compilazione di un bilancio di ingressi (cioè materiali, energia, risorse naturali) ed uscite (ad esempio: emissioni in aria, acqua, suolo) rilevanti del sistema;
- 3) **Valutazione degli impatti** (*Life Cycle Impact Assessment - LCIA*) ambientali potenziali, diretti ed indiretti, associati a questi input e output;
- 4) **Analisi dei risultati** (*Life Cycle Interpretation*) delle due fasi precedenti e la definizione delle possibili linee di intervento.

La trattazione delle singole fasi viene affrontata nei paragrafi seguenti, dove si fornirà alcuni termini e definizioni contenute nelle norme ISO 14040 e 14044.



Figura 3.2 – valutazione del ciclo di vita: fasi metodologiche.

3.5.1 Definizione dell'obiettivo e campo di applicazione

La fase di definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione è importante perché determina la ragione per la quale si effettua una LCA (compresa l'utilizzazione dei risultati), descrive il sistema oggetto dello studio ed elenca le categorie di dati da sottoporre allo studio. Questa fase costituisce la fase preliminare di una LCA: prima di iniziare lo studio è necessario definire i processi che fanno parte del ciclo di vita del sistema analizzato ed individuare i confini del sistema.

"L'obiettivo di una LCA deve stabilire senza ambiguità quali siano l'applicazione prevista, le motivazioni che inducono a realizzare lo studio ed il tipo di pubblico a cui è destinato."

"Il campo di applicazione dovrebbe essere sufficientemente ben definito, al fine di assicurare che l'ampiezza, la profondità e il dettaglio dello studio siano compatibili con l'obiettivo stabilito e sufficienti per conseguirlo."

In questa prima fase di una LCA si definiscono inoltre:

i. l'unità funzionale: cioè il prodotto, il servizio o la funzione su cui impostare l'analisi e il confronto con le possibili alternative (ad esempio kg di prodotto, kWh di energia fornita, ecc.). Lo scopo principale dell'unità funzionale è di fornire un riferimento a cui legare, normalizzandoli, i flussi in uscita ed in entrata. Questo riferimento è necessario per consentire la comparabilità dei risultati della LCA, quando si valutano sistemi differenti, perché ci si deve assicurare che i confronti vengano eseguiti su base comune.

ii. *confini del sistema*: determinano le unità di processo che devono essere incluse nella LCA. I criteri adottati nello stabilire i confini del sistema devono essere identificati e giustificati nel campo di applicazione dello studio. In genere si prendono in considerazione le seguenti fasi essenziali:

- flussi in ingresso ed in uscita;
- distribuzione/trasporto;
- produzione ed utilizzazione di combustibili, elettricità, e di calore;
- uso e manutenzione;
- smaltimento rifiuti e prodotti di processo;
- recupero dei prodotti.

iii. *categorie di dati*: i dati richiesti per uno studio di LCA sono utilizzati per quantificare i flussi in input ed output e possono essere misurati, calcolati o stimati. Le macrocategorie nelle quali i dati possono essere classificati sono:

- energia, materie prime, materiali ausiliari o altre entità fisiche in ingresso;
- prodotti (prodotto principale e coprodotti);
- emissioni in aria , acqua, suolo e altri aspetti ambientali (rumore, uso del suolo, radiazioni e dispersione del calore).

3.5.2 Analisi d'inventario (Life Cycle Inventory - LCI)

L'analisi d'inventario comprende la raccolta dei dati e i procedimenti di calcolo, che consentono di quantificare i flussi in entrata e in uscita di un sistema.

Questi flussi in entrata ed in uscita possono comprendere:

- consumi energetici
- consumi di materiali
- emissioni in aria
- emissioni in acqua
- produzione di rifiuti solidi

Per descrivere questi flussi, l'LCA utilizza i due principi fondamentali della fisica e cioè i principi di conservazione della massa e dell'energia. Il risultato dell'analisi di inventario è un lungo elenco di risorse utilizzate ed emissioni prodotte associate all'unità funzionale, che viene chiamato "tabella d'inventario".

L'inventario costituisce il cuore della LCA e prende la maggior parte del tempo, è suddiviso a sua volta in quattro fasi.

i. **Procedimenti per la raccolta dati:** è in questa fase che si definisce più nel dettaglio il *diagramma di flusso* del sistema (descrizione qualitativa e quantitativa delle unità di processo e categorie di dati ad esse associate). Inizialmente ci si concentra sul processo di manifattura, in seguito si estende l'analisi a monte ed a valle del processo manifatturiero.

ii. **Raccolta dati:** una volta schematizzato il processo, si passa alla fase di raccolta dati da includere nell'inventario per ogni unità di processo compresa nei confini del sistema. Questi saranno di due tipi: quelli relativi ai flussi di ingresso (input) e quelli relativi alle uscite (output). Lo scopo è quello di strutturare un vero e proprio bilancio ambientale, per la redazione del quale si dovrà controllare la qualità dei dati. I requisiti di qualità dei dati dovrebbero comprendere:

- i fattori relativi a tempo, geografia, tecnologia;
- fonti, precisione, completezza e rappresentatività dei dati;
- incertezza dell'informazione.

Ogni dato deve essere opportunamente registrato e documentato per evitare doppi conteggi e dimenticanze. Importante è anche segnalare i processi non conosciuti e fornire istruzioni riguardo le fonti di comunicazione per documentare i casi particolari, le irregolarità e altre questioni associate con i dati forniti. Per raccogliere i dati si può attingere a fonti bibliografiche, database o associazioni di categoria, confrontando i dati per verificarne completezza ed attendibilità. Spesso l'uso di un software di LCA è un aiuto essenziale nella fase di raccolta dati, in quanto consente di definire lo schema del ciclo di vita con le sue parti componenti e quindi fornisce il quadro di riferimento per l'organizzazione e la gestione delle informazioni.

iii. **Regole/problemi di allocazione degli impatti:** la maggior parte dei processi industriali ha più di un prodotto e ricicla i prodotti intermedi o di scarto come fossero materie prime (per esempio prodotti multipli che derivano dalla raffinazione del petrolio). In questi casi i flussi di materia ed energia devono essere associati ai differenti prodotti secondo procedure chiaramente definite. Questa procedura si chiama *allocazione* definita come "ripartizione nel sistema di prodotto allo studio dei flussi in entrata e in uscita di unità di processo". La somma dei flussi allocati (in ingresso e in uscita da un'unità di processo) deve essere uguale ai flussi in ingresso e in uscita non allocati dell'unità di processo.

iv. **Procedimento di calcolo:** a seguito della raccolta dati si passa alla correlazione dei dati all'unità di processo, dove per ciascuna unità di processo, si deve determinare un appropriato flusso di riferimento (es. 1 kg di materiale o 1 MJ di energia). I dati quantitativi devono essere calcolati in relazione a tale flusso di riferimento. Successivamente si correlano i dati all'unità funzionale, definendo così un *fattore di processo* [FP], che esprime il contributo di un processo rispetto all'unità funzionale di prodotto (es. 175 kWh/1000 kg).

3.5.3 Valutazione degli impatti (Life Cycle Impact Assessment - LCIA)

È un processo tecnico quantitativo e/o qualitativo che ha lo scopo di valutare gli effetti degli impatti ambientali delle sostanze identificate nell'inventario. Per impatto ambientale si intende l'intervento di una sostanza sull'ambiente e/o sull'uomo.

La procedura della LCIA si sviluppa in 5 fasi:

1. scelta e definizione delle categorie d'impatto
2. classificazione
3. caratterizzazione
4. normalizzazione
5. pesatura

Le uniche fasi obbligatorie ai sensi della norma ISO 14040 sono quelle di classificazione e caratterizzazione.

Scelta e definizione delle categorie d'impatto: identificare le tipologie d'impatto su cui agisce il sistema in esame. Per la definizione di queste categorie occorre tenere conto di tre criteri:

- completezza (considerare tutte le categorie a breve e a lungo termine su cui il sistema potrebbe agire);
- indipendenza (evitare intersezioni tra le categorie, conteggi multipli);
- praticità (la lista formulata non dovrà comunque contenere un numero eccessivo di categorie).

1) **Classificazione:** è la fase qualitativa di assegnazione di una o più categorie d'impatto ai dati raccolti nell'inventario.

2) **Caratterizzazione:** si ha la quantificazione degli impatti ambientali delle sostanze elencate nella tabella di inventario nell'ambito delle categorie di impatto individuate. Questa operazione è effettuata attraverso l'applicazione di fattori di peso che tengono

conto del contributo di una singola sostanza ad un specifico impatto ambientale e sono basati su criteri che hanno lo scopo di definire una soglia limite per ogni tema ambientale. In definitiva si moltiplicheranno le quantità derivanti dalla tabella d'inventario per i fattori di caratterizzazione specifici e si sommeranno tra loro tutti i contributi a ciascuna categoria d'impatto per ottenere i punteggi finali. Ad esempio per la categoria di impatto "riscaldamento globale" il fattore di caratterizzazione sono i kg di anidride carbonica equivalente.

- 3) Normalizzazione: i valori precedentemente ottenuti vengono normalizzati, divisi cioè per un valore di riferimento, in modo da poter stabilire la grandezza di ciascun effetto ambientale rispetto al valore di riferimento. Questo ultimo può essere scelto a seconda dei casi, ma in generale si adotta il carico medio annuale, in una nazione o in un continente, diviso per il numero di abitanti. Attraverso la normalizzazione si può stabilire quindi l'entità relativa di ciascun problema ambientale.
- 4) Pesatura: permette la pesatura tra diverse categorie di impatto. I risultati della normalizzazione sono moltiplicati per dei fattori di peso, che esprimono l'importanza, intesa come criticità, che viene attribuita a ciascun problema ambientale. Alla base del calcolo dei "fattori peso" vi sono considerazioni sulla "distanza dello scopo", ovvero la differenza fra lo stato attuale e quello che si vuole raggiungere che è la misura della gravità di un effetto. Sommando i valori degli effetti così ottenuti si ottiene un unico valore dimensionale: ecoindicatore che quantifica l'impatto ambientale associato al prodotto.

3.5.4 Interpretazione dei risultati (Life Cycle Interpretation)

Fase dell'LCA nella quale sono valutate e selezionate le opzioni per ridurre gli impatti ed i carichi ambientali dell'unità funzionale in studio. In particolare si analizzano le possibilità per quanto riguarda: il risparmio di energia, la diminuzione delle emissioni, minore uso di risorse.

È importante sottolineare che l'LCA, come tutte le metodologie che si basano sul confronto, non propone una soluzione assoluta, ma identifica un insieme di alternative da sottoporre a chi è deputato alla scelta e a cui spetta di individuare la soluzione migliore.

Gli obiettivi in questa fase sono:

- tradurre ed interpretare i risultati ;
- verificare il raggiungimento degli obiettivi dello studio, la qualità dei dati ed i limiti del sistema;
- confrontare le possibili opzioni.

3.6 MODELLI E STRUMENTI SOFTWARE

Per realizzare uno studio di LCA esistono diversi strumenti software che consentono di analizzare passo dopo passo le singole fasi del ciclo di vita, agevolando l'utente nella costruzione del modello da studiare ed offrendo fogli di calcolo e visualizzazioni grafiche che facilitano ed evidenziano i risultati.

Nei seguenti paragrafi verrà fatta una carrellata sui principali strumenti oggi utilizzati per realizzare studi di LCA sia completi che semplificati.

3.7 Banche dati per LCA

Durante uno studio di LCA sin dall'inizio del progetto c'è la necessità di lavorare con un set di dati consistente e debitamente documentato [34]. Vista l'importanza dei dati per l'attendibilità di uno studio di LCA, è utile capire quali possono essere le diverse fonti da cui reperire i dati e le loro caratteristiche. I dati per uno studio di LCA dovrebbero essere raccolti, per quanto possibile, presso le aziende che hanno commissionato lo studio.

Solitamente la raccolta dei dati avviene attraverso comunicazioni personali, questionari o, se esistono, rapporti ambientali. Se la raccolta è effettuata con la collaborazione di personale interno, è consigliabile richiedere i dati nelle unità di misura utilizzate abitualmente nell'azienda. Una delle maggiori cause di errore nei dati è, infatti, dovuta alla difficoltà dell'operatore di convertire i dati in unità a lui poco familiari. Bisogna comunque ammettere che la realtà aziendale italiana spesso è carente di dati e soprattutto mal documentata dal punto di vista ambientale. L'adozione di strumenti come le certificazioni ambientali si rivelano perciò molto utili per aiutare a creare ed organizzare al meglio una documentazione relativa ai dati ambientali legati ad un prodotto. Nel caso in cui non siano disponibili dati da fonti dirette sul caso studio in esame, ci si può riferire a specifici database per LCA, spesso contenuti all'interno dei software per LCA. Questi database raccolgono più o meno nel dettaglio inventari (LCI)

relativi a prodotti, a processi e al loro impatto sull'ambiente. Quando i dati non sono presenti né nei database né presso l'azienda committente, ci si può riferire a fonti di letteratura (manuali tecnici, descrizioni di processi o modelli teorici). Questo tipo di fonte richiede però una rielaborazione delle informazioni ed un adattamento alla metodologia LCA. Quando si usano dati secondari è sempre importante controllare la fonte, la data di pubblicazione e, in ogni caso, confrontarli con dati di altre pubblicazioni. Altra fonte di dati si può infine reperire da altri studi di LCA o da progetti simili. In questo caso occorre fare particolarmente attenzione nella fase di importazione dei dati; in quanto i risultati di uno studio dipendono fortemente dalle scelte fatte in fase di definizione degli obiettivi e dei confini del sistema .

Qui di seguito viene stilato un elenco di database disponibili per gli studi di LCA che utilizzano software:

ECOINVENT (Environmental Life Cycle Inventories of Energy Systems)

Life Cycle Inventory per i sistemi energetici e per la produzione di energia applicabile a valutazioni del ciclo di vita dei prodotti e valutazione comparativa dei sistemi energetici. Il database contiene dati per una vasta gamma di sistemi energetici: carbone, petrolio, gas naturale, nucleare, idroelettrici, biomassa (legno), solare-termico, geotermico e fotovoltaico. I sistemi energetici sono analizzati "dalla culla alla tomba". Circa 500 processi sono stati studiati e riportati nel database. La banca dati egualmente include anche dati relativi alla produzione di diversi materiali , trasporti, costruzione ecc, e riflette soprattutto la situazione media attuale in Svizzera. [44]

BUWAL [45]

Dati relativi alla produzione, conversione, distribuzione e smaltimento (incenerimento, discarica e riciclaggio) dei materiali da imballaggio (alluminio, vetro, plastica, carta, cartone e latta). I dati si riferiscono al periodo 1993-95. BUWAL 250 è l'aggiornamento di BUWAL 24 pubblicato nel 1984 e di Buwal 132 (1991). Pubblicato dall'ufficio federale svizzero dell'ambiente, delle foreste e del paesaggio (FOEFL, in tedesco BUWAL) e dallo Swiss Packaging Institute (SVI).

IVAM [46]

Database per diverse applicazioni soprattutto nel settore delle costruzioni. Consiste in più di 250 processi, contenenti dati su più di 100 materiali. Si riferisce a dati riguardanti soprattutto la situazione olandese.

