

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**ANALISI DEL CICLO DI VITA DELLA
PRODUZIONE INDUSTRIALE DI ACIDO
TEREFTALICO: CONFRONTO TRA VIE
ALTERNATIVE DA FONTI RINNOVABILI**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Mirco Volanti

RELATORE

Chiar.mo Prof. Fabrizio Passarini

CORRELATORE

Prof. Fabrizio Cavani

Dott. Daniele Cespi

Dott.ssa Esmeralda Neri

Sessione III

Anno Accademico 2015-2016

ABSTRACT

A partire dalla seconda metà del Novecento l'uomo ha iniziato ad interrogarsi sulle criticità ambientali causate dai processi produttivi, sulle problematiche relative al consumo delle risorse fossili ed al suo rapporto con l'ecosistema in generale. È cresciuta la consapevolezza ambientale della società e con essa hanno iniziato a farsi largo i concetti di *green chemistry* e *sostenibilità* che hanno l'obiettivo di tracciare le linee guida per uno sviluppo che tenga conto non solo del profitto economico ma anche del benessere sociale ed ambientale. Come in tutti i campi anche quello dell'industria chimica si è mosso verso la ricerca di tecnologie di produzione più pulite, concentrando gli sforzi sull'utilizzo di materie prime rinnovabili e cercando di ridurre al minimo gli impatti derivanti dai processi.

In quest'ottica si inserisce la metodologia LCA, acronimo di *Life Cycle Assessment*, come strumento d'analisi in grado di valutare gli impatti legati a tutto il ciclo di vita di un prodotto o processo: dall'estrazione delle materie prime alla loro lavorazione, fino all'uso ed allo smaltimento. In questo elaborato di tesi viene studiata l'applicazione di tale metodologia ai processi chimici, in particolare alla produzione di acido tereftalico da fonti rinnovabili, al fine di individuare quale tra le vie di sintesi selezionate presenta il minor carico ambientale. Il confronto è posto tra cinque differenti processi produttivi: GEVO[®], BioForming[®], da DMF e acroleina, da HMF e etilene e una via alternativa da p-cimene. I primi due sono già avviati a livello industriale, mentre i restanti sono ancora in fase di sviluppo. Sono stati quindi modellati tutti gli scenari necessari a costruire le vie di sintesi che, a partire da biomassa, portassero alla produzione di acido tereftalico. Tra quelle indagate quattro vie prevedono la formazione di p-xilene, successivamente ossidato ad acido tereftalico tramite il processo Amoco[®], mentre l'ultima è proposta come alternativa poiché utilizza p-cimene come precursore per l'ottenimento della molecola d'interesse. Per la fase a monte di tutto il sistema, ossia quella di produzione delle materie prime (isobutanolo per il processo Gevo[®], zucchero per i processi BioForming[®], DMF + acroleina ed HMF + etilene e limonene per il processo da p-cimene), sono stati utilizzati i processi già presenti nella banca dati di riferimento, comprensivi degli aspetti energetici. Mentre per quanto riguarda i successivi passaggi, le richieste energetiche non sono state considerate per mancanza di uniformità nelle informazioni reperite.

I risultati ottenuti mostrano che per tutti i processi indagati il fattore di occupazione di suolo gioca un ruolo di primaria importanza, è infatti ascrivibile ad esso la maggior parte dell'impatto calcolato. Tra gli scenari indagati comunque quello da DMF e acroleina è quello che presenta i risultati peggiori in termini ambientali per tutti i confronti effettuati e ciò è associabile alla grande quantità di colza necessaria per ottenere il glicerolo da trasformare in acroleina. Gli altri processi mostrano risultati molto più bassi e vicini tra loro e si osserva che, ordinandoli dal più impattante al meno, i punteggi (espressi in single score, Pt) si distribuiscono nel seguente modo: processo GEVO[®], processo da HMF e etilene, via alternativa da p-cimene e processo BioForming[®]. Le altre categorie di danno intermedie che hanno mostrato risultati importanti sono: *Climate change* (divisa tra *Human health* ed *Ecosystems*), *Particulate matter formation*, *Terrestrial ecotoxicity* e *Fossil depletion*. Entrando nel dettaglio dei risultati è emerso che gli impatti di queste categorie derivano principalmente dalle fasi di coltivazione e lavorazione delle materie prime, sia perché si tratta di processi bio-based sia perché i contributi energetici dei processi a valle non sono stati valutati. L'andamento dei risultati è stato osservato anche dal confronto tramite metodo CED (*Cumulative Energy Demand*), che valuta il fabbisogno di risorse (materia ed energia) dei processi esprimendo il risultato in termini energetici (es. MJ equivalenti).

Sui risultati dell'analisi LCA è stata infine eseguita un'analisi di incertezza al fine di valutare la robustezza degli scenari ed avvalorare i risultati ottenuti. Tale operazione è stata eseguita tramite il metodo statistico Monte Carlo, considerando un intervallo di confidenza del 95%.

ABSTRACT

From the second half of the 20th century mankind began to wonder about the critical environmental issues caused by production processes, on problems linked to the consumption of fossil resources and its relationship with the ecosystem in general. The environmental awareness of the society has grown up since that moment, and with it the concepts of *green chemistry* and *sustainability* began to make their way with the intention of outlining the guidelines for development that takes into account not only the economic profit but also the social and environmental spheres. As in many other fields, also chemical industry moved towards the research of cleaner production technologies, focusing on the use of renewable raw materials and trying to minimize the impact of processes.

In this context the methodology LCA, *Life Cycle Assessment*, fits as a tool able to evaluate the environmental impact associated with a product or a process during its entire life cycle: from the extraction of raw materials to their processing, until the use phase and disposal. In this study the application of this methodology to industrial chemical processes is studied, in particular to the production of terephthalic acid from renewable resources, in order to identify which of the selected pathways has the lowest environmental load. The comparison is between five different production processes: GEVO[®], BioForming[®], from DMF and acrolein, from HMF and ethylene, and an alternative pathway from p-cymene. The first two are already set at an industrial level, while the others are still in the development phase. All scenarios needed to build the synthesis routes were therefore modeled in order that, starting from biomass, they bring to the production of terephthalic acid. Among those investigated, four ways provide for the formation of p-xylene, subsequently oxidized to terephthalic acid through the Amoco[®] process, while the last is proposed as an alternative because it uses p-cymene as a precursor to obtain the molecule of interest. For the stage upstream of the entire system, namely the production of the raw materials (isobutanol for GEVO[®] process, sugar for BioForming[®], DMF+acrolein and HMF+ethylene processes and limonene for the process from p-cymene), we used the processes already present in the reference database, including the energy aspects. Instead, as regards the remaining steps, the energy requirements were not considered due to the lack of uniformity in the retrieved information.