SimaPro [47]

I database di SimaPro è organizzato come segue:

- I “Material” sono suddivisi in categorie (Building materials, Chemical, Ferro metals, Fuels, Non ferro metals, ecc.), e per ciascuno di essi è indicata la “Disposal Fraction” che servirà ad attribuire a ciascun componente il trattamento adeguato (“Waste Treatment”), e lo scenario appropriato (“Waste Scenario”). È interessante notare che il codice, nel caso in cui la “Disposal Fraction” non sia indicata, non prevede di considerare tale materiale come rifiuto all’atto della dismissione.
- I “Processing” sono anch’essi suddivisi in categorie che raccolgono lavorazioni relative ad un certo tipo di materiale (ad es. le lavorazioni dell’alluminio, del vetro).
- I “Transport” sono suddivisi in base al tipo (strada, ferrovia, acqua, aria) e per ciascuno di essi si riportano i possibili mezzi di trasporto (es. tir, nave, treno).
- L’“Energy” permette di valutare il tipo di energia utilizzata nelle fasi di produzione ed eventualmente in quelle di utilizzo del prodotto.

GaBi [48]

Dieci tipi di categorie contenenti dati per 400 processi industriali specifici: processi industriali, trasporti, estrazione, centrali elettriche, processi di trasformazione. Inoltre dati su:

- fabbisogno energetico (per numerosi stati europei, USA, CDN, CHN, J, AUS, ecc.);
- plastica (PE, PP, PS, PVC, , PC, PET, VCM, butadiene...), metalli (pri./sec.-Al, Pb, Cu, Zn, acciaio, tecnico di assistenza, costituenti unenti in lega...);
- trasporti (autoveicoli, camion, ferrovia, nave. ..);
- fonti di energia (carbone, petrolio, gas naturale, uranio, acqua, vapore, aria compressa...);
- processi produttivi (rivestimenti, impianti di pressatura, fonderie, ecc.);
- composti intermedi (glicerina, NaOH, cloro, H₂SO₄, NH₃, HCN, metano, clorobenzene...);
- altri dati (rocce sale, dolomite, calcare, fibre di vetro, ecc).

3.8 Software per LCA

I software attualmente in commercio sono numerosi e ognuno di essi offre differenti caratteristiche, livelli di complessità e banche dati. La principale funzione dei software è quella di supportare l'utente nella fase di inventario della LCA e a questo fine sono due le caratteristiche più importanti:

- il volume, la qualità e la pertinenza dei dati disponibili;
- la facilità di utilizzo del software.

Altro vantaggio dei software è quello di fornire un supporto per le fasi di:

- valutazione d'impatto: i diversi motori di calcolo presenti nei software effettuano la valutazione degli impatti permettendo all'utente di scegliere il metodo di valutazione dell'impatto che è più congeniale allo studio, con la possibilità di confrontare anche i diversi metodi. Altra particolarità è quella di permettere all'utente di valutare le performance del sistema in analisi, consentendo di selezionare solo alcune categorie d'impatto o di considerare alcuni stadi del ciclo di vita.
- interpretazione: la fase di analisi dei risultati può essere effettuata con il supporto di strumenti di visualizzazione grafica. Alcuni software danno la possibilità di effettuare analisi di sensibilità, simulazioni di scenari alternativi ed elaborazioni statistiche dei risultati .

Qui di seguito viene stilato un elenco di software disponibili per gli studi di LCA:

WISARD (Waste integrated system for assessment of recycling): software, specifico per *sistemi di gestione integrata dei rifiuti solidi urbani*, è stato sviluppato dalla società Ecobilan [49] su richiesta dell'agenzia inglese per l'ambiente.

SimaPro 6.0

Il software di LCA SimaPro è molto utilizzato a livello internazionale e permette di effettuare studi di LCA con un livello molto alto di dettaglio, cioè fino all'identificazione della sostanza (flusso elementare) responsabile di un determinato impatto ambientale.

Il software, sviluppato da PRé (Consultants, [50]) contiene al suo interno diversi database come Ecoinvent, BUWAL 250 e IVAM, relativi ai dati di produzione di

materiali, trasporti e processi (es. fornitura di energia elettrica, riciclo plastica, etc.). SimaPro è molto flessibile in quanto permette di inserire nuovi processi, materiali e metodi di analisi degli impatti ambientali, modificare o completare quelli già esistenti e adattarli al caso studio. Di conseguenza, i confini dello studio possono essere ampliati a piacere quando lo si ritenga necessario, o quando si abbiano a disposizione le informazioni adeguate. Lo strumento non consente però, di utilizzare contemporaneamente le sue banche dati (standard PRè, l'IVAM e la BUWAL); ciò significa che, prima di effettuare lo studio, occorre scegliere il database con cui si intende lavorare. Innanzitutto bisogna definire l'*Assembly*, cioè i materiali ed i processi che costituiscono il prodotto oggetto dello studio ed i suoi componenti, compresa l'energia, i materiali i trasporti utilizzati e le emissioni (in aria, acqua e rifiuti) implicate. Il secondo passo è la definizione del "Disposal Scenario" (che deve far riferimento ad una determinata "Assembly") e del tipo di trattamento che subirà il prodotto una volta terminato il suo uso (riuso, disassemblaggio, riciclaggio, o smaltimento). Tutti gli elementi definiti verranno poi presi in considerazione per la valutazione degli impatti ambientali del ciclo di vita del prodotto, attraverso diverse metodologie.

Il principale metodo di valutazione è denominato "EcoIndicator '99"[51], in cui l'ambiente viene definito come "un insieme di parametri fisici, chimici e biologici influenzati dall'uomo, condizioni per la sopravvivenza dell'uomo stesso e della natura. Queste condizioni includono la salute umana, la qualità dell'ecosistema ed il reperimento di risorse". Da questa definizione sono state ricavate e considerate tre categorie di danno:

- la salute umana (HH) non deve essere intaccata da fattori ambientali,
- la qualità dell'ecosistema (EQ) non deve subire cambiamenti radicali,
- le risorse (R) devono essere garantite anche alle generazioni future.

SimaPro viene utilizzato su tre "sfere", o campi, in cui la Tecnosfera descrive il ciclo di vita e tutte le emissioni, l'Ecosfera crea modelli che descrivono i cambiamenti avvenuti nell'ambiente a causa del prodotto e del suo ciclo di vita e la Sfera dei Valori stima la gravità dei cambiamenti avvenuti .

Il danno ambientale viene poi valutato secondo il modello "Cultural Theory" di Thompson e Ellis (1990) che prevede tre differenti prospettive:

- visione individualista: le risorse vengono considerate come sempre disponibili e

non viene data importanza all'ambiente, alle sue problematiche ed alla sua protezione;

- visione gerarchica: le risorse vengono considerate esauribili e regolabili mentre i bisogni non lo sono. Si dà importanza alle problematiche ambientali e si prevedono cambiamenti nell'utilizzo delle risorse energetiche;
- visione ugualitaria: vengono fatte previsioni sulla situazione futura sia per le risorse sia per l'ambiente. I bisogni si possono regolare ma le risorse no; si parla di sostituzione delle risorse.

Il software GaBi 4 [48]

GaBi 4, sviluppato dal dipartimento ingegneristico dell'IKP - Università di Stoccarda in collaborazione con la compagnia di consulenza PE – Europe, è considerato a livello internazionale uno strumento con funzioni innovative e flessibili. Nei paragrafi seguenti vengono riportate le caratteristiche principali dello strumento. GaBi 4 è un programma modulare che consente di creare bilanci di ciclo di vita di prodotti e servizi e di analizzare ed interpretare i risultati secondo i metodi di valutazione tecnici, economici e di impatto ambientale desiderati, standardizzato secondo le norme della serie ISO 14040. Il database è responsabile della gestione di tutte le informazioni relative al progetto ed è predefinito secondo una struttura di base. Infatti, le banche dati che sono fornite con il sistema contengono i dati di bilancio del ciclo di vita ottenuto da studi svolti precedentemente.

Contiene più di 70 categorie di impatti e metodi di valutazione (CML, Eco-Indicator, ecc), e nelle banche dati, oltre 2000 processi documentati (relativi a metalli, plastica, energia, trasporti, ecc.). La sua interfaccia è di facile utilizzo in quanto opera come Windows, permette il passaggio dei dati in Excel ed è strutturato in modo tale da consentire l'elaborazione dei dati considerando sia i flussi ed i processi che i diagrammi di flusso denominati "plan". Di seguito viene fornita una breve descrizione degli oggetti contenuti in Gabi 4.

Flussi

- Sono input e output che descrivono la massa, il costo o l'energia;
- si possono determinare dai parametri ;
- vengono documentati direttamente con le funzioni di "Data Quality" nei processi.

La qualità dei dati in essa contenuti e le modalità di documentazione delle informazioni

è un aspetto fondamentale di una banca dati di LCA, da cui dipende l'attendibilità dei risultati di uno studio.

I dati disponibili e utilizzabili per uno studio di LCA spesso presentano un alto grado di variabilità, collegato, ad es. alle diverse fonti cui appartengono, al livello di aggregazione con cui sono stati elaborati, al metodo di raccolta impiegato, all'età stessa dei dati, ecc.

In GaBi vengono utilizzati degli indicatori di qualità (Data Quality Indicator – DQI) per documentare la qualità dei dati e questo garantisce la riproducibilità dei risultati di bilancio ed aumenta la trasparenza. Tutti i database presenti in GaBi includono quattro differenti categorie di qualità dei dati e di relativi indicatori per ogni categoria, come mostrato nella Tabella 6.

CATEGORIE	INDICATORI
Origine dei dati	Calcolati Stimati Misurati Letteratura
Integrità del processo	Sono stati considerati tutti i flussi Sono stati considerati tutti i flussi rilevanti Sono stati considerati solo alcuni particolari flussi Non sono stati considerati alcuni flussi rilevanti
Rappresentatività del singolo processo	Totalmente rappresentativo Parzialmente rappresentativo Non rappresentativo
Integrità di un sistema di processi	Tutti i flussi sono collegati Tutti i flussi rilevanti sono collegati Alcuni flussi rilevanti sono collegati Alcuni flussi rilevanti non sono collegati

Tabella 6: Categorie ed indicatori di qualità dei dati.

Processi

PRIMARI: quelli creati con i dati raccolti dalle aziende, fornitori, ecc.

- Contengono i flussi in uscita ed ingresso;
- Contengono i dati di LCA, LCC (Life Cycle Costing), LCWT (Life Cycle Working Time);

- Possono essere documentati direttamente con commenti e con le funzioni di “Data Quality” secondo lo standard ISO.

SECONDARI: quelli contenuti nelle banche dati del software, relativi ai processi mancanti sia a monte che a valle della catena produttiva (trasporto, estrazione materie prime, produzione d’energia, ecc.). E’ possibile accedere direttamente alla documentazione dei processi contenuti nella banca dati.

Plan

- I processi vengono collegati con frecce che indicano il percorso dei flussi formando un diagramma Sankey (massa, energia, quantità, ecc.);
- si possono inserire commenti;
- sono possibili diverse opzioni di visualizzazione;
- consentono l’utilizzo di parametri. In GaBi i processi non sono definiti come liste fisse di input e output ma possono essere variati tramite parametri e calcoli matematici .
- possono contenere altri plan;
- possono essere documentati direttamente con commenti e con le funzioni di “Data Quality” secondo lo standard ISO.

Parametri

I parametri in GaBi consentono di variare le quantità dei flussi senza dover replicare lo studio e sono alla base delle relazioni input-output di un processo. Questo significa, ad esempio, che si può modellizzare un processo di trasporto che dipende dalla distanza e dal carico utilizzando una formula che calcola automaticamente la quantità di carburante necessaria (input) e le emissioni che ne derivano (output) I parametri, che possono poi essere variati all’interno della funzione GaBi Analyst per valutare il loro effetto sui risultati finali e per ottimizzare il processo analizzato, possono essere definiti su tre livelli.

- Processo: hanno valenza solamente all’interno del processo considerato.
- Piano: possono essere utilizzati da tutti i processi che si trovano sul piano all’interno del quale sono stati definiti. In questo modo è possibile definire i parametri d’interesse una sola volta, ma occorre fare molta attenzione in quanto in questo modo aumenta anche la complessità del modello.

- Globali: hanno valenza all'interno di tutto lo studio che si sta analizzando e possono essere richiamati in qualunque momento, sia all'interno dei processi che dei plan.

Bilanci – Si visualizzano:

- i risultati di: categorie di impatto
- normalizzazione
- ponderazione
- punti critici
- E' possibile realizzare grafici dei risultati direttamente dal software.

Capitolo 4

CASO STUDIO: [DMC-BIOD]

4.1 Obiettivo dello studio:

Obiettivo principale della tesi è quello di effettuare un'analisi di Life Cycle Assessment di tipo comparativo. Lo studio valuta i potenziali impatti ambientali del processo di produzione del Biodiesel da dimetil carbonato DMC-BIOD, un potenziale biofuel ottenuto facendo reagire olio di soia con dimetil carbonato [35] e li confronta con quelli indotti dal processo di produzione del biodiesel più comune e maggiormente utilizzato industrialmente, ovvero il processo che utilizza come reagente il metanolo. La tipologia di studio utilizzata, l'LCA "*cradle to gate*", parte dall'estrazione-trasformazione delle materie prime e giunge alla produzione del combustibile. Si è deciso di restringere l'analisi alla sola fase di estrazione materie prime/produzione in quanto: 1) il processo produttivo necessita di una lunga elaborazione in quanto deve essere tradotto dalla scala di laboratorio a scala industriale; 2) si è ipotizzato, in prima approssimazione, che gli impatti indotti nella fase di uso dei due carburanti siano molto simili e quindi trascurabili in un'analisi di LCA comparativa.

Lo studio è stato realizzato avvalendosi del supporto del software di calcolo Gabi 4, con cui è stato costruito il diagramma di flusso del processo di produzione dei biocombustibili e sono stati calcolati gli effetti ambientali più rilevanti e significativi.

4.1.1 Funzioni di sistema in esame e unità funzionale

Nella metodologia LCA, il sistema viene definito come un insieme di operazioni interconnesse in grado di eseguire funzioni specifiche [36]. Il termine "prodotto", *product*, è definito da ISO 14040 come la somma dei *product systems*, unità di processo di materiali ed energie, e i *service systems*, unità di processo dei servizi. Per uno studio di LCA è estremamente importante la scelta dell'unità funzionale, la quale deve fornire

un riferimento a cui normalizzare i flussi in uscita ed in entrata, e deve essere in grado di esprimere al meglio la funzione e le caratteristiche del prodotto. In questo studio 1 kg di combustibile prodotto è stato considerato come unità funzionale ed è stato assunto che entrambi i processi sono stati costruiti nella stessa nazione.

4.1.2 Confini del sistema

I confini del ciclo di vita per il BIOD-DMC sono mostrati in figura 4.1:

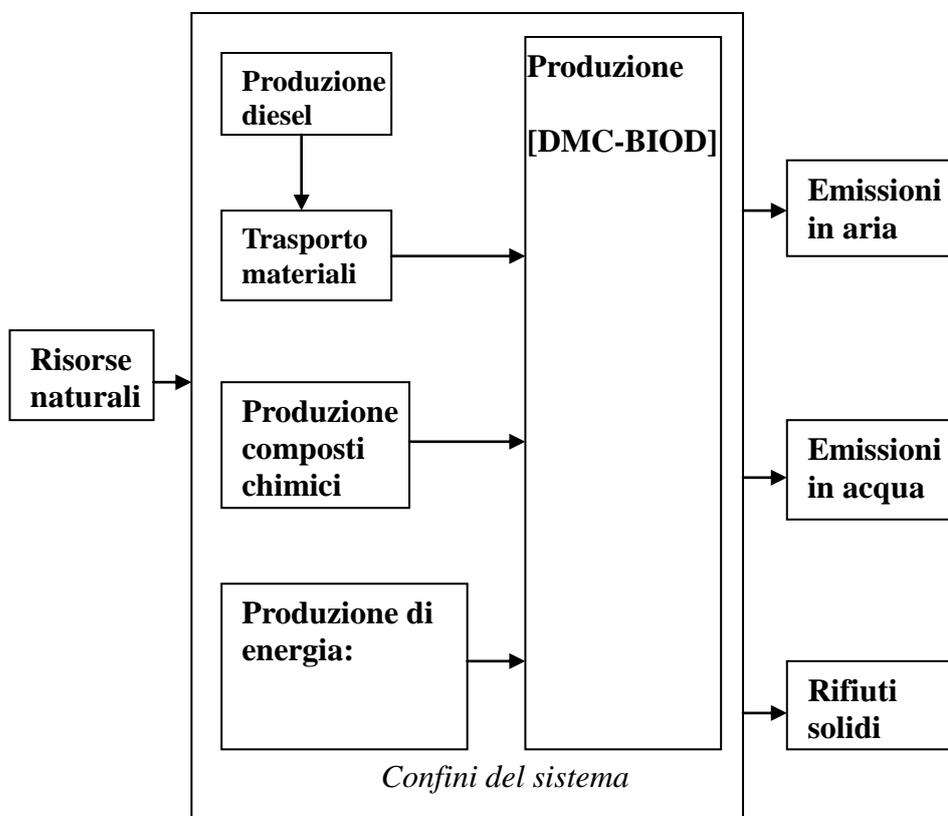


Figura 4.1: confini del sistema.

Il criterio adottato nella scelta dei confini del sistema è stato, come già spiegato nell'obiettivo dello studio, la disponibilità di dati. Sono state considerate le unità di processo relative alla produzione di energia elettrica e termica, alla produzione di composti chimici, precursori del BIOD-DMC, i trasporti dei materiali e la produzione di carburante necessaria al trasporto.

4.1.3 Categorie e requisiti di qualità dei dati.

Come già visto (capitolo 3) i dati dell'inventario sono classificabili in:

- dati primari: dati raccolti direttamente sul sito e che garantiscono quindi un miglior grado di rappresentatività del sistema in esame.
- dati secondari: dati reperiti da banche dati.

Nello studio di LCA del DMC-BIOD non è stato possibile utilizzare dati primari ma solo dati secondari contenuti nella banca dati Professional del software di calcolo Gabi 4 che provengono a loro volta da banche dati largamente diffuse e accettate (BUWAL 250, 1998; APME, 1997; IKP/PE, 1998; ECOINVENT, 2001).

4.2 ANALISI D'INVENTARIO: LCI

Il diagramma di flusso di produzione ricostruito per il DMC-BIOD è mostrato in (Figura 4.2).

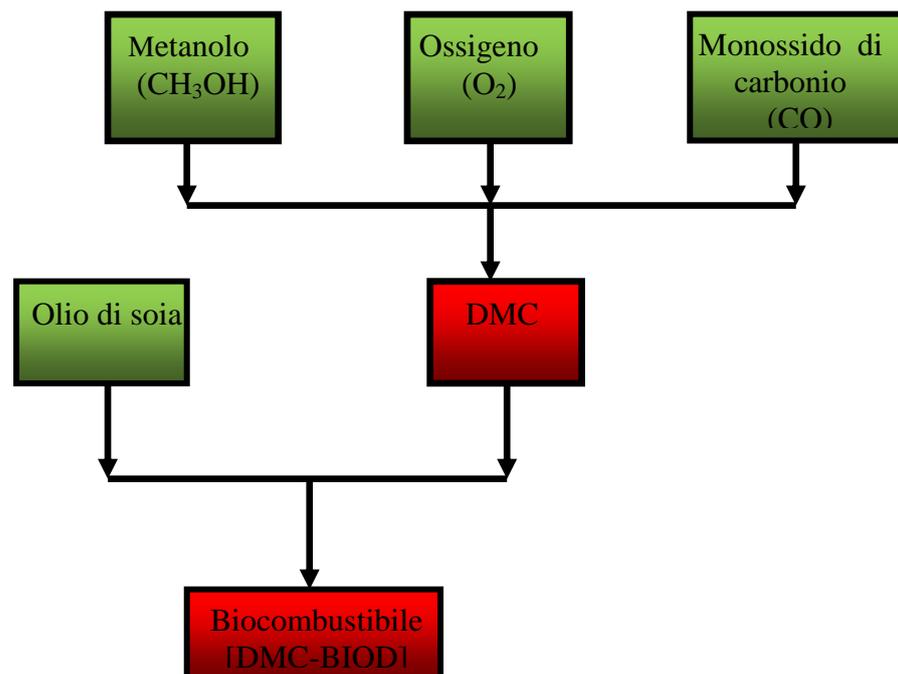


Figura 4.2: diagramma di flusso per la produzione di [DMC-BIOD]

La base del diagramma di flusso è il biocombustibile in esame: DMC-BIOD. Il DMC è utilizzato come solvente per la reazione di transtereficazione che porta alla produzione di DMC-BIOD. I moduli di colore verde rappresentano i materiali i cui dati sono disponibili nei database di LCA e che contengono le informazioni sull'estrazione e trasformazione delle materie prime, quella in rosso sono le specie chimiche i cui dati di

processo non sono contenuti nel database e le cui unità di processo sono state create ex-novo con il supporto del software.

4.2.1 Integrazione dei dati nel database di Gabi 4

I dati non presenti nel database di Gabi 4 sono stati integrati utilizzando informazioni disponibili in letteratura, da:

- enciclopedie di Ingegneria Chimica
- articoli su giornali scientifici, brevetti di riferimento.

I dati non disponibili in letteratura:

- non sono stati considerati per impossibilità di ricavare una stima;
- sono stati stimati secondo le linee guida per la creazione di dataset per LCA, definite da Hischer et al., 2005 [37] e riassunte nel prossimo paragrafo;
- sono stati stimati e calcolati attraverso simulazioni di processo effettuate con un software specifico, *Aspen Plus 11.1* [52] in grado di simulare impianti chimici industriali, e attraverso una collaborazione con il DICMA dell'Università di Bologna e in particolare con il contributo e giudizio ingegneristico del Prof. Ing. Carlo Stramigioli e dell'Ing. Alessandro Tugnoli.

4.3 Banca dati DMC

Il dimetil carbonato $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$, numero CAS (616-38-6), è un carbonato alchilico che si presenta in forma liquida, e un composto non tossico classificato come infiammabile.

Le principali caratteristiche chimiche del DMC sono riportate in tabella 7:

Proprietà	Valore	Unità
Massa molecolare	90,08	g/mol
Punto di fusione	2	°C
Punto di ebollizione	90	°C
Temperatura critica	275	°C

Tabella 7: Proprietà chimico fisiche del dimetil carbonato.

4.3.1 Tecnologia di produzione

Il DMC può essere sintetizzato seguendo percorsi diversi oltre al tradizionale metodo di sintesi (sulla base di fosgene), ci sono almeno cinque altre alternative di produzione:

1. produzione di DMC da nitrito di metile e ossido di carbonio;
2. produzione di DMC da ossido di carbonio e metanolo;
3. produzione di DMC da urea e metanolo;
4. produzione di DMC da ossido di etilene e anidride carbonica;
5. produzione di DMC da carbonilazione ossidativa del metanolo;

Per lo sviluppo di questa banca dati è stato scelto il processo di carbonilazione ossidativa del metanolo, in quanto presenta caratteristiche favorevoli dal punto di vista ambientale impiegando materie prime relativamente meno pericolose e soprattutto, perché l'unico sottoprodotto della reazione è l'acqua. Come riferimento per dati tecnici è stato utilizzato il brevetto EP 0534545A2 [38].

4.3.2 Produzione del DMC tramite carbonilazione ossidativa del metanolo.

Il DMC è ottenuto attraverso la reazione tra metanolo, ossigeno, e ossido di carbonio in presenza di un catalizzatore, di solito cloruro di rame (CuCl) (Eq.1)



Questa reazione è formata da due fasi: ossidazione e riduzione. Senza entrare nel dettaglio del meccanismo di reazione, si presume che nel primo step il cloruro di rame reagisce con il metanolo e l'ossigeno per formare un cloro-metossi rameico (Eq.2) che, nel secondo step, è ridotto dal monossido di carbonio con la produzione di dimetilcarbonato e la rigenerazione del cloruro di rame (Eq.3).



Lo svantaggio di questa meccanismo è la perdita di attività del catalizzatore causata dalla perdita di cloro sotto forma di prodotti clorurati generato durante la reazione; l'aggiunta di acido cloridrico all'interno della sistema di reazione ha eliminato tale problema.

Lo schema di processo per la sintesi del DMC è mostrato in figura (4.3). Il reattore utilizzato è internamente smaltato, dotato di un agitatore e di una camicia per la regolazione termica interna, all'interno del quale sono state immesse 2600 g di HCl, portato ad una pressione di 2,4 MPa e riscaldato fino ad una temperatura di 130°C.

Questi dati si riferiscono ad un brevetto[38].

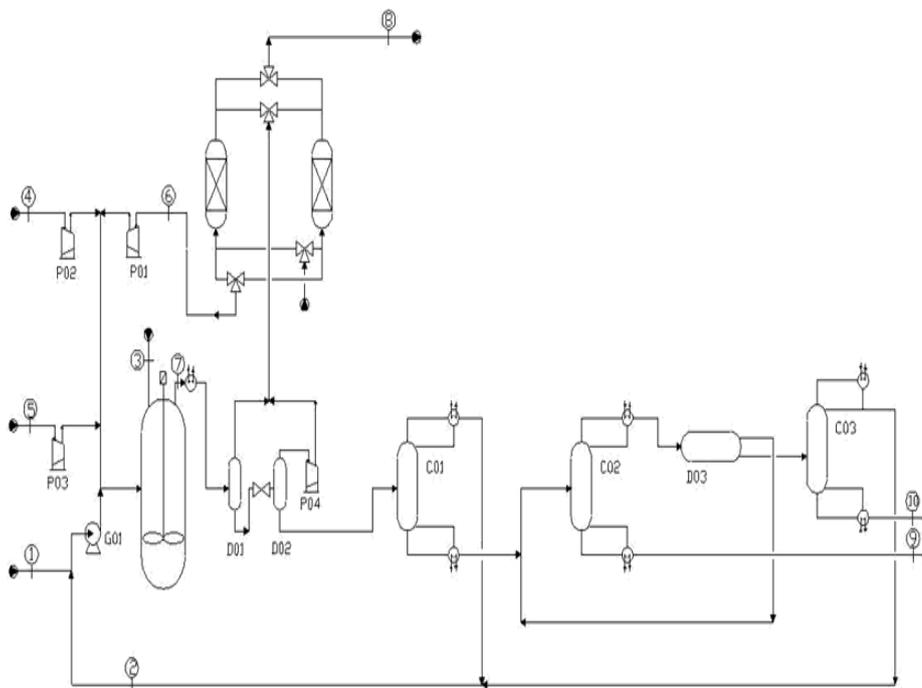


Figura 4.3: Schema di processo per la sintesi del DMC.

I seguenti prodotti sono immessi all'interno del reattore:

- 970 g/h (linea 1) di metanolo;
- 8786 g/h (linea 2) di un flusso liquido riciclato composto da 77,3% in peso di metanolo e 22,7% in peso di dimetilcarbonato;
- 15,7 g/h (linea 3) di HCl al 37%;
- 1160 NI/h (linea 4) di un flusso di monossido di carbonio al 93%;
- 235 NI/h (linea 5) di ossigeno con una purezza del 98%;

- 10500 NI/h (linea 6) di un flusso gassoso riciclato composto per l'84% di monossido di carbonio, 0,7% di ossigeno, 4,5% di CO₂ ed il resto formato da gas inerti (H₂, N₂, CH₄, Ar);

La composizione della miscela liquida contenuta nel reattore è la seguente: 62,9% di CH₃OH, 32,2% di DMC, 4,9% di H₂O.

Il flusso di gas e vapori che fuoriescono dal reattore , attraverso la (linea 7), è raffreddato in uno scambiatore e portato alla temperatura di 20°C.

1300 g/h di DMC (linea 9) e 281 g/h di acqua (linea 10) prodotta dalla reazione sono stati separati per distillazione estrattiva.

La separazione del DMC dall'acqua e alcol metilico è molto complicata a causa della formazione di un azeotropo⁷ che rende molto difficile la separazione stessa; la distillazione estrattiva, che utilizza esano come solvente, può essere una tecnica in grado di far fronte a tale problema. [39].

4.3.3 Caratterizzazione del sistema

I dati di inventario sono stati raccolti nel dataset di processo, DMC costruito col software GABI 4 ed inserito nel suo database. È stata considerata la produzione di 1 kg di dimetil carbonato in un ipotetico impianto industriale collocato in Europa.

Allo scopo di implementare i dati di processo da inserire nel dataset, carenti in letteratura, si è simulato lo schema dell'impianto industriale di produzione del DMC con l'utilizzo di un software specifico, *Aspen Plus 11.1* ottenendo i flussi di materiali ed energetici.

4.3.4 Materie prime utilizzate

Il calcolo del consumo di materie prime è stato svolto considerando i dati contenuti in un brevetto [38], essi sono stati opportunamente riscaldati in quanto esistevano delle variazioni sul grado di purezza tra i valori richiesti dal brevetto ed i valori contenuti nel database del software GABI 4.

⁷ Azeotropo: Un azeotropo è una miscela di due o più liquidi che per ebollizione dà un vapore di composizione uguale a quella del liquido da cui si libera.

In particolare queste variazioni sono state calcolate per i seguenti composti:

- Monossido di carbonio (CO)
- Ossigeno (O₂)
- Acido cloridrico (HCl)
- Idrossido di sodio (NaOH)

In tabella 8 sono elencate le materie prime utilizzate per la sintesi del DMC e le quantità relative.

Input	kg*kg⁻¹ di DMC
Monossido di carbonio	1,1
Idrogeno	0,0055
Ossigeno	0,27
Azoto	0,0045
Metanolo	0,75
Acido cloridrico	0,02
Idrossido di sodio	0,00090
Acqua	0,0076

Tabella 8: consumo di materie prime per la produzione di 1 kg di DMC

Consumi energetici

I consumi energetici, tabella (9), per la produzione di 1 kg di dimetil carbonato sono stati calcolati utilizzando il software *Aspen plus 11.1*, per la simulazione del processo produttivo.