The results obtained show that for all the investigated processes the land occupation factor plays a role of primary importance, since the majority of the calculated impact is due to this. Among the investigated scenarios, anyway, the process from DMF and acrolein is the one that presents the worst results in environmental terms for all the comparisons made and it is associable to the large amount of rapeseed necessary to obtain the glycerol to be converted into acrolein. The other processes show much lower results and close to each other and it is observed that, by ordering from the most impactful to the least, the scores (expressed in single score, Pt) result as follows: GEVO[®] process, HMF and ethylene pathway, alternatively from p-cymene and BioForming[®] process. The other categories of intermediate damage that have shown significant results are: *Climate change* (split between *Human health* and *Ecosystems*), *Particulate matter formation*, *Terrestrial ecotoxicity* and *Fossil depletion*. Going into the details of the results, the impacts of these categories primarily derive from the stages of cultivation and processing of raw materials, both because they are bio-based processes and because the energy contributions of the downstream processes have not been evaluated. The trend in results was also observed by the comparison through CED method (*Cumulative Energy Demand*), which assesses the need of resources (material and energy) for the processes, expressing the result in terms of energy (e.g. MJ equivalent).

On the results of the LCA analysis an uncertainty analysis was finally performed, to evaluate the robustness of the scenarios and validate the results obtained. This operation was performed through the statistical method Monte Carlo, considering a 95% confidence interval.

INDICE

PARTE GENERALE

- Pag. 10 *CAPITOLO 1: SCOPO DELLO STUDIO*
- Pag. 11 *CAPITOLO 2: GREEN CHEMISTRY*
- 2.1. Sviluppo sostenibile
 - 2.2. Green Chemistry e Green Engineering
 - 2.2.1. Principi della Green Chemistry
 - 2.2.2. Principi della Green Engineering
 - 2.3. Ecologia industriale e ciclo di vita
- Pag. 20 *CAPITOLO 3: L'ACIDO TEREFTALICO*
- 3.1. Proprietà chimico-fisiche
 - 3.2. Tossicità e sicurezza
 - 3.3. Produzione
 - 3.3.1. Processo Amoco[®]
 - 3.3.2. Ossidazione multistadio
 - 3.4. Stoccaggio e trasporto
 - 3.5. Usi
 - 3.5.1. Specifiche di qualità
 - 3.6. Aspetti economici e di mercato
 - 3.7. Bio-TA, vie di sintesi alternative
 - 3.7.1. Processo Gevo[®]
 - 3.7.2. Processo BioForming[®]
 - 3.7.3. Da DMF e acroleina
 - 3.7.4. Da HMF e etilene
 - 3.7.5. Via alternativa da p-cimene
- Pag. 41 *CAPITOLO 4: METODOLOGIA LCA*
- 4.1. Introduzione alla metodologia LCA
 - 4.1.1. Storia della LCA generale
 - 4.1.2. LCA applicata ai processi chimici

4.2. Struttura di una LCA

4.2.1. Definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione

4.2.1.1. Definizione dei confini del sistema

4.2.1.2. Definizione dell'unità funzionale

4.2.1.3. Criteri di allocazione

4.2.2. Analisi di inventario (LCI)

4.2.2.1. Qualità dei dati

4.2.3. Valutazione degli impatti

4.2.3.1. Il metodo ReCiPe

4.2.4. Interpretazione e miglioramento

4.2.4.1. Analisi delle incertezze

4.2.4.2. Analisi di sensibilità

4.2.4.3. Analisi di contributo

Pag. 66 *CAPITOLO 5: SOFTWARE E DATABASE*

5.1. Il software SimaPro

5.2. Il database Ecoinvent

PARTE SPERIMENTALE

Pag. 70 *CAPITOLO 6: ANALISI DEL CICLO DI VITA*

6.1. Definizione di obiettivi e scopi

6.2. Definizione dei confini del sistema

6.3. Definizione dell'unità funzionale

6.4. Criteri di allocazione

Pag. 74 *CAPITOLO 7: ANALISI DI INVENTARIO*

7.1. Aspetti comuni a tutti gli scenari

7.1.1. Bilancio

7.1.2. Energia

7.1.3. Ricircolo

7.1.4. Allocazione

- 7.2. Processo Gevo®
- 7.3. Processo BioForming®
- 7.4. Da DMF e acroleina
- 7.5. Da HMF e etilene
- 7.6. Processo Amoco®
- 7.7. Via alternativa da p-cimene

Pag. 94	<i>CAPITOLO 8: VALUTAZIONE DEGLI IMPATTI</i> <ul style="list-style-type: none">8.1. Metodo CED8.2. Metodo ReCiPe8.3. Valutazione degli impatti
Pag. 112	<i>CAPITOLO 9: INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI</i> <ul style="list-style-type: none">9.1. Valutazione del danno9.2. Analisi di incertezza<ul style="list-style-type: none">9.2.1. Metodo Monte Carlo
Pag. 137	<i>CAPITOLO 10: CONCLUSIONI</i>
Pag. 139	<i>BIBLIOGRAFIA</i>

PARTE GENERALE

CAPITOLO 1

SCOPO DELLO STUDIO

Lo scopo del presente elaborato di Tesi è quello di analizzare, mettendole a confronto, diverse vie per la produzione di acido tereftalico, al fine di individuare, valutare e quantificare le criticità ambientali delle stesse in una prospettiva di ciclo di vita.

Nel caso specifico vengono poste a confronto cinque diverse vie di sintesi, da fonti rinnovabili, dell'acido tereftalico:

1. Processo Gevo[®]: che utilizza isobutanolo, sintetizzabile da fonti rinnovabili;
2. Processo BioForming[®]: che prevede come reagenti saccarosio ed idrogeno;
3. Da 2,5-dimetilfurano (DMF): ricavato dal fruttosio e fatto reagire con acroleina, a sua volta derivabile da glicerolo;
4. Da 5-idrossimetilfurfurale (HMF): derivato dalla biomassa, trasformato in DMF e fatto reagire con etilene;
5. Da p-cimene: ottenibile da bucce e scarti di arance ed agrumi in genere.

Le prime quattro vie di sintesi passano da p-xilene come precursore dell'acido tereftalico, la cui trasformazione in acido viene effettuata dal consolidato processo Amoco[®]. L'ultima invece da p-cimene, che, secondo un recentissimo studio, può essere convertito in acido tereftalico mediante ossidazione con O₂.

Per effettuare i vari confronti è stata utilizzata la metodologia scientifica LCA (Life Cycle Assessment o Analisi del Ciclo di Vita), che risulta essere in grado di valutare l'impatto ambientale associato a ciascun scenario secondo determinate categorie di danno scelte. Per le fasi di modellazione dei dati e di quantificazione degli impatti ambientali di ciascun scenario studiato è stato impiegato il software SimaPro 8.0.5.13 versione PhD, e la banca dati Ecoinvent 3.1.