Input	MJ*kg⁻¹ di DMC
ENERGIA TERMICA	13
ENERGIA ELETTRICA	0,95

Tabella 9: consumi energetici per la produzione di 1kg di DMC

Emissioni in aria

Per quanto riguarda le emissioni in aria, si è sempre fatto riferimento ai calcoli ottenuti dall'utilizzo del software *Aspen plus 11.1*,

Output	kg*kg⁻¹ di DMC
Diossido di carbonio	5E-3
Azoto	4,5E-3
Ossigeno	4,5E-2

Tabella 10: valori stimati di emissioni in aria

Si è ipotizzato di utilizzare come combustibili la corrente di spurgo del processo (che contiene DMC, metanolo, idrogeno e monossido di carbonio) e il riutilizzo come energia termica del calore prodotto ottenendo così un risparmio di combustibile.

Emissioni in acqua

Nel processo è prevista una bassa emissione di reflui pari a 0,22 kg/h. Si tratta di acqua che contiene quantità di HCl e composti clorurati (non specificati) che vengono adsorbiti sulle resine a scambio ionico, ottenendo così una soluzione acquosa di cloruro di sodio che può essere direttamente scaricata a mare.

Trasporti

Non si hanno informazioni sulle distanze di trasporto dei materiali. Si assumono distanze standard valide per impianti industriali in Europa: 100 km di trasporto con il camion e 600 km con il treno [37].

Qualità dei dati

La disponibilità e la qualità dei dati è soddisfacente: la sorgente principale dei dati di processo è un brevetto industriale per la produzione di dimetilcarbonato datato 1992 introdotto negli anni '80 dall'azienda petrolchimica EniChem. L'utilizzo del software *Aspen Plus* ha contribuito all'elaborazione e all'integrazione dei dati reperiti in letteratura.

4.4 Valutazione dell'impatto ambientale del ciclo di vita di 1 kg di DMC.

La raccolta e l'elaborazione dei dati nella fase di inventario si è rivelata ricca di informazioni relative all'utilizzo delle materie prime e alle emissioni nell'ambiente. La valutazione degli impatti si è svolta attraverso le fasi di classificazione e caratterizzazione dove si sono convertiti i dati di bilancio forniti dall'inventario in una serie di valori di impatto per permettere di valutare gli effetti del sistema in esame. Per caratterizzare gli impatti si è utilizzato il metodo di analisi "CML 2001". Tale metodo è stato sviluppato dal Centre of Environmental Science (CML) dell'Università di Leiden, in Olanda.

Le categorie di impatto del metodo CML 2001 utilizzate in questo studio sono: tabella

11

Categoria d'impatto	sigla	indicatore
<i>Acidificazione</i>	AP	[kg SO ₂ -eq]
<i>Eutrofizzazione</i>	EP	[kg PO ₄ -eq]
<i>Ecotossicità in acqua dolce</i>	FAETP	[kg DCB-eq]
<i>Potenziale di riscaldamento globale</i>	GWP	[kg CO ₂ -eq]
<i>Tossicità umana</i>	HTP	[kg DCB-eq]
<i>Riduzione strato di ozono</i>	ODP	[kg R11-eq]
<i>Formazione di ossidanti fotochimici</i>	POCP	[kg etene-eq]
<i>Ecotossicità terrestre</i>	TETP	[kg DCB-eq]
<i>Consumo di risorse non rinnovabili</i>	ADP	[kg Sb-eq]

Tabella 11: categorie d'impatto utilizzate

I risultati ottenuti nella fase di caratterizzazione sono contenuti nella tabella (12), dove sono indicati, oltre agli impatti della produzione di 1 kg di DMC, anche gli impatti dei suoi precursori chimici.

<i>Categoria</i>	<i>Indicatore</i>	<i>DMC</i>	<i>CH₃OH</i>	<i>O₂</i>	<i>CO</i>
<i>AP</i>	[kg SO ₂ -Equiv.]	3,4E-03	2,1E-03	8,1E-05	8,2E-04
<i>EP</i>	[kg PO ₄ -Equiv.]	2,3E-03	2,4E-04	6,6E-06	7,9E-05
<i>FAETP</i>	[kg DCB-Equiv.]	2,9E-03	1,5E-03	6,5E-05	6,5E-04
<i>GWP</i>	[kg CO ₂ -Equiv.]	2,90	1,2	4,7E-02	5,8E-01
<i>HTTP</i>	[kg DCB-Equiv.]	4,2E-02	2,6E-02	1,3E-03	6,7E-03
<i>ODP</i>	[kg R11-Equiv.]	3,5E-08	6,2E-09	7,8E-09	1,8E-08
<i>POCP</i>	[kg Ethene-Equiv.]	6,3E-04	3,3E-04	5,3E-06	1,7E-04
<i>TETP</i>	[kg DCB-Equiv.]	1,6E-03	7,5E-04	3,3E-05	4,6E-04
<i>ADP</i>	[kg Sb-Equiv.]	9E-05	4,7E-05	6,0E-06	1,8E-05

Tabella 12: risultati della fase di caratterizzazione

Come già anticipato nel capitolo 2, secondo le norme ISO le fasi di normalizzazione e ponderazione non sono obbligatorie e non sono state considerate.

4.4.1 Interpretazione del ciclo di vita e identificazione dei parametri significativi.

I risultati della fase di caratterizzazione degli impatti sono stati elaborati e visualizzati in diversi grafici, per rendere più chiari i diversi confronti effettuati, ed agevolare l'interpretazione dei dati.

Nel grafico (4.1), sono illustrati gli impatti generati dal ciclo di vita, entro i confini di sistema considerati, di 1 kg di DMC.

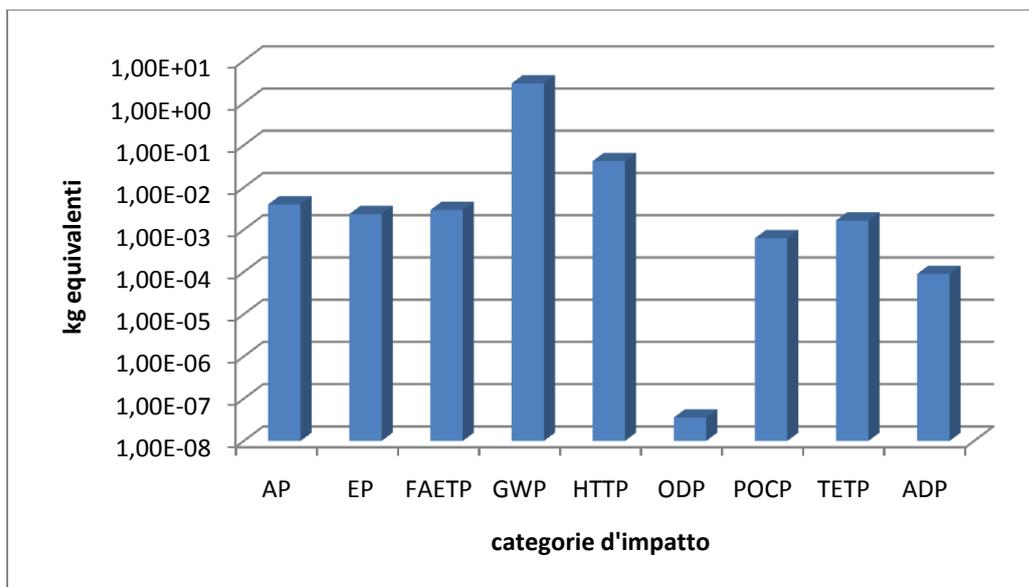


Grafico 4.1: impatti generati dalla produzione di 1 kg di DMC

Da una prima analisi si può vedere come l'impatto più consistente sia generato dall'emissione di gas ad effetto serra (3 kg di CO₂-eq), in secondo luogo dalle emissioni di sostanze tossiche per l'uomo (40 g di DCB-eq) e di sostanze acidificanti (4 g di SO₂-eq). Risulta evidente come la categoria di impatto relativa alle sostanze che impoveriscono lo strato di ozono atmosferico sia quello meno rilevante (0,04 mg di R11-eq). Considerando la categoria d'impatto "Impoverimento dello ozono stratosferico" e analizzando il processo produttivo del DMC, si osserva come i processi produttivi dei tre principali precursori (CO, O₂ e metanolo) impattino assai poco su questa categoria (grafico 4.2); infatti, la produzione di monossido di carbonio, che contribuisce per il 60% sul totale (grafico 4.3), provoca l'emissione di soli 20 µg di sostanze ozono lesive.

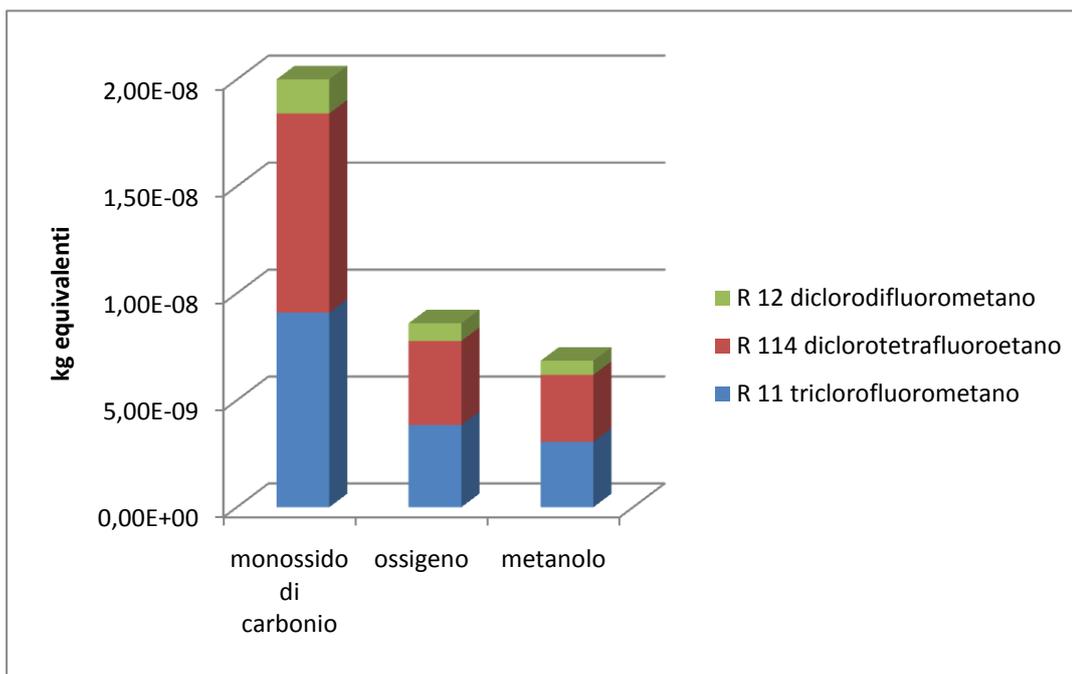


Grafico 4.2: flussi principali per la degradazione dello strato di ozono stratosferico

Il grafico (4.2) evidenzia anche le tre principali sostanze ozono lesive emesse durante i processi di produzione in questione: diclorodifluorometano R-12, diclorotetrafluoroetano R-114, trichlorofluorometano R-11.

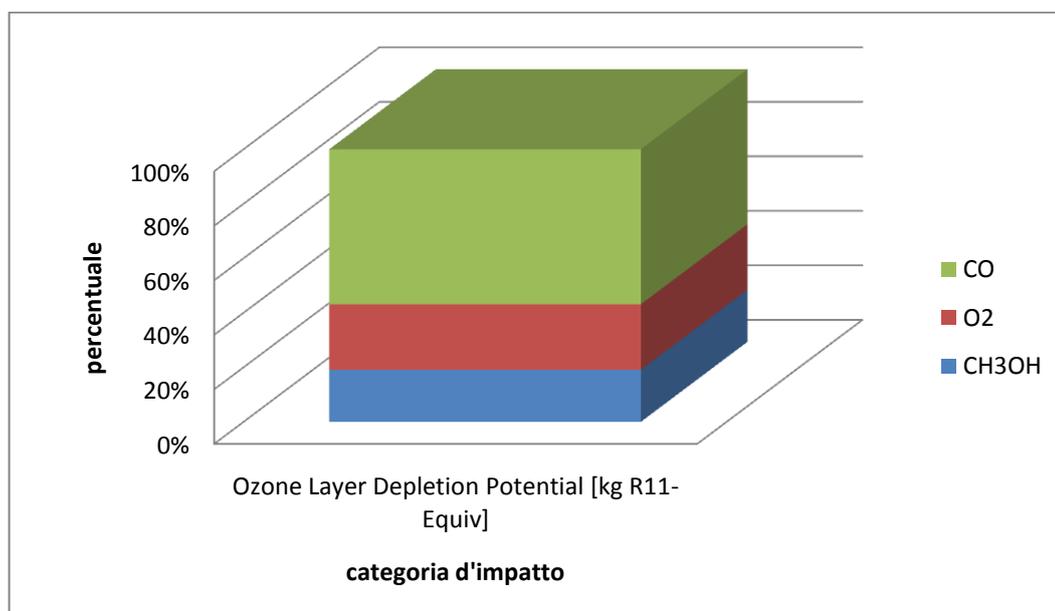


Grafico 4.3: contributi in percentuali dei precursori chimici del DMC

Nel grafico (4.4), sono stati rappresentati graficamente i diversi contributi in percentuali, dei principali precursori chimici del DMC, ovvero l'ossigeno, il metanolo e il monossido di carbonio per ognuna delle categorie d'impatto considerate.

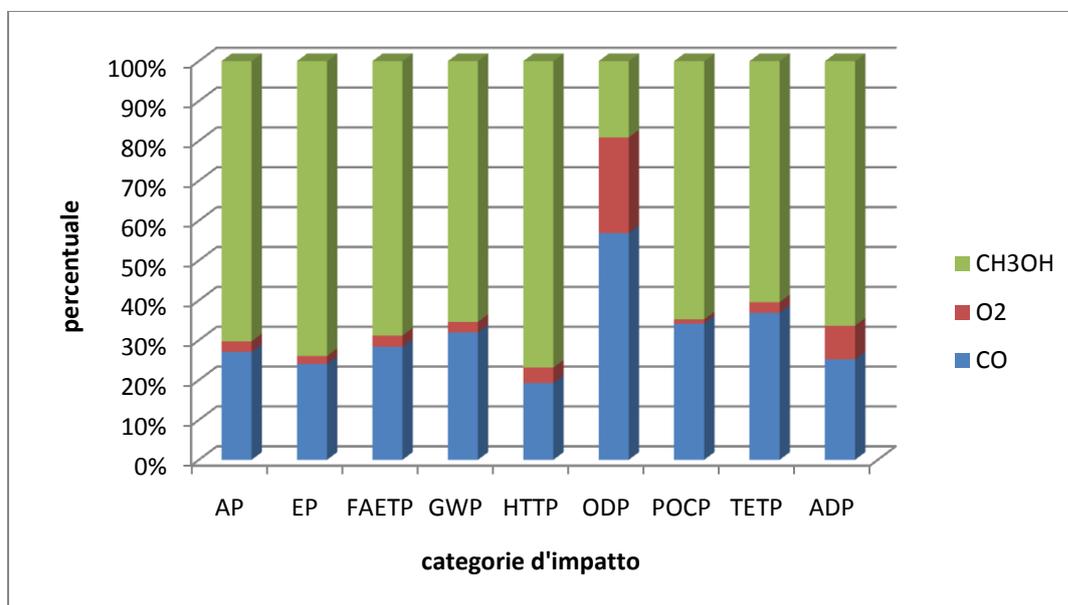


Grafico 4.4: caratterizzazione degli impatti ambientali relativi alla produzione di 1kg di [DMC].