CAPITOLO 2

GREEN CHEMISTRY

Negli anni 50 e 60 del secolo scorso la chimica era vista come la soluzione ad una serie di esigenze della società, in quanto fu in grado di modificare radicalmente il settore industriale abbattendo il costo di molti prodotti ed immettendone sul mercato di nuovi. Il solo catalizzatore Ziegler-Natta, per esempio, permise di condurre polimerizzazioni stereospecifiche che si tradussero nella produzione di nuovi polimeri (PP isotattico, HDPE, ecc.) e quindi oggetti di uso comune. Parallelamente, però, altrettanti incidenti ed infortuni si sono verificati nel corso dei decenni, facendo crescere sempre più la diffidenza e la perplessità verso il mondo della chimica. Il cambiamento nell'approccio verso questa scienza lo possiamo facilmente testare analizzando i numeri dell'industria chimica, nel giro di 10 anni, dal 1998 al 2007, negli Stati Uniti i lavoratori connessi a questo settore dell'industria sono passati da 1,027,000 a 872,200 [1]. Ma non sono solo i numeri a fungere da cartina tornasole nell'analisi del peggioramento dell'immagine della chimica. Per esempio lo slogan della DuPont, una delle maggiori compagnie chimiche del mondo, è stato per quasi cinquant'anni "Better things for better living through chemistry" (cose migliori per una vita migliore attraverso la chimica), ad indicare come lo scienziato fosse visto come un eroe. Oggi, purtroppo, è pensiero comune che le sostanze chimiche siano peggiori di quelle naturali solo per il fatto che sono prodotte dall'artificio umano, anche se in realtà molte persone non conoscono nemmeno di cosa si tratti quando si parla di prodotto chimico. Nel tentativo di contrastare questi pregiudizi e far fronte ad una crescente responsabilizzazione ambientale, la comunità chimica/scientifica si sta sempre più rivolgendo di principi e concetti di "sostenibilità".

2.1. Sviluppo sostenibile

La coscienza del problema ambientale fonda le sue radici all'inizio degli anni 70. Il primo studio effettuato in questo campo risale al 1972, quando alcuni studiosi del Massachusetts Institute of Technology [2] pubblicarono un rapporto avente il titolo di "Limiti dello sviluppo". Lo scopo di tale elaborato era quello di studiare le interazioni tra popolazione mondiale, produzione alimentare, industrializzazione,

inquinamento e consumo di risorse, tutte categorie in crescita esponenziale. Le simulazioni, oltre ad aver individuato dei limiti oltre i quali la continua crescita avrebbe causato un collasso, evidenziarono come fosse necessario modificare i tassi di sviluppo per giungere ad una condizione di stabilità ecologica ed economica più sostenibile. La crisi petrolifera del 1973 fece poi esplodere la questione ambientale e costrinse per la prima volta l'uomo a riflettere in maniera decisa sull'uso di fonti rinnovabili, interrogandosi circa le difficoltà di gestire le risorse limitate del pianeta. Iniziò pertanto a farsi strada un modello di crescita economica più consapevole il cui obiettivo era di non consumare tutte le risorse ambientali, così da renderle disponibili anche in futuro. Nasce pertanto il concetto di sviluppo sostenibile quando nel 1987 venne pubblicato il rapporto "Our Common Future" [3] in cui la Commissione mondiale per l'ambiente e lo sviluppo (Commissione Brundtland) del Programma delle Nazioni Unite per l'ambiente evidenziò come lo sviluppo economico potesse portare ad un peggioramento della qualità della vita, piuttosto che ad un continuo aumento. Nel rapporto viene inoltre data la prima definizione del concetto di sviluppo sostenibile, definito come lo "sviluppo che soddisfa i bisogni del presente senza compromettere la capacità delle generazioni future di soddisfare le proprie necessità". La possibilità di assicurare la soddisfazione dei bisogni essenziali comporta, dunque, la realizzazione di uno sviluppo economico che abbia come finalità principale il rispetto dell'ambiente [4]. Lo sviluppo sostenibile deve essere pertanto inteso come un processo continuo con l'intento di raggiungere la desiderata combinazione di traguardi ambientali, sociali ed economici. Tale connessione tra le tre sfere di interesse prende il nome di *triple bottom line*, termine coniato da John Elkington nel 1994 [5]. È evidente pertanto come la sostenibilità ruoti attorno a tre componenti fondamentali, quali:

- *Sostenibilità economica*: intesa come la capacità del sistema di generare reddito e lavoro;
- *Sostenibilità ambientale*: definita come la capacità di preservare nel tempo le tre funzioni dell'ambiente: la funzione di fornitore di risorse, funzione di ricettore di rifiuti e la funzione di fonte diretta di utilità;
- *Sostenibilità sociale*: rappresenta la capacità di garantire condizioni di benessere umano (sicurezza, salute, istruzione, democrazia, giustizia) equamente distribuite per classi e per genere.

Questi tre fattori non devono essere considerati come elementi indipendenti gli uni dagli altri, ma strettamente interrelati da una molteplicità di connessioni che rende necessaria una visione sistematica dell'insieme: l'economia esiste all'interno di una società che a sua volta è inserita nell'ambiente (es. risorse). Per parlare di sviluppo sostenibile è dunque necessario far progredire (o comunque considerare) tutte le parti in gioco, per non favorirne una a scapito delle altre.



Figura 1 - Schematizzazione dei tre fattori considerati nello sviluppo sostenibile e delle loro connessioni

2.2. Green Chemistry e Green Engineering

Da sempre l'industria chimica è una delle maggiori responsabili del consumo di risorse e dell'inquinamento dei principali ecosistemi. È calcolato, infatti, che il settore chimico e petrolchimico contribuiscono al consumo del 10% dell'energia primaria globale (15 EJ) e sono responsabili del 7% delle emissioni di gas serra in tutto il mondo (equivalenti a 1.24 Gton di CO₂) [6]. Nel 2013, negli Stati Uniti, il 42% dei rifiuti pericolosi rilasciati dal settore industriale è derivato dalle attività delle imprese chimiche [7].

Pertanto è evidente come il settore chimico industriale necessiti un approccio più sostenibile. Tra i vari approcci orientati al raggiungimento di tale obiettivo, la *green chemistry* e la *green engineering* rappresentano l'esempio principale. Sono comunemente considerate discipline volte allo studio di reazioni chimiche e

sistemi ingegneristici a maggiore efficienza e sicurezza, ed in grado di ridurre la pericolosità intrinseca dei processi ed il quantitativo di rifiuti prodotti [8]. L'espressione *green chemistry* fu introdotta per la prima volta nel 1991 da Paul T. Anastas e può essere intesa come:

“L'utilizzo di una serie di principi che riducono o eliminano l'uso o la creazione di sostanze pericolose nella progettazione, produzione e applicazione di prodotti chimici” (secondo la definizione della US Environmental Protection Agency – US EPA).

2.2.1. Principi della Green Chemistry

Nell'ottica di offrire una piattaforma standardizzata del concetto di *green chemistry*, le linee guida con cui valutare tecnologie, sostenibilità ed accettabilità ambientale dei vari processi vennero racchiuse in dodici principi fondamentali:

1. PREVENZIONE: prevenire l'inquinamento all'origine è più conveniente rispetto a doverlo trattare una volta formatosi;
2. ECONOMIA ATOMICA: i metodi di sintesi dovrebbero essere pensati per incorporare il più possibile nel prodotto finale tutti i materiali usati durante il processo;
3. EVITARE SINTESI PERICOLOSE: qualora sia possibile, le metodologie di sintesi dovrebbero essere progettate in funzione di usare e generare sostanze che abbiano tossicità minima o nulla per l'uomo e l'ambiente;
4. PROGETTAZIONE SICURA: i prodotti chimici dovrebbero essere progettati in modo che siano efficienti nella funzione desiderata, minimizzando la loro tossicità;
5. AUSILIARI SICURI: l'uso di sostanze ausiliarie (es. solventi, agenti di separazione, ecc.) deve essere reso non necessario ove possibile, ed innocuo quando esse si rendono necessarie;

6. EFFICIENZA ENERGETICA: il fabbisogno energetico di un processo deve essere studiato in funzione del suo impatto ambientale ed economico e dev'essere minimizzato. I metodi di sintesi dovrebbero essere condotti a temperatura e pressione ambientali;
7. MATERIE PRIME RINNOVABILI: le materie prime dovrebbero essere rinnovabili piuttosto che esauribili quando è tecnicamente ed economicamente possibile;
8. DERIVATIZZAZIONE RIDOTTE: l'impiego di reagenti derivatizzanti (ad esempio gruppi bloccanti, di protezione/deprotezione, modificatori temporanei, ecc.) dovrebbe essere evitata quando possibile;
9. CATALIZZATORI: privilegiare, quando possibile, i reagenti con azione catalitica piuttosto (più selettivi possibili) che quelli richiesti in quantità stechiometrica;
10. DEGRADAZIONE: i prodotti chimici dovrebbero essere progettati così da minimizzare la loro persistenza nell'ambiente alla fine della loro funzione, favorendone la trasformazione in prodotti di degradazione innocui;
11. ANALISI IN TEMPO REALE: è necessario sviluppare ulteriormente le tecnologie analitiche per permettere il monitoraggio in tempo reale durante i processi ed il controllo prima della formazione di sostanze pericolose;
12. PREVENZIONE INCIDENTI: il processo di sintesi e l'ambiente di reazione devono essere scelti in modo da minimizzare il rischio di incidenti sia verso l'ambiente sia verso l'operatore.

Per permetterne una più facile comprensione ed applicazione i principi sono stati recentemente semplificati e compressi nell'acronimo PRODUCTIVELY [9]:

- P – Prevent wastes (prevenzione dei rifiuti);
- R – Renewable materials (materiali rinnovabili);
- O – Omit derivatization steps (omettere stadi di derivatizzazione);
- D – Degradable chemical productions (prodotti chimici degradabili);

- U – Use of safe synthetic methods (uso di metodi di sintesi sicuri);
- C – Catalytic reagents (reagenti catalitici);
- T – Temperature, pressure ambient (temperatura e pressione ambiente);
- I – In-process monitoring (monitoraggio in tempo reale);
- V – Very few auxiliary substances (poche sostanze ausiliarie);
- E – E-factor, maximize feed in production (massimizzare l'economia atomica di prodotto, E-factor);
- L – Low toxicity of chemical products (bassa tossicità dei prodotti chimici);
- Y – Yes, it is safe (sì, è sicuro).

2.2.2. Principi della Green Engineering

Successivamente al concetto di *green chemistry* venne sviluppato l'analogo concetto di *green engineering*, in cui la filosofia *green* è applicata, come anticipato, alle soluzioni ingegneristiche che rappresentano una delle fondamenta dell'industria. EPA definisce la *green engineering* nel seguente modo [10]:

“Progettazione, commercializzazione ed uso di processi e prodotti in modo tale da ridurre al minimo l'inquinamento, promuovere la sostenibilità e salvaguardare la salute umana senza sacrificare la fattibilità economica e l'efficienza”.

Nel 2003 Anastas e Zimmerman [11] stilano la lista dei dodici principi della *green engineering*:

1. CARATTERISTICHE SICURE: i progettisti devono garantire che tutti gli ingressi e le uscite di materia ed energia siano intrinsecamente non pericolosi;
2. PREVENZIONE: è meglio prevenire la formazione di rifiuti piuttosto che trattarli in seguito;
3. DESIGN PER LA SEPARAZIONE: le operazioni di separazione e purificazione dovrebbero essere progettate per ridurre al minimo il consumo di energia e materiali;

4. MASSIMIZZARE L'EFFICIENZA: i prodotti, i processi ed i sistemi devono essere progettati per massimizzare l'efficienza dell'uso di materiale, energia, spazio e tempo;
5. SPINTA IN USCITA INVECE CHE SPINTA IN INGRESSO: prodotti, processi e servizi devono essere "tirati fuori" piuttosto che "spinti dentro". Meglio le reazioni all'equilibrio che vanno a completamento rimuovendo prodotti o energia invece che quelle in cui il prodotto è formato tramite l'aggiunta di materiali o energia;
6. CONSERVARE LA COMPLESSITÀ: l'entropia e la complessità devono essere viste e mantenute come un investimento quando si effettuano scelte progettuali sul riciclo, il riutilizzo, o smaltimento utile;
7. DURABILITÀ: è preferibile avere un prodotto durabile piuttosto che immortale, ovvero persistente una volta immesso nell'ambiente. La biodegradabilità è considerata un valore aggiunto;
8. MINIMIZZARE GLI ECCESSI: evitare di progettare per capacità o potenzialità non necessarie;
9. MINIMIZZARE LA DIVERSITÀ DEI MATERIALI: nei prodotti multicomponente è meglio avere meno materiali diversi tra loro, in modo da favorire lo smontaggio ed il riciclo delle parti;
10. INTEGRARE I FLUSSI DI MASSA ED ENERGIA: la progettazione di prodotti, processi e sistemi deve essere effettuata includendo i flussi di materia ed energia disponibili;
11. PROGETTARE PER IL FINE VITA: Prodotti, processi e sistemi devono essere progettati in modo da favorire il riuso ed il riciclo a fine vita;
12. SCEGLIERE MATERIALI RINNOVABILI: materiali ed energia in ingresso devono essere di derivazione rinnovabile piuttosto che esauribile.

Anche in questo caso Tang et al. [9] hanno proposto una semplificazione dei dodici principi, questa volta associandoli all'acronimo IMPROVEMENTS:

- I – Inherently non-hazardous and safe (intrinsecamente non pericoloso e sicuro);
- M – Minimize material diversity (minimizzare la diversità dei materiali);
- P – Prevention instead of treatment (prevenzione invece che trattamento);
- R – Renewable material and energy inputs (materie prime rinnovabili);
- O – Output-led design (progettazione verso l'esterno);
- V – Very simple (semplicità);
- E – Efficient use of mass, energy, space and time (uso efficiente di massa, energia, spazio e tempo);
- M – Meet the need (soddisfare l'esigenza);
- E – Easy to separate by design (facilità nella separazione);
- N – Networks for exchange of local mass and energy (reti di scambio di massa e di energia);
- T – Test the life cycle of the design (testare il ciclo di vita del progetto);
- S – Sustainability throughout product life cycle (sostenibilità di tutto il ciclo di vita del prodotto).