Risulta evidente come la produzione di metanolo fornisca il maggior contributo a otto delle nove categorie d'impatto considerate, mentre la produzione di monossido di carbonio fornisca il maggior contributo alla categoria rimanente (ODP, distruzione della fascia di ozono), in ultima analisi la produzione di ossigeno risulta l'unità di processo che partecipa meno negativamente all'intero ciclo di vita.

4.4.2 Confronto con lo stato dell'arte.

Da quanto a noi noto, un unico lavoro scientifico è stato pubblicato relativamente all'analisi di life cycle assessment della sintesi del DMC. Tale lavoro è stato condotto da Aresta e collaboratori nel 1999 e riguarda un'analisi comparativa di processi di sintesi alternativi [40].

I processi di sintesi analizzati da Aresta et al. sono: quello tradizionale che impiega fosgene ed uno alternativo che impiega urea. Fra le ipotesi di lavoro effettuate da Aresta et al, si evidenzia il fatto che:

- non viene considerata la sintesi del metanolo;
- per taluni processi la quantità di energia necessaria non è stata calcolata (per essi è stato considerato solo il ΔG di reazione);
- non viene considerato l'utilizzo di energia termica;

Il grafico 4.5 confronta gli impatti indotti su 5 categorie di impatto dalle 3 vie alternative di sintesi del DMC: la carbonilazione (oggetto dei paragrafi precedenti), la via tradizionale con fosgene e la via con urea.

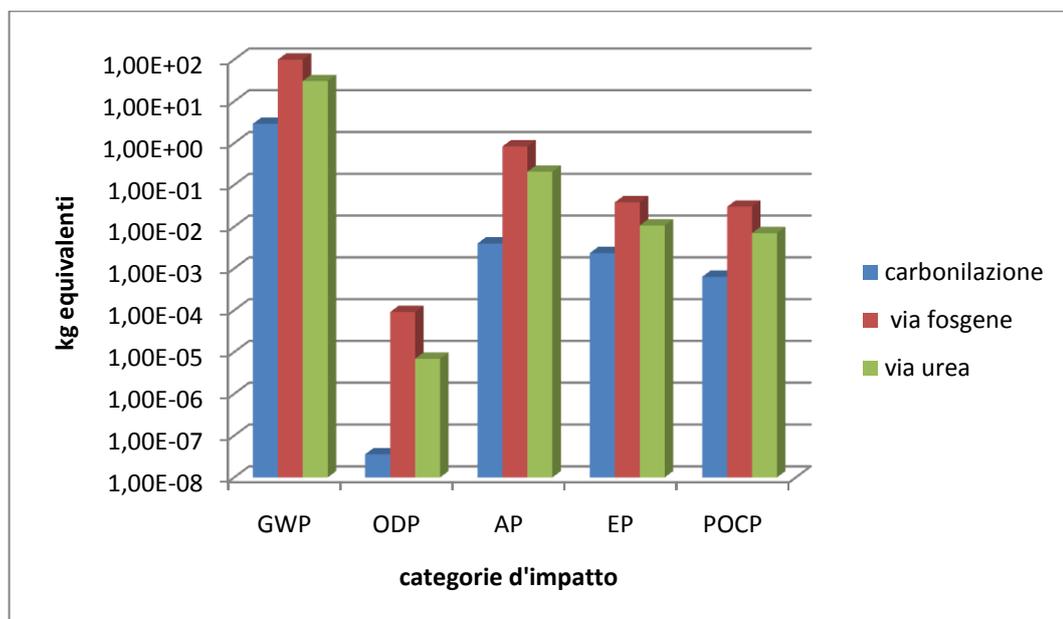


Grafico 4.5: confronto di tre diverse vie di sintesi per il DMC, carbonilazione, via fosgene e via urea.

Come è possibile osservare dal grafico, nonostante le numerose omissioni effettuate nel lavoro di Aresta et al. a causa della mancanza di dati, gli impatti riguardanti il processo di sintesi della carbonilazione ossidativa del metanolo risultano essere, in media, di due-tre ordini di grandezza inferiori di quelli indotti dalla via con fosgene e di uno-due ordini di grandezza minori rispetto a quelli indotti dalla via con urea. E' interessante anche evidenziare che l'andamento dei tre processi è molto simile, la categoria d'impatto GWP risulta la più elevata per i tre processi, seguita da acidificazione, eutrofizzazione, smog fotochimico e infine degradazione dello strato di ozono.

4.5 Banca dati DMC-BIOD

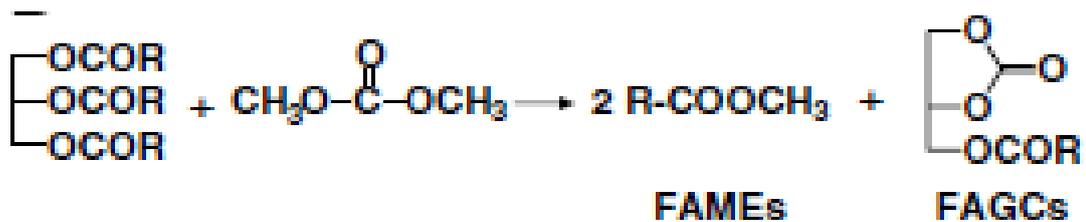
Il DMC-BIOD è un potenziale biofuel ottenuto facendo reagire olio di soia con dimetil carbonato. Le principali proprietà chimico fisiche del combustibile sono riportate in tabella 13

Proprietà	Valore	Unità
Numero di cetano	50	
Densità a 15 °C	0,9	kg m ⁻³
Punto di infiammabilità	160	°C
Viscosità cinematica a 40°C	5,6	°cSt

Tabella 13: proprietà chimico-fisiche del [DMC-BIOD] [35]

4.5.1 Breve descrizione della tecnologia di produzione del DMC-BIOD.

Il DMC-BIOD è ottenuto attraverso una esterificazione di una miscela di trigliceridi con uno o più carbonati alchilici, in questo caso dimetilcarbonato, in presenza di una soluzione metanolica di metossido di sodio come base catalitica, ottenendo così una miscela composta da esteri metilici di acidi grassi (FAMES) e acidi grassi esterificati del glicerol carbonato (FAGCs) secondo la reazione:



Reazione di transesterificazione tra acido grasso e dimetil carbonato.

Il catalizzatore è generalmente utilizzato in una quantità molare tra 1% o 10% rispetto alle quantità di trigliceride usato nella reazione.

L'olio e il dimetilcarbonato devono avere un basso contenuto di acqua, soprattutto quando i catalizzatori sono alcossidi o carbonati di metalli alcolici. L'acqua è estratta dai reagenti, prima dell'aggiunta del catalizzatore, attraverso una distillazione azeotropica.

La reazione avviene ad una temperatura tra i 60°C e i 159°C per un tempo che varia da 1 alle 24 ore [41].

Lo schema di processo per la sintesi del DMC-BIOD è mostrato in figura (4.4)

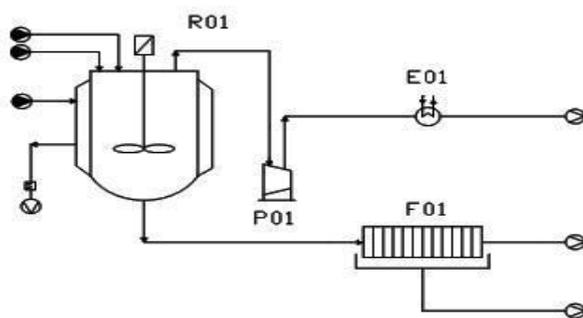


Figura 4.4: schema di processo per la sintesi del DMC-BIOD

La reazione è eseguita in un reattore batch di 4 m³ di volume (R01), con un processo discontinuo, all'interno del quale sono state immesse 2042 kg di olio di soia, 632 kg di dimetil carbonato e una soluzione metanolica di metossido di sodio al 30% in peso; il tutto viene portato ad una temperatura di 90 °C per 6 ore. In un secondo step viene

aggiunto una soluzione acquosa di acido fosforico all'85%, in particolare 17,3 kg, per neutralizzare il catalizzatore. Il precipitato solido formatosi durante la reazione, contenente fosfato di sodio, (NaH_2PO_4), viene infine filtrato attraverso l'apparato (F01) [41].

4.5.2 Caratterizzazione del sistema

I dati di inventario sono stati raccolti nel dataset di processo, DMC-BIOD costruito col software GABI 4 ed inserito nel suo database. È stata considerata la produzione di 1 kg di biocombustibile in un ipotetico impianto industriale collocato in Europa.

Allo scopo di implementare i dati di processo da inserire nel dataset, carenti in letteratura, si è ricostruito lo schema dell'impianto industriale di produzione del DMC con l'utilizzo di un software specifico, *Aspen Plus 11.1*

4.5.3 Materie prime utilizzate

Il calcolo del consumo di materie prime è stato svolto considerando i dati contenuti in un brevetto [41]. In tabella (13) sono elencate le materie prime utilizzate per la sintesi del DMC e le quantità relative.

Input	kg*kg⁻¹ di DMC-BIOD
Olio di soia	0,9
Dimetil carbonato	0,1
Metossido di sodio	2,8E-03
Acido fosforico	1,1E-03
Metanolo	6,4E-03

Tabella 13 consumo di materie prime per la produzione di 1 kg di DMC-BIOD.

Consumi energetici

I consumi energetici, tabella (14), per la produzione di 1 kg di dimetil carbonato sono stati calcolati utilizzando il software *Aspen plus 11.1*.

Input	MJ*kg⁻¹ di DMC-BIOD
ENERGIA TERMICA	1,6
ENERGIA ELETTRICA	0,05

Tabella 14: consumi energetici per la produzione di 1kg di DMC-BIOD

Trasporti

Non si hanno informazioni sulle distanze di trasporto dei materiali. Si assumono distanze standard valide per impianti industriali in Europa: 100 km di trasporto con il camion e 600 km con il treno [37].

Qualità dei dati

La disponibilità e la qualità dei dati è soddisfacente: la sorgente principale dei dati di processo è un brevetto per la produzione di DMC-BIOD datato 2005. I dati contenuti in questo brevetto sono stati moltiplicati per mille, affinché si passasse da una scala di laboratorio ad una scala industriale. L'utilizzo del software *Aspen Plus* ha contribuito all'elaborazione e al miglioramento dei dati reperiti in letteratura.

4.6 Valutazione dell'impatto ambientale del ciclo di vita di 1 kg di DMC-BIOD

Analogamente al caso del DMC, descritto precedentemente, la raccolta e l'elaborazione dei dati nella fase di inventario si è rivelata ricca di informazioni relative all'utilizzo delle materie prime e alle emissioni nell'ambiente. La valutazione degli impatti si è svolta attraverso le fasi di classificazione e caratterizzazione dove si sono convertiti i dati di bilancio, forniti dall'inventario, in una serie di valori di impatto per permettere di

valutare gli effetti del sistema in esame. Anche in questo caso il metodo di analisi “CML 2001” è stato utilizzato per caratterizzare gli impatti, considerando sempre le stesse categorie associate.

I risultati ottenuti nella fase di caratterizzazione sono contenuti nella tabella (15), dove sono indicati, oltre agli impatti della produzione di 1 kg di DMC-BIOD, anche gli impatti dei suoi precursori chimici.

Categoria	Indicatore	DMC-BIOD	Olio di soia	NaOH	CH ₃ OH
AP	[kg SO ₂ -Equiv]	4E-03	3E-03	7E-05	8,5E-06
EP	[kg PO ₄ -Equiv]	1E-02	1E-02	1E-05	1,5E-06
FAETP	[kg DCB-Equiv]	3E-02	2E-02	1E-03	3E-04
GWP	[kg CO ₂ -Equiv]	1,5E+00	1E+00	1,5E-02	5E-03
HTTP	[kg DCB-Equiv]	9E-02	8E-02	3,5E-03	2,5E-04
ODP	[kg R11-Equiv.]	5E-08	4E-08	9,5E-10	9E-10
POCP	[kg Ethe-Equiv]	2E-03	2E-03	5,5E-06	2E-06
TETP	[kg DCB-Equiv]	1E-03	6,5E-04	1,5E-04	9E-06
ADP	[kg Sb-Equiv.]	3E-03	2,5E-03	1E-04	1E-04

Tabella 15: risultati della caratterizzazione per il processo di produzione del DMC-BIOD

4.6.1 Interpretazione del ciclo di vita e identificazione dei parametri significativi.

I risultati della fase di caratterizzazione degli impatti sono stati elaborati e visualizzati in diversi grafici, per rendere più chiari i diversi confronti effettuati ed agevolare l’interpretazione dei dati.

Nel grafico (4.4), sono illustrati gli impatti generati dal ciclo di vita, entro i confini di sistema considerati, di 1 kg di DMC-BIOD.

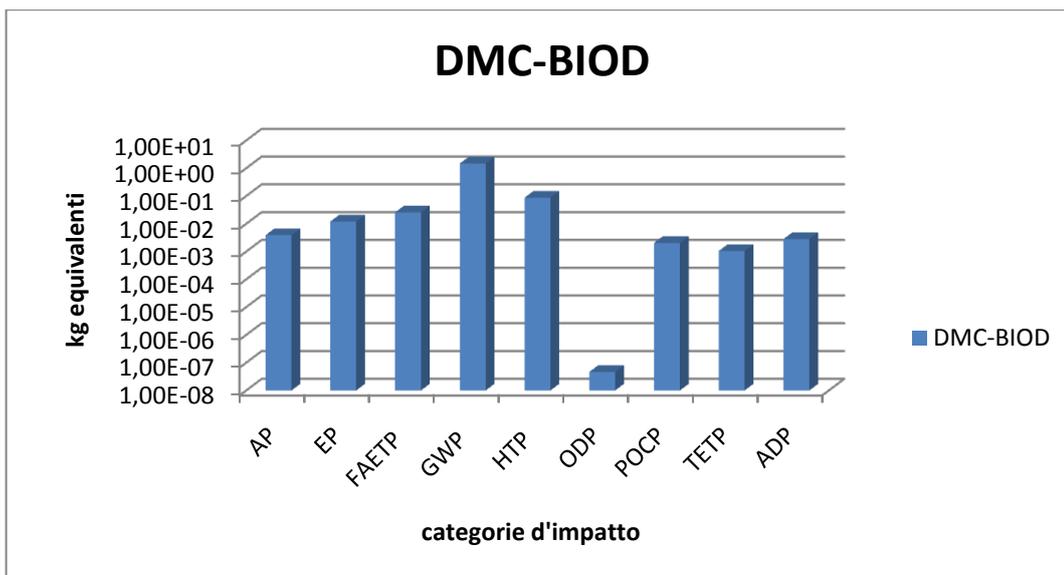


Grafico 4.4: impatti generati dalla produzione di 1 kg di DMC

Da una prima analisi si può vedere come l'impatto più consistente sia generato dall'emissione di gas ad effetto serra (1,5 kg di CO₂-eq), in secondo luogo dalle emissioni di sostanze tossiche per l'uomo (80 g di DCB-eq) e di sostanze tossiche per le acque dolci (30 g di DCB-eq). Nel grafico 4.5 sono stati rappresentati i diversi contributi percentuali dei principali precursori del DMC-BIOD ossia, metossido di sodio, dimetil carbonato e olio di soia, per ognuna delle categorie di impatto scelte.

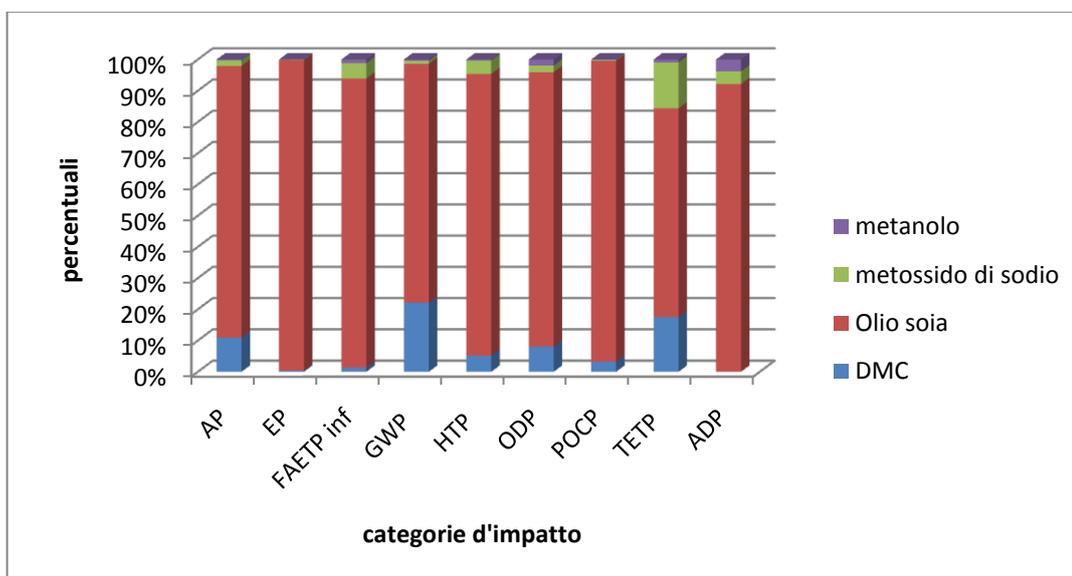


Grafico 4.5: Caratterizzazione degli impatti ambientali relativi alla produzione del DMC-BIOD

Ci si accorge come la produzione dell'olio di soia fornisca il maggior contributo a tutte le categorie d'impatto considerate; assai minori risultano i contributi dovuti alle produzioni di dimetil carbonato e di metossido di sodio e metanolo.

Di seguito verranno presentati in dettaglio alcune delle singole categorie d'impatto:

Riscaldamento globale

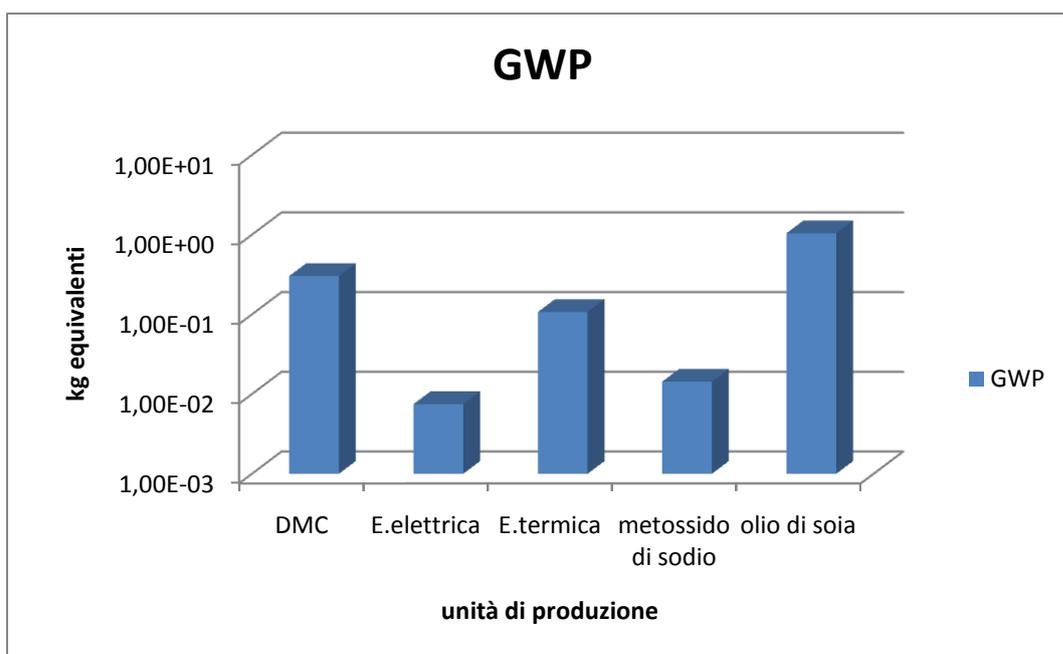


Grafico 4.6: caratterizzazione della produzione di DMC-BIOD, riscaldamento globale – 100 anni.

Il maggior contributo al riscaldamento globale è dato dal processo di produzione dell'olio di soia (grafico 4.6), probabilmente perché la coltivazione della materia prima e la lavorazione di essa stessa, rappresentano le fasi più critiche del processo e quelle che necessitano di maggiore energia. Considerando la categoria d'impatto "Riscaldamento globale" e analizzando le tre principali sostanze che contribuiscono all'effetto serra, emesse durante i processi di produzione in questione, (grafico 4.7) si vede come l'emissione di CO₂ sia il flusso maggiormente impattante per tutti e tre i processi produttivi. C'è da notare come l'emissione di protossido di azoto sia particolarmente rilevante nella produzione di olio di soia. Come osservato da (Panichelli e collaboratori) [42] l'emissione di N₂O deriva principalmente dall'utilizzo di fertilizzanti a base di azoto durante la fase di coltivazione.

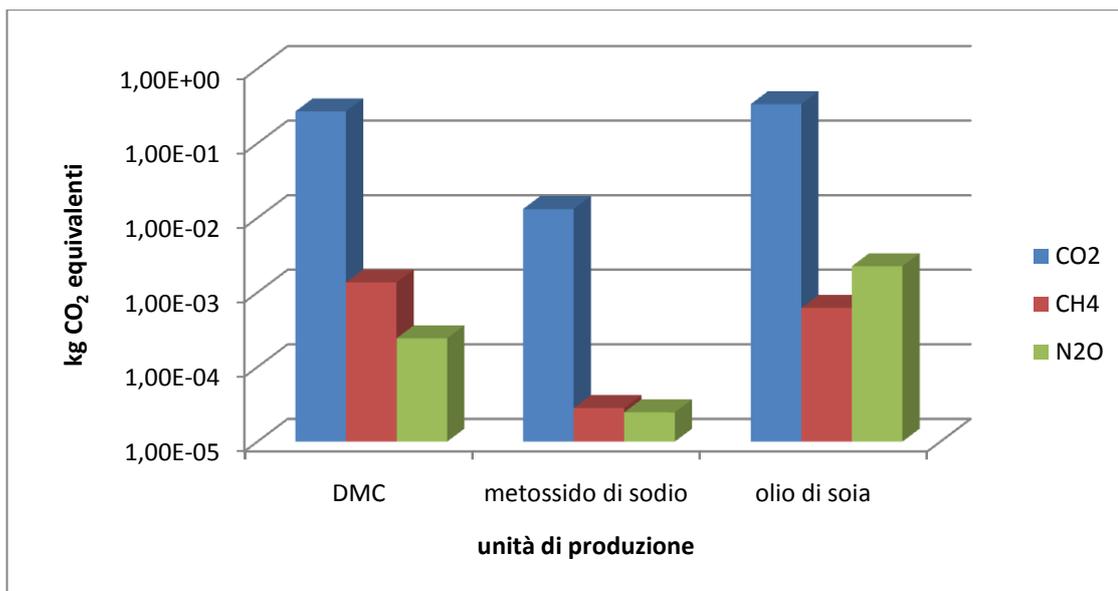


Grafico 4.7: flussi principali per la categoria d'impatto "Riscaldamento globale"

Tossicità

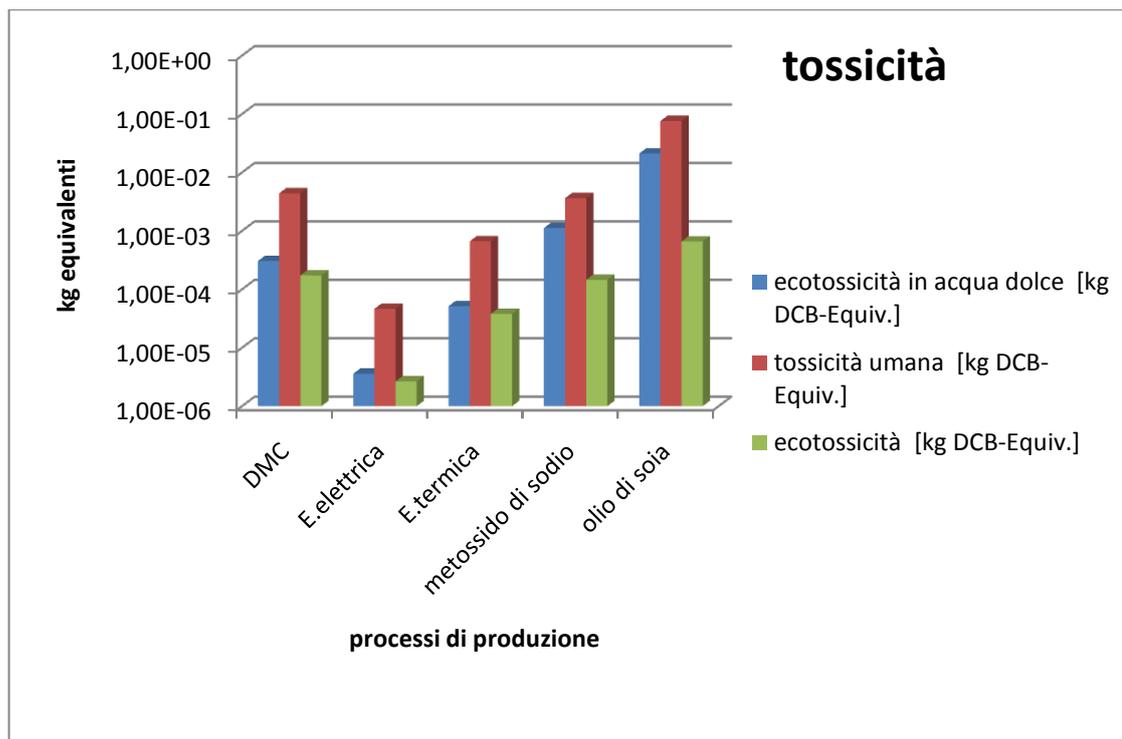


Grafico 4.8: caratterizzazione della produzione di DMC-BIOD, diverse tossicità a confronto: ecotossicità in acqua dolce FAETP, tossicità umana HTP, ecotossicità terrestre TETP.

È possibile confrontare i risultati della caratterizzazione per le diverse tipologie di tossicità considerate in quanto sono espresse con la stessa unità di misura: kg di 1,4-diclorobenzene equivalenti. Dal grafico (4.8) si evince che per tutte le fasi di produzione

considerate, la tossicità umana risulta essere la più rilevante soprattutto per la fase di produzione dell'olio di soia, probabilmente causata dall'emissione di benzene durante preparazione dei terreni alla coltivazione [42].

Potenziale di eutrofizzazione

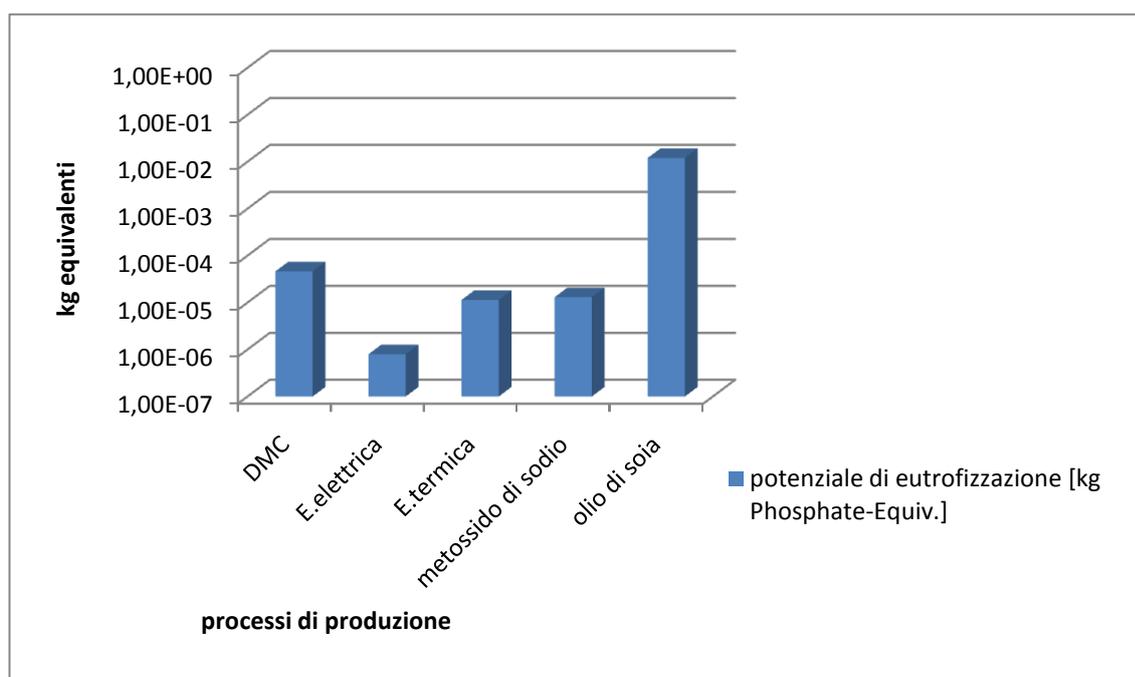


Grafico 4.9: caratterizzazione della produzione di DMC-BIOD, eutrofizzazione potenziale.