2.3. Ecologia industriale e ciclo di vita

Le forti interconnessioni tra ambiente, industria e società evidenziate dallo sviluppo sostenibile sono alla base anche del concetto di *Ecologia industriale*, introdotto da Frosch e Gallopoulos nel 1989 [12]. Essa è una disciplina scientifica che ha come oggetto lo studio del sistema umano (produttivo e sociale) visto nel contesto del proprio ambiente: la biosfera. In questo modo il sistema industriale non viene più considerato a sé stante come avveniva prima, ma integrato con i sistemi circostanti. Il nome deriva dall'idea che analogamente ai sistemi naturali (dove non esiste il concetto di "rifiuto") anche il sistema antropico dovrebbe minimizzare l'ammontare di scarti incrementando l'efficienza delle tecnologie. Secondo Frosch, infatti, un sistema eco-industriale oltre a ridurre la produzione di rifiuti nei processi dovrebbe massimizzare l'impiego efficiente dei materiali di scarto e dei prodotti a fine vita, come input per altri processi produttivi [13]. È una visione dell'insieme nella quale si cerca di ottimizzare il ciclo totale dei materiali: dalle materie prime al prodotto finito, dal suo utilizzo al suo smaltimento. Questo

tipo di approccio è stato introdotto da Chertow nel 2000 con il nome di *Simbiosi Industriale* [14]. Nella sua definizione esso è descritto come la collaborazione innovativa tra aziende in modo tale che i rifiuti di una possano essere valorizzati come materia prima per l'altra. La simbiosi industriale dunque coinvolge industrie tradizionalmente separate con l'obiettivo di promuovere vantaggi competitivi attraverso lo scambio di materia, energia, acqua e/o sottoprodotti. Tra gli aspetti chiave che consentono il realizzarsi della simbiosi industriale ci sono la collaborazione tra imprese e le opportunità di sinergia disponibili in un opportuno intorno geografico ed economico [15]. È chiaro, quindi, come questo sia l'approccio da seguire per chiudere i cicli produttivi, ridurre le emissioni e prevenire l'esaurimento delle risorse al fine di perseguire gli obiettivi suggeriti dallo sviluppo sostenibile.

Considerando tutti gli aspetti trattati fino ad ora diventa dunque necessario considerare l'intero ciclo di vita del sistema oggetto di studio. Per valutare la *sostenibilità* dei processi o per ottenere prodotti realmente *green* è indispensabile che ad ogni livello le fasi decisionali tengano in considerazione le tre sfere ambiente-società-industria, con l'obiettivo di mantenere l'equilibrio tra di esse. Così come *green chemistry* e *green engineering* rappresentano i due aspetti complementari per l'elaborazione di un processo che punti a prevenire l'inquinamento durante tutte le sue fasi, così noi dobbiamo considerare tutti gli aspetti legati al ciclo di vita di un prodotto in modo da avere un quadro il più possibile completo e rappresentativo della realtà.

In questo senso uno degli strumenti e delle applicazioni pratiche dell'ecologia industriale è la metodologia di Life Cycle Assessment (LCA), di cui verranno descritti i principi fondamentali e le applicazioni nell'apposita sezione.

CAPITOLO 3

L'ACIDO TEREFTALICO

3.1. Proprietà chimico-fisiche [16]

L'acido tereftalico (acido 1,4-benzendicarbossilico) è uno dei tre isomeri dell'acido ftalico, in particolare quello che presenta i due sostituenti carbossilici in posizione *para*. È un composto organico con formula bruta $C_8H_6O_4$ ed a temperatura ambiente si presenta come polvere fluida bianca composta da cristalli rotondi. Trova largo impiego come prodotto chimico di largo consumo (*commodity chemical*), in particolar modo in qualità di materiale di partenza per la sintesi di poliesteri saturi alifatici (come il polietilene tereftalato o PET), usato a sua volta per la produzione di packaging (principalmente beverage) e vestiario (es. indumenti in pile).

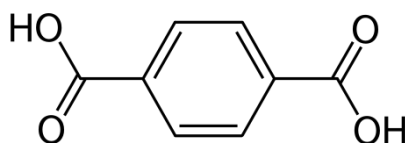


Figura 2 - Formula strutturale dell'acido tereftalico

Nonostante fosse stato isolato la prima volta dal chimico francese Amédée Cailliot nel 1846, l'acido tereftalico (TA) ha iniziato ad assumere importanza solo cent'anni dopo quando, alla fine della seconda guerra mondiale, iniziarono a comparire sul mercato le prime fibre a base di PET. Pionieri di questo nuovo materiale furono la Chemical Industries nel Regno Unito e la DuPont negli Stati Uniti, che ottenevano il polimero da dimetil tereftalato (derivante da TA) per transesterificazione con etilene glicole. La crescente domanda del settore tessile ha portato ad un'impennata nella produzione di acido tereftalico che, nel 1960, veniva completamente convertito nel suo estere dimetilico per favorire la reazione di polimerizzazione: lavorare con il TA infatti era piuttosto problematico visto che è un solido infusibile e difficile da depurare. Essendo pressoché insolubile in acqua, alcoli ed eteri il TA veniva convertito nella sua forma dimetilata per poter esser purificato (almeno fino agli anni 70). Il TA veniva generalmente prodotto mediante

ossidazione di p-xilene con acido nitrico diluito, mentre oggi, nel processo Amoco® l'agente ossidante è l'aria.

In Tabella 1 sono elencate le principali caratteristiche chimico-fisiche dell'acido tereftalico.

Proprietà	Valore
Formula bruta	C ₈ H ₆ O ₄
Peso molecolare, [u]	166.13
Aspetto	Solido bianco
Densità cristalli, [g/cm ³]	1.58
Temp. fusione, [°C]	427
Temp. ebollizione, [°C]	Sublima
Temp. autoignizione [°C]	680
Solubilità in acqua, [g/100 g H ₂ O a 25°C]	0.0017 (insolubile)
Acidità, [pK _a]	3.51 - 4.82
Tensione di vapore, [kPa a 250°C]	0.097
Calore di formazione, [kJ/mol]	-816
Calore di combustione, [kJ/mol]	3189

Tabella 1 - Principali proprietà chimico-fisiche dell'acido tereftalico [16]

3.2. Tossicità e sicurezza [16]

Il TA non risulta essere particolarmente problematico dal punto di vista tossicologico, esso infatti può provocare solo miti e reversibili irritazione di pelle, occhi e sistema respiratorio.

Se ingerito per via orale il TA ha valori LD₅₀ di 18.8 g/kg e 6.4 g/kg in test effettuati rispettivamente su ratti e topi. È stato osservato che l'ingestione di acido tereftalico viene distribuita rapidamente in tutto il corpo, data la sua bassa reattività con il nostro organismo, e viene escreta senza che cambi forma. Alcuni test effettuati sui ratti hanno mostrato che per alimentazioni con più del 3% di TA (altissimi livelli difficilmente raggiungibili) si formano calcoli vescicali che ne possono danneggiare le pareti e portare alla formazione di cancro. Tali accumuli di sali minerali si possono presentare solo qualora venga superata la solubilità del calcio tereftalato, principale componente di tali calcoli, ed è per questo che rimane un evento piuttosto raro.

Anche il contatto con l'acido tereftalico è di lieve entità tossicologica, esperimenti a riguardo (FHSA test) hanno infatti dimostrato che pelle, occhi e mucosa non risultano particolarmente intaccati da questa molecola e che gli effetti di irritazione sono reversibili e guaribili in poco tempo.