Il maggior contributo all'eutrofizzazione, grafico (4.9), anche in questo caso, proviene dalla produzione di soia. Questa categoria d'impatto è rappresentata soprattutto dall'emissione in aria di ammoniaca e di ossidi di azoto, analizzando il grafico 4.10 si nota come tali flussi hanno un maggior contributo sempre per la produzione di olio di soia

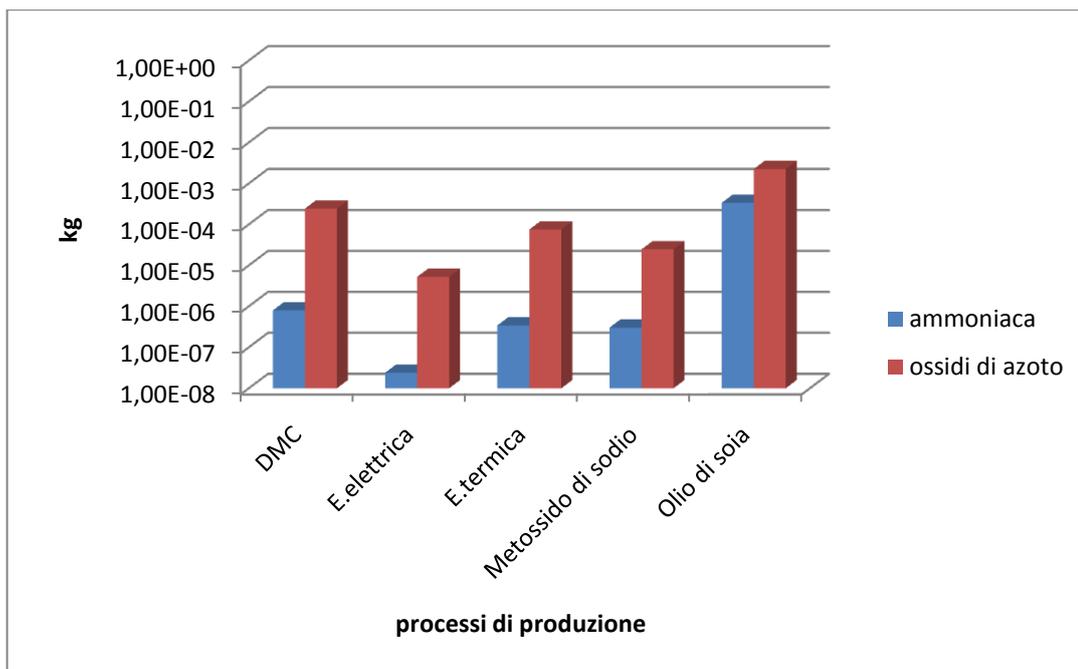


Grafico 4.10: flussi principali per la categoria d’impatto “Potenziale di eutrofizzazione”

Capitolo 5

5.1 Confronto tra biodiesel classico e DMC-BIOD

Come già detto nel paragrafo 4.1, in questo studio è stato effettuato un confronto tra i valori ottenuti dal ciclo di vita *cradle to gate* del DMC-BIOD e quelli del biodiesel classico. I dati di quest'ultimo processo sono disponibili nel database di Gabi 4 e quindi non è stato necessario ricostruire totalmente il processo produttivo, ma sono state apportate solamente delle modifiche. Il processo originale è localizzato in USA e di conseguenza, i consumi di energia elettrica e termica sono ascrivibile al mix energetico USA, l'ipotetico impianto di produzione di DMC-BIOD è, invece, stato localizzato in Germania. Per far sì che l'approvvigionamento di energia fosse simile per i due impianti, al processo classico di produzione di biodiesel, è stato variato, appunto, l'input di mix energetico necessario, conformandolo a quello tedesco. In tabella (16) sono mostrate le informazioni relative ai quantitativi di materiali ed energia utilizzati durante i due processi messi a confronto. L'unità funzionale di comparazione è 1 kg di biocombustibile prodotto. Il metodo sperimentale di produzione del biodiesel DMC-BIOD richiede, per 1 kg di prodotto, una quantità minore di olio di soia, e una maggiore quantità di energia termica, oltre al fatto che in uscita dal processo non compare il glicerolo.

Inventario	DMC-BIOD	Biodiesel classico
Materie prime kg		
Olio di soia	9E-1	1E+00
Metanolo	6,4E-03	1,1E-01
DMC	1E-1	
H ₂ O	6,6E-03	2,7E-02
H ₃ PO ₄	1,5E-03	1,1E-02
CH ₃ ONa	2,8E-03	
Energia termica (MJ)	1,6E+00	9,2E-01
energia elettrica (kW)	5E-02	1,5E-01
Prodotti		
FAME		1
FAMEs+FAGCs	1	
Glicerolo		1,1E-01
Rifiuti		
NaH ₂ PO ₄	4,4E-04	
Waste heat (MJ/h)		1,5E+00

Tabella 16: materiali ed energie utilizzate per la produzione di 1kg di biodiesel per ogni processo.

5.2 Impatti ambientali generati dai due differenti processi.

Anche in questa fase sono state considerate le stesse categorie d'impatto utilizzate nelle fasi precedenti. Gli impatti per unità di massa dei due processi di produzione sono visualizzati nel grafico (5.1)

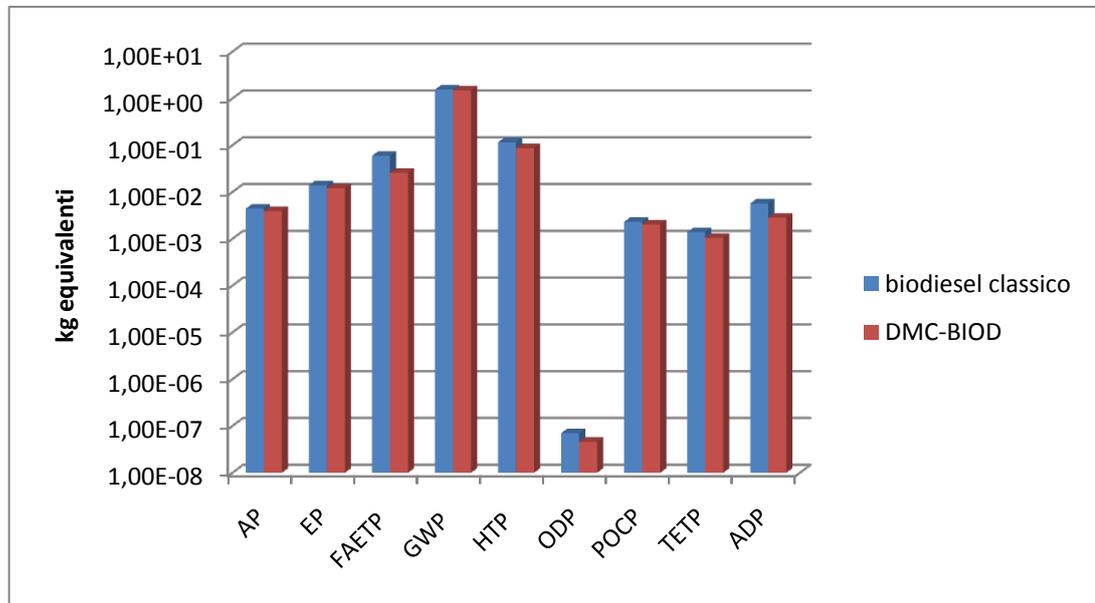


Grafico 5.1: confronto degli impatti tra i due processi di produzione

In prima analisi si può vedere come le emissioni dei due processi produttivi siano molto simili per tutte le categorie d'impatto: i valori degli indicatori relativi alle diverse categorie sono sempre dello stesso ordine di grandezza. Per facilitare il confronto tra i due processi, gli impatti sono stati normalizzati rispetto al Biodiesel classico grafico (5.2)

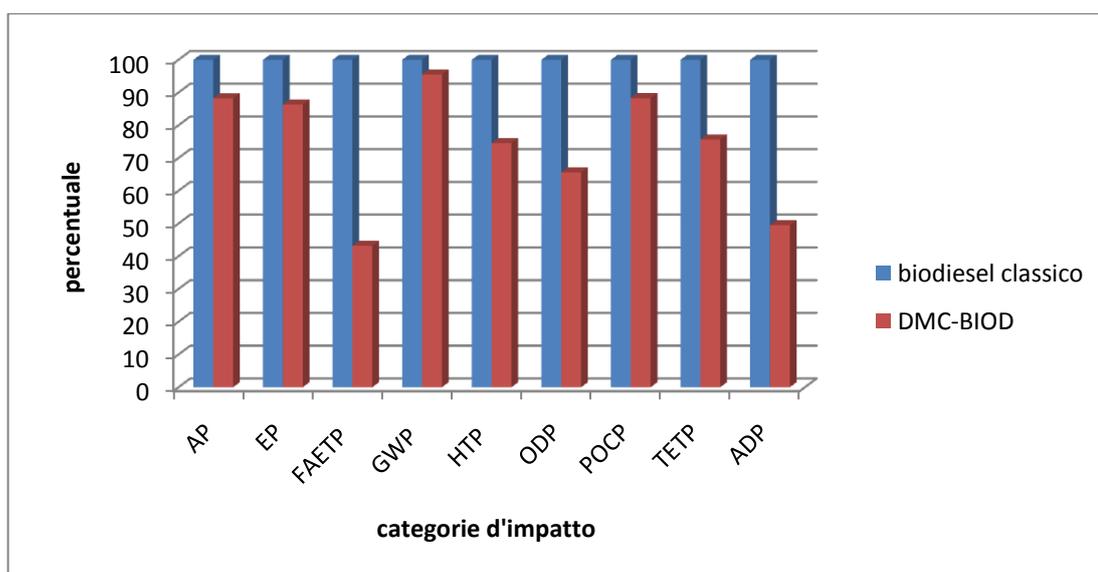


Grafico 5.2: confronto impatti tra i due processi normalizzati rispetto al biodiesel

Le differenze più evidenti si riscontrano per le categorie che si riferiscono alla tossicità, (tossicità in acqua dolce FAETP circa il 60% in meno, terrestre TETP il 30% in meno ed umana HTP 30% in meno), alla degradazione dello strato di ozono circa (ODP) il 30% in meno e all'esaurimento delle risorse non rinnovabili (ADP), circa il 5% in meno. I bassi valori ottenuti per le tossicità possono derivare dall'utilizzo del dimetil carbonato come reagente che risulta essere meno impattante rispetto al metanolo, sia a causa del minore quantitativo di energia sia per la tipologia e i minori quantitativi di materie prime impiegate per la sua produzione. Lo stesso risultato è ottenuto da Harding e collaboratori in uno studio riguardante un LCA comparativo fra il processo classico di produzione del biodiesel e un processo tramite catalisi enzimatica [43].

Il consumo di risorse abiotiche (categoria ADP) nella produzione di DMC-BIOD risulta circa il 50% in meno rispetto alla produzione convenzionale di biodiesel. Dall'analisi dei singoli contributi alla categoria d'impatto di riferimento, ciò sembra ascrivibile in parte alla maggior resa dell'olio di soia e soprattutto alla sostituzione del metanolo con il dimetil carbonato come reagente.

I processi prodotti in questione sono stati divisi in 4 unità di processo denominate:

- **Olio di soia:** unità di processo che comprende la fase di coltivazione, raccolta e trattamento.
- **Transporti:** unità di processo che fa riferimento al quantitativo di energie utilizzate per il trasporto delle materie prime e km effettuati.
- **Chemicals:** unità di processo che comprende i composti chimici necessari per la sintesi dei biocombustibili (metanolo, dimetil carbonato, catalizzatori).
- **Energia:** quantitativo di energia (E.elettrica, E.termica) utilizzata negli impianti di produzione simulati per questo studio.

Tale suddivisione è stata effettuata per mettere in evidenza gli impatti generati dai singoli processi e, quindi, individuare le fasi critiche, grafico (5.3-5.4)

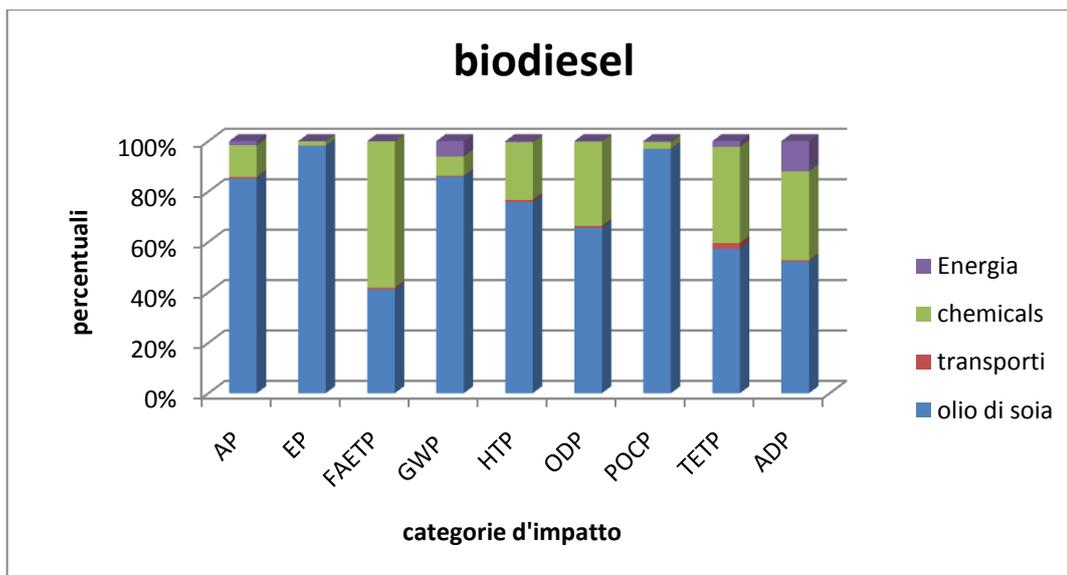


Grafico 5.3: impatti generati dalle unità di processo per la produzione di biodiesel

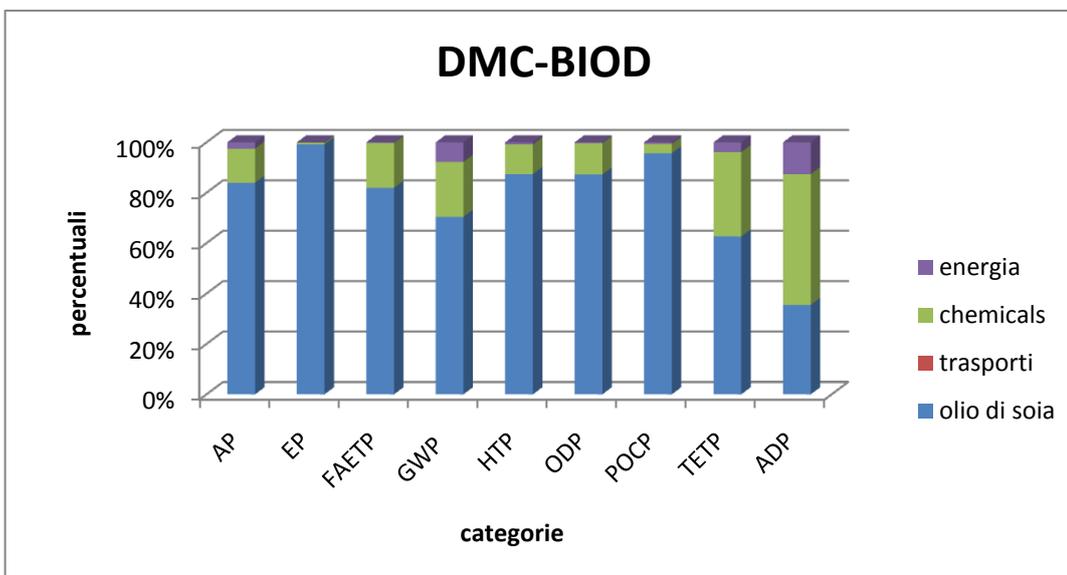


Grafico 5.4: impatti generati dalle unità di processo per la produzione di DMC-BIOD.

Da una prima visualizzazione si vede come il peso percentuale delle singole unità di processo siano praticamente simili.

La fase più critica risulta essere l'unità di processo '**Olio di soia**' a conferma del fatto che tutte le fasi necessarie per l'ottenimento della materia prima sono le più critiche dal punto di vista ambientale.

L'unica differenza evidenziata si riscontra nell'unità di processo '**Chemicals**'.

Questo risultato indica che la considerazione del dimetil carbonato come solvente meno tossico, fondata sul fatto che esso produca basse emissioni, per le categorie d'impatto

relativa alla tossicità, è confermata dal maggior contributo dell'unità di processo **'Chemicals'** per il processo di produzione del biodiesel classico.

Come ultima osservazione sui risultati ottenuti, si desidera evidenziare che nel processo di produzione di DMC-BIOD una sostanziale frazione di glicerolo (>65%) è incorporata nel biocombustibile nella forma di FAGCs mentre la frazione rimanente è incorporata nella forma di glicerolo carbonato dicarbonato che possono essere utilizzati come intermedi chimici o additivi; Quantitativamente ciò significa che per 1 kg di biodiesel prodotto si ottengono 0,1098 g di glicerolo mentre per la stessa quantità di DMC-BIOD si producono circa 0,03 g di carbonati e dicarbonati di glicerolo. la presenza di tali composti nel biocombustibile causa degli effetti svantaggiosi sulle proprietà di flusso del biocombustibile rispetto al classico biodiesel, determinando una maggiore viscosità che può influenzare il comportamento del biocombustibile [35].

Secondo la direttiva 2009 /30/ CE del parlamento europeo e del consiglio del 23 aprile 2009, entro il 2020 i fornitori di carburanti dovrebbero ridurre le emissioni di gas ad effetto serra prodotte durante il ciclo di vita fino al 10%, la riduzione dovrebbe essere ottenuta utilizzando biocarburanti o carburanti alternativi nonché riducendo il rilascio in atmosfera e la combustione in torcia nei siti di combustione.

Supponendo che tale riduzione avvenisse solo attraverso la sostituzione del diesel con il biodiesel, ciò significherebbe che nel 2020 si avrà un consumo di biodiesel pari a circa 30.000.000 tonnellate equivalente alla produzione di circa 3.000.000 tonnellate di glicerolo.

Ciò porterebbe ad una difficile se non impossibile, allocazione sul mercato del glicerolo stesso.

Conclusioni

In questo studio sono stati analizzati due differenti processi di produzione di biodiesel: il processo convenzionale che utilizza catalisi alcalina e come reagente metanolo e un nuovo processo di produzione che utilizza come reagente dimetil carbonato. L'analisi del ciclo di vita-cradle to gate, è stata utilizzata come strumento per determinare gli impatti ambientali generati dai due processi. I risultati mostrano che le differenze sostanziali tra i due processi riguardano il minor contributo del processo produttivo del DMC-BIOD a quattro categorie d'impatto: la tossicità umana, l'ecotossicità acquatica e terrestre e l'utilizzo delle risorse non rinnovabili. Tali differenze possono essere attribuite alla sostituzione del metanolo con il dimetil carbonato come solvente che richiede un processo produttivo meno dispendioso dal punto di vista energetico e meno impattante dal punto di vista della tossicità delle emissioni .

Il confronto dell'impatto ambientale causato dai due processi mette in risalto due aspetti importanti della produzione. In primis non c'è stata una vera e propria sostituzione del metanolo con dimetil carbonato, ma un semplice spostamento del suo utilizzo nel ciclo di vita. L'impatto ambientale derivante dal metanolo è stato solamente spostato lungo la catena di produzione: dalla esterificazione dell'olio di soia alla sintesi del dimetil carbonato. Inoltre, scorporando gli impatti dei due processi produttivi dall'impatto globale, ci si accorge come la fase di produzione della materia prima, in questo caso l'olio di soia, sia la più critica dal punto di vista ambientale per tutte le categorie d'impatto considerate.

Un aspetto sostanziale che differenzia i due processi produttivi anche dal punto di vista ambientale è la mancata formazione del 1,2,3 propantriolo come co-prodotto nella sintesi del DMC-BIOD. Tale aspetto è assai rilevante considerando la difficile collocazione sul mercato del glicerolo causata da una crescente produzione di biodiesel che probabilmente andrà ulteriormente aumentando nei prossimi anni.

Si desidera infine illustrare i possibili sviluppi dello studio. Essi sono molteplici, e comprendono: il miglioramento dell'analisi "cradle to gate" del DMC-BIOD attraverso l'implementazione di informazioni aggiuntive; l'effettuazione di analisi "cradle to gate" su altri solventi utilizzati per la sintesi del biodiesel tramite il software GABI-4; e, soprattutto, l'effettuazione di un'analisi LCA dei due processi di produzione che comprenda anche la fase di utilizzo dei biocombustibili.

Bibliografia

- [1] Zhang Y, Dube MA, Mclean DD, Kates M. Biodiesel production from waste coking oil: 1. Process design and technologic assessment. *Bioresource Technology* 2003; 89:1-16
- [2] Zhang Y, Dube MA, Mclean DD, Kates M. Biodiesel production from waste coking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresource Technology* 2003;90:229-40
- [3] Van Gerpen J. Biodiesel processing and production. *Fuel Process Technol* 2005;86:1097.107.
- [4] Tyson KS. DOE analysis of fuels and coproducts from lipids. *Fuel Process Technol* 2005;86:1127.36.
- [5] Notari M, Rivetti F. Use of a mixture of esters of fatty acids as fuel or solvent. Patent No. WO2004/052874 to Polimeri Europa; 2004.
- [6] European biodiesel board
- [7] Biofuels Research Advisory Council, *Biofuels in the European Union, A vision for 2030 and beyond*, (2006).
- [8] Libro verde: una strategia europea per un'energia sostenibile, competitiva e sicura, (2006).
- [9] Zhang Y, Dubè MA, McLean DD, Kates M. Review paper: Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresour Techol* 2003; 89: 1-16.
- [10] Watanabe Y, Shimada Y, Sugihara A, Noda H, Fukuda H, Tominaga T. Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using immobilized *Candida Antarctica* lipase. *J Am Oil Chem Soc* 2000; 77(4):355-60.
- [11] F. Rivetti, Dimethylcarbonate: an Answer to the Need for Safe Chemicals, in *Green Chemistry: Challenging Perspectives*, P. Tundo, P. Anastas (Eds.), Oxford University Press, Oxford, 2000, 201.
- [12] F. Rivetti, U. Romano, D. Delledonne, Dimethylcarbonate and its Production Technology, in *Green Chemistry. Designing Chemistry for the Environment*, P.T. Anastas, T.C. Williamson (Eds.), ACS Symp. Ser., 626, American Chemical Society, Washington, D.C., 1996, 70.

- [13] U. Romano, R. Tesei, M. Massi Mauri, P. Rebora, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1980, 19, 396.
- [14] F. Rivetti, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIc Chimie*, 2000, 3, 497.
- [15] F. Mizia, *INCA News*, 2000, 1(2), 7.
- [16] EniChem, Scheda Dati di Sicurezza N° 501/S-I Carbonato di metile, Rev. Aprile 1998.
- [17] B.P. Whim, P.C. Johnson (Eds.), *Directory of Solvents, Part II*, Blackie Acad. & Prof., Londra, 1996.
- [18] J.L. Glimois, D. Paoli, M. Martial Chabanel, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 1973, 277, 125.
- [19] L.H. Horsley, *Azeotropic Data III*, *Adv. Chem. Ser.*, 116, American Chemical Society, Washington D.C., 1973.
- [20] D.B. Bigley, C.M. Wren, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1972, 926.
- [21] J.T.D. Cross, R. Hunter, V. R. Stimson, *Aust. J. Chem.*, 1976, 29, 1477.
- [22] A. Skrabal, *Monatsh.*, 1917, 38, 305.
- [23] P.A. Bristow, J.G. Tillet, D.E. Wiggins, *J. Chem. Soc., B* 1968, 1360.
- [24] D. Stoye, *Solvents*, in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, 5° Ed., Vol. A24, VCH, Berlino, 1993, 454.
- [25] M. Bilde, T.E. Møgelberg et al., *J. Phys. Chem. A*, 1997, 101, 3514.
- [26] M.E. Jenkin, G.D. Hayman, *Atmos. Environ.*, 1999, 33, 1275.
- [27] A.I. Yezrielev, G.A. Knudsen, et al., *PCT Int. Appl. WO 99/57217*, 1999.
- [28] SETAC, "Guidelines for Life Cycle Assessment: a code of practice", Bruxelles, 1993; <http://www.setac.org>, società di tossicologia e chimica ambientale, con sede a Bruxelles, fornisce informazione sul LCA e sull'ecodesign, inoltre fornisce una bibliografia puntuale, acquistabile in internet.
- [29] Carnimeo G., Frey M., Araldo F., "Gestione del prodotto e sostenibilità", IEFE Bocconi 2001;
- [30] Commissione Europea, "Libro verde sulle Politiche Integrate di Prodotto", febbraio 2001
- [31] ISO International Standard Organization, "ISO 14000 – Meet the whole family!", ISO Document 1998-10/10000, 1998;

- [32] Streamlined LCA Workgroup "Streamlined Life-Cycle Assessment: A Final Report from the SETAC North America" , Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) And SETAC Foundation for Environmental Education, 1999.
- [33] CIT (Chalmers Industriteknik) Ekologik, www.ekologik.cit.chalmers.se, Chalmers University of Technology Goteborg, Sweden, 1998;
- [34] Weidema B., "Data, database and software for LCAs on food", Theme report for LCA-NET-food, 1999. Il rapporto è un'ampia e approfondita analisi dei dati necessari per eseguire l'LCA di alimenti , ma molte delle considerazioni svolte si possono estendere ad ogni studio di LCA.
- [35] D. Fabbri, V. Bevoni, M. Notari, F. Rivetti: Properties of a potential biofuel obtained from soybean oil by transmethylation with dimethyl carbonate. *Fuel* 86 (5/6): 690-697.
- [36] Eco-profiles of the European Plastics Industry-Methodology
- [37] Hischer R., Hellweg S., Capello C. and Primas A., (2005): Establishing Life Cycle Inventories of Chemicals Based on Differing Data Availability. *Int J LCA* 10 (1) 59 – 67
- [38] European Patent Application: EP 0534545A2 "Procedure for the production of alkyl carbonates"
- [39] Brevetto n°50740 A/78 "procedimento per separare dimetilcarbonato dal suo azeotropo con etanolo".
- [40] M. Aresta, M. Galatola: Life cycle analysis applied to the assessment of the environmental impact of alternative synthetic processes. The dimethylcarbonate case: part 1. *Journal of Cleaner Production* 7 (1999) 181-193.
- [41] United States Patent Application Publication: US 2005/0261144 A1, "Use of a mixture of esters of fatty acids as fuel or solvent".
- [42] L.Panichelli, A. Dauriat, E. Gnansounou: Life cycle assessment of soybean-based biodiesel in Argentina for export. *Int J Life Assess* (2009) 14:144-159:
- [43] K.G. Harding, J.S: Dennis, H. Von Blottnitz, S.T.L. Harrison: a life cycle comparison between inorganic and biological catalysis for the production of biodiesel. *Journal of Cleaner Production* 16 (2007) 1368-1378.

SITOGRAFIA

(siti internet consultati tra il mese di dicembre 2009 e marzo 2010)

[44]Ecoinventdatabase:<http://www.pre.nl/ecoinvent>

[45] BUWAL: <http://www.bafu.admin.ch>

[46] www.ivam.uva.nl

[47] www.pre.nl

[48] <http://www.gabi-software.com>

[49] www.ecobilan.com

[50] <http://www.ecoinvent.org/software/>

[51] http://www.pre.nl/eco-indicator99/eco-indicator_99.htm

[52] <http://www.aspentech.com/brochures/aspentechplus.pdf>

Sigle e Abbreviazioni

ADP	Consumo di risorse non rinnovabili
EP	Potenziale di Eutrofizzazione
FAETP	Ecotossicità in acqua dolce
GWP	Potenziale di riscaldamento globale
HTP	Tossicità umana
ODP	Riduzione strato di ozono
POCP	Formazione di ossidanti fotochimici
TETP	Ecotossicità terrestre
AP	Potenziale di Acidificazione
[kg SO ₂ -eq]	kg di biossido di zolfo equivalenti
[kg PO ₄ -eq]	kg di fosfati equivalenti
[kg DCB-eq]	kg di diclorobenzene
[kg CO ₂ -eq]	kg di diossido di carbonio
[kg DCB-eq]	kg di diclorobenzene
[kg R11-eq]	kg di triclorofluorometano
[kg etene-eq]	kg di etene
[kg DCB-eq]	kg di diclorobenzene
FAME	methyl ester of fatty acids
FAGCs	cyclic glycerol carbonate esters of fatty acids
IPPC	Integrated pollution prevention and control

Ringraziamenti

Voglio ringraziare tutte le persone che mi hanno aiutato a portare avanti questo lavoro di tesi. Prima di tutto la mia relatrice, la professoressa Serena Righi che mi ha permesso di fare questo “fantastico viaggio” all’interno del mondo LCA e per tutto il suo tempo dedicatomi per la compilazione, stesura della tesi e per i consigli nell’interpretazione.

Ringrazio l’Ingegnere Alessandro Tugnoli che mi ha dato una grosso aiuto per l’inventario dei dati, il Professore Carlo Stramigioli per i suoi consigli e il Professore Daniele Fabbri.

Ringrazio tutta la mia famiglia, papà Nino e il suo prezioso proverbio: “ *A mmienzu a funna u cappieddu nun nama perdiri* ” , mamma Clara e i suoi meravigliosi pacchi strabordanti di roba da mangiare, le mie sorelle Claudia ed Elisa per avermi detto sempre quale pantalone o camicia si abbinava perfettamente con il resto, Giovanni e le nostre battaglie sportive infinite: “Mannaggia Vanni come si fa a perdere 5 semifinali in 3 anni 12- 10 al quinto set sempre con gli stessi avversari? A Caucana perdemmo per 1 cm, e chi la dimentica quella palla.. boohh.

Un saluto e un grazie va alla mia nonna e alle buonissime provole che metteva nei pacchi.

Non posso dimenticare Andrea che mi ha aiutato a capire come si deve trattare con GABI (beh GABI non è una persona ma è un software, ma è dotato di un anima ha bisogno di essere sempre al centro dell’attenzione) e Beatrice compagna di laboratorio.

Concludo pensando anche a tutti i miei amici::: “Ciao Amici”.