Il problema con le polveri di TA non risiede tanto nella loro inalazione, che risulta essere pressoché innocua, pesanti test effettuati su ratti (esposizione per 6 h/d, 5 d/week per 4 settimane) non hanno prodotto nessuna fatalità infatti, ma piuttosto creano problemi per la sicurezza sul lavoro legata alla produzione, manipolazione e trasporto del chemical. Esiste infatti il pericolo che si formino nubi di polveri che, come per qualunque sostanza infiammabile, possono provocare esplosioni laddove le concentrazioni di polveri ed ossigeno facessero entrare il sistema nella sua campana di infiammabilità. I limiti riportati in letteratura (a 20 °C) sono di 40 g/cm³ per quanto riguarda il contenuto minimo della polvere e di 12.4% per l'ossigeno, se si lavora a 150 °C il minimo di ossigeno si abbassa a 11.1%.

In nessun caso, inoltre, sono stati riscontrati problemi di genotossicità (danneggiamento dell'informazione genetica contenuta nel DNA) legati a contatti con l'acido tereftalico.

3.3. Produzione

A livello commerciale la principale fonte di produzione per l'acido tereftalico è certamente il p-xilene, la cui produzione annua globale (al 2010) è stata stimata attorno le 35 Mt [17]. Esso viene quasi completamente ossidato a TA in una reazione che potremmo schematizzare in questo modo:

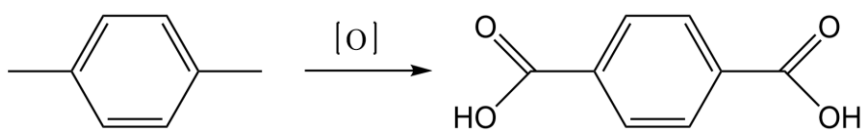


Figura 3 - Reazione di ossidazione del p-xilene (sx) a TA (dx)

3.3.1. Processo Amoco® [16]

Il processo Amoco® nasce nel 1955 dalla Mid-Century Corporation che iniziò a sviluppare un sistema catalitico di ossidazione del p-xilene. Attualmente il 70% del TA in commercio è ottenuto secondo questo processo produttivo ed il 100% dei nuovi impianti usano questa reazione. La validità e la forza di tale processo risiede

nel fatto che, ottimizzando tutte le condizioni di reazione, si possa ottenere la quantitativa ossidazione dei gruppi metilici, lasciando l'anello aromatico virtualmente intoccato. Storicamente il brevetto della Mid-Century venne acquistato da Standard Oil of Indiana, poi dalla Amoco Chemical.

Il cuore del processo è il catalizzatore a base di cobalto-manganese-bromuro, in cui la fonte di bromuro è solitamente HBr o NaBr mentre per il Co ed il Mn possono essere usati diversi loro sali. L'acido acetico è il solvente e l'ossigeno dell'aria compressa l'agente ossidante. La Figura 4 riporta uno schema del processo produttivo:

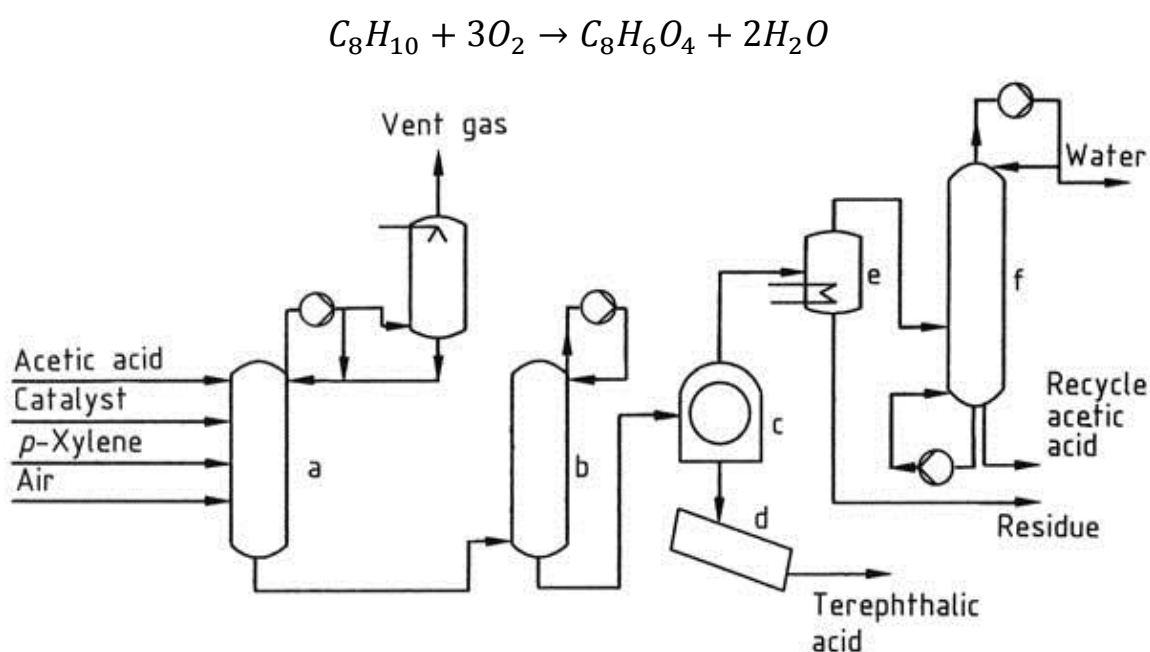


Figura 4 - Stechiometria della reazione e rappresentazione schematica del processo Amoco®
a) Reattore di ossidazione; b) serbatoio di accumulo; c) filtro; d) essiccatore;
e) distillatore di residui; f) colonna di deidratazione. [16]

L'ingresso è costituito da p-xilene, acido acetico e catalizzatore, continuamente alimentati al primo reattore (a), che è quello in cui avviene l'ossidazione. La miscela di alimentazione contiene acqua, uno dei sottoprodotti della reazione che viene ricircolato. Il reattore opera a 175 – 225 °C e 15 – 30 bar. L'aria viene aggiunta al reattore in eccesso stechiometrico in modo da dare una rilevabile pressione parziale di O₂, necessaria per raggiungere elevate conversioni di p-xilene. La reazione è molto esotermica e rilascia 200 MJ per kg di p-xilene reagito. A causa della bassissima solubilità di TA in acido acetico esso precipita sul fondo non appena viene formato, producendo un sistema trifasico costituito da: cristalli

solidi di acido tereftalico, solvente liquido con poco TA disciolto e fase vapore costituita da azoto/acido acetico/acqua/ossigeno. Il calore di reazione viene eliminato con l'evaporazione del solvente ed il tempo di permanenza all'interno del reattore ($\tau = V/\dot{V}$) è di circa 2 ore. La conversione del p-xilene supera il 98% e la resa in acido tereftalico è >95% mol. Piccole quantità di reagenti vengono completamente ossidate a CO e CO₂ ed è possibile trovare qualche impurità, specialmente gli intermedi in uscita dal reattore.

La miscela in uscita dal reattore viene fatta passare in uno o più serbatoi di accumulo (**b**) dove la pressione viene ridotta. L'acido tereftalico è quindi recuperato per filtrazione o centrifugazione (**c**) e la torta che ne esce viene asciugata in un essiccatore (**d**). Il vapore in uscita dal reattore di ossidazione è fatto condensare in alcuni scambiatori ed il condensato viene rimandato dentro il reattore, mentre il vapore che viene prodotto durante questa operazione è usato in altre parti dell'impianto come fonte di calore. Il gas povero di ossigeno in uscita dal condensatore, così come il liquido proveniente dalla filtrazione, devono andare incontro a processi per il recupero del solvente, in modo da ottenere un sistema ottimizzato anche dal punto di vista economico. Dal momento in cui il filtrato contiene ancora specie disciolte viene inviato ad un distillatore di residui (**e**). Il vapore in uscita da esso, insieme allo sfiato (vent) del reattore sono quindi mandati ad una colonna di deidratazione (**f**) in cui l'acqua viene rimossa ed esce in testa e l'acido acetico rimasto, che esce in coda, viene combinato con acido acetico fresco e rimandato al primo reattore.

All'interno del reattore l'ossidazione dei gruppi metilici del p-xilene avviene in 3 passaggi consecutivi, qui rappresentati:

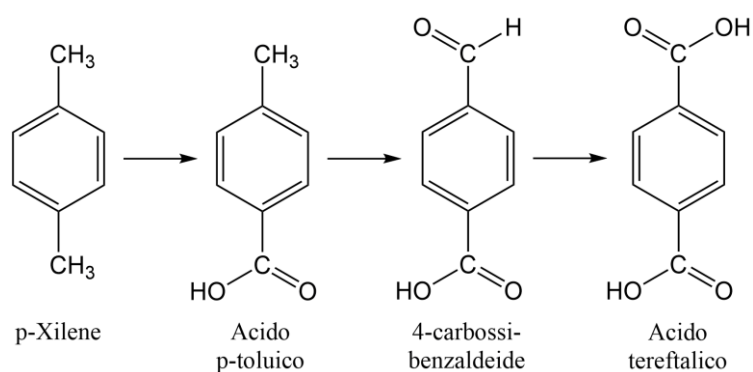


Figura 5 - Step di ossidazione nella produzione di TA da p-xilene

Dei due intermedi che si formano quello più problematico è la 4-carbossibenzaldeide (4-CBA), poiché la sua struttura, molto simile a quella del TA, gli permette di co-cristallizzare con esso e rimanere inaccessibile per il completamento dell'ossidazione. Il mercato a cui è destinato il TA, la produzione di poliesteri, richiede però un'elevatissima purezza dei reagenti, è necessario dunque che il flusso in uscita venga sottoposto ad ulteriori processi di purificazione. Il TA in uscita da questa parte del processo infatti ha grado di purezza >99. È opportuno eliminare tutto il 4-CBA poiché, essendo un agente terminante di catena nella produzione PET, comprometterebbe il peso molecolare del polimero influenzando negativamente le proprietà.

Per ovviare alla cosa il processo Amoco® presenta un processo di purificazione rappresentato in Figura 6:

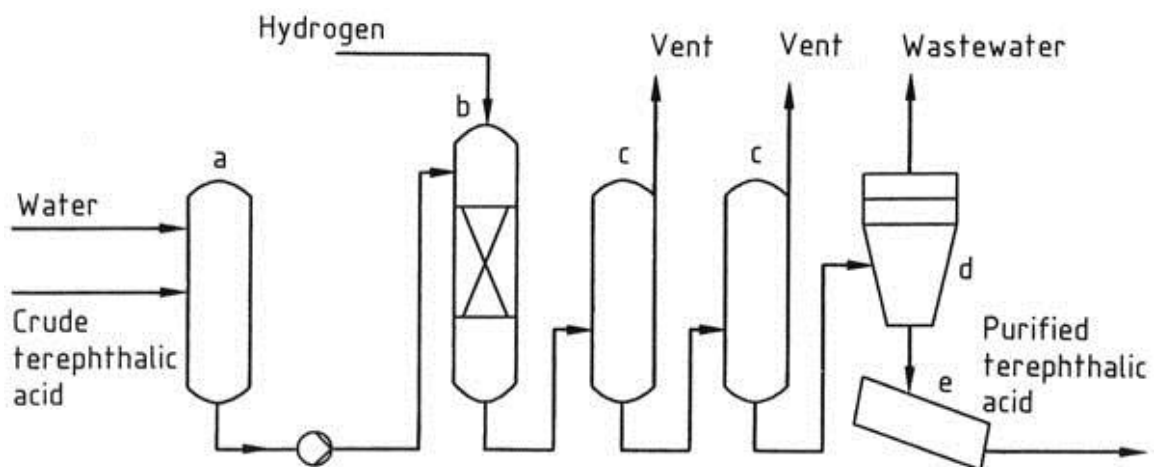


Figura 6 - Purificazione dell'acido tereftalico nel processo Amoco®
 a) serbatoio liquami; b) reattore idrogenazione; c) cristallizzatori;
 d) centrifuga; e) essiccatore. [16]

L'acido tereftalico (grezzo) arriva all'impianto con una colorazione bianco giallina, a causa delle impurità: intermedi di ossidazione, residui dei catalizzatori metallici (Co e Br) e del bromuro. Questo processo di purificazione abbassa la concentrazione di 4-CBA sotto a 25 ppm (0.0025%) e permette di ottenere una polvere completamente bianca.

L'alimentazione viene mescolata con acqua e scaldata in un serbatoio (a) fino ad ottenere completa dissoluzione dell'acido tereftalico. La soluzione deve essere almeno al 15% in massa e ciò richiede temperature ≥ 260 °C. La miscela passa ora in un reattore (b) in cui è alimentato idrogeno. La reazione di idrogenazione

avviene su un catalizzatore a base di Pd supportato da C, e risulta essere molto selettiva, meno dell'1% di TA viene perso. Il reattore è mantenuto a pressione maggiore della tensione di vapore dell'acqua per mantenere la fase liquida durante questa operazione. La 4-carbossibenzaldeide è convertita ad acido p-toluico e le altre impurità presenti sono idrogenate a composti incolori. Dopo la reazione, la soluzione è inviata ad una batteria di cristallizzatori in serie (**c**) dove la pressione viene man mano ridotta, diminuendo la temperatura che provoca la cristallizzazione dell'acido tereftalico. L'acido p-toluico e le altre impurità, essendo più solubili, rimangono nelle acque madri del processo. Lo step successivo prevede la centrifugazione (**d**) della miscela al fine di ottenere una torta che verrà successivamente essiccata (**e**). Il prodotto in uscita è una polvere bianca di TA. Oltre il 98 wt% dell'acido tereftalico in ingresso è purificato.

Il processo Amoco[®] descritto ha consentito lo sviluppo di un percorso di produzione di PET da TA che da allora è diventato più diffuso rispetto al processo con DMT (dimetil tereftalato).

3.3.1. Ossidazione multistadio [16]

Quello ottenuto con il processo Amoco[®] è un prodotto ad alto grado di purezza ma non sempre è necessario spingersi troppo oltre con la purificazione. Il TA, di fatti, può essere anche utilizzato nella produzione di altri poliesteri che a differenza del PET non richiedono estrema purezza dei reagenti. Si parla in questo caso di acido tereftalico mediamente puro (Q-PTA) e rappresenta l'11% del mercato globale del chemical.

Mitsubishi Kasei, ed i suoi licenziatari, producono Q-PTA con livelli di 4-carbossibenzaldeide di circa 290 ppm (0.029%). L'ossidazione del p-xilene è condotta nelle stesse condizioni del processo Amoco[®], con acido acetico come solvente e con lo stesso catalizzatore a base di Co-Mn-Br. La miscela è scaldata maggiormente arrivando a 235 – 290 °C ed è necessaria una maggiore quantità di catalizzatore. Si raggiungono temperature più elevate per incrementare la solubilità del TA, con la dissoluzione dei cristalli infatti le impurità (come il 4-CBA) vengono rilasciate e possono incorrere nelle ulteriori ossidazioni necessarie. Sebbene l'acido tereftalico non sia mai completamente solubile i suoi cristalli possono andare incontro a digestione, che è un equilibrio dinamico durante il quale essi vengono continuamente disciolti e riformati. Questo fenomeno

incrementa il rilascio dei composti parzialmente ossidati ed aumenta la resa in TA. Il processo di purificazione richiesto dal processo Amoco® è eliminato, ma è indispensabile installare un ulteriore reattore di ossidazione. A temperature maggiori inoltre l'acido acetico tende ad essere ossidato in misura maggiore a CO₂ e H₂O. Il resto del processo Mitsubishi prevede la separazione solido-liquida e l'essiccamento per ottenere come prodotto la polvere desiderata.

Un altro processo molto simile è stato sviluppato dalla Eastman Chemical, con l'unica differenza che in questo caso il catalizzatore è a base solo di cobalto e bromuro. Vengono impiegati due reattori di ossidazione, entrambi tenuti a 175 – 230 °C e per incrementare la solubilità del TA (invece di scaldare tra i due step) il contenuto in uscita dal primo reattore viene inviato ad un idrociclone dove le acque madri sono sostituiti da nuovo, e caldo, acido acetico. Un tempo di permanenza di 2 ore e l'aggiunta di aria garantiscono una sufficiente digestione dei cristalli di TA fino ad ottenere una concentrazione di 40 – 270 ppm di 4-carbossibenzaldeide nel prodotto finale. Anche in questo caso a valle dell'ossidazione si trova la separazione solido-liquida necessaria e l'essiccamento del prodotto.

3.4. Stoccaggio e trasporto [16]

La polvere di acido tereftalico è facilmente stoccabile in silos e trasportabile, in grande quantità, su rotaia o gomma. Non sono richieste particolari attenzioni legate alla sicurezza e possono essere utilizzati i comuni mezzi di trasporto per le merci: carri e camion tramoggia. Sarebbe meglio comunque, vista l'estrema purezza richiesta per il TA, che i veicoli impiegati fossero dedicati a questo tipo di lavoro, dovrebbero presentare, per esempio, dei rivestimenti interni in polietilene. Comunemente l'acido tereftalico viene inviato in grandi quantità, visto il suo enorme mercato globale, per minimizzare i costi di imballaggio e spedizione. Possono essere usate sia i sacchi da 25 kg che quelli da 1 t.

Quando possibile vengono preferiti i mezzi ferroviari per trasportare il chemical, poiché essi permettono un maggior carico, circa 90 t. Quando non è possibile invece si ricorre al trasporto navale, in cui di solito vengono utilizzati appositi container rivestiti internamente ed il cui carico arriva a 20 t.

3.5. Usi

L'acido tereftalico, ma anche alcuni suoi derivati come il metil tereftalato, sono destinati quasi esclusivamente al mercato dei poliesteri saturi. Come anticipato in precedenza, la più importante via di utilizzo del TA è sicuramente quella di produrre PET, uno dei più importanti prodotti polimerici del mercato. Esso è il copolimero alternato che si forma dalla reazione dell'acido tereftalico con 1,2-etandiolo mostrata in Figura 7:

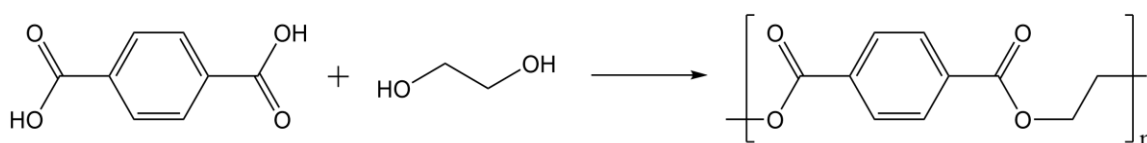


Figura 7 - Reazione di produzione del polietilentereftalato (PET)

I poliesteri sono, in generale, le fibre sintetiche con il maggior volume di produzione globale e trovano applicazione nell'industria tessile (sia da sole che in miscela alle fibre naturali) per il 75% della loro domanda globale, nell'industria del packaging di alimenti e bevande per il 13%, nonché nella produzione di pellicole per audio, video e fotografia per il 7%. In applicazioni come l'imballaggio di bevande gassate il PET, per esempio, è diventato il principale contenitore, poiché garantisce stabilità dimensionale, resistenza termica e durabilità.

Oltre al PET, un altro derivato dell'acido tereftalico è il polibutilen tereftalato (PBT) che è il copolimero alternato formato da TA e 1,4-butandiolo. Esso, come il PET, è resistente ai solventi, è meccanicamente robusto e sopporta temperature fino a 150 - 200 °C (dipende dal tipo di rinforzo). Le differenze tra i due tipi di poliesteri termoplastici dipendono dalla differente lunghezza della parte alifatica del polimero, il PBT infatti avendo due atomi di C in più presenta minor carico di rottura e rigidità, ma migliore resistenza agli urti ed una temperatura di transizione vetrosa leggermente inferiore.

Oltre che per la produzione di poliesteri comunque l'acido tereftalico può essere utilizzato anche come:

- Carrier nelle vernici;
- Materia prima per la produzione di plastificanti tereftalati come il diottil tereftalato (DOTP) e dibutil tereftalato;
- Materia prima per la preparazione di alcuni farmaci;

- Predecessore di poliesteri e poliammidi per adesivi a caldo;
- Componente per la sintesi di strutture metallo-organiche a livello di laboratorio;
- Riempitivo in alcune granate fumogene militari, poiché se bruciato produce un fumo bianco molto denso che oscura la visuale sia dell'occhio che del vicino infrarosso.

3.5.1. Specifiche di qualità

Come già accennato le materie prime utilizzate nella produzione dei poliesteri devono essere estremamente pure, in particolare sono, tra le sostanze ad alto grado di purezza, quelle con il maggior volume di produzione dell'industria chimica. Anche se presenti in piccole quantità certe impurezze possono provocare effetti dannosi sul polimero finale, per esempio i composti monofunzionali bloccano la crescita della catena polimerica fungendo da "tappo" ed abbassando quindi il peso molecolare, mentre quelli trifunzionali causano ramificazioni nella macromolecola che si traduce in indesiderate funzioni reologiche e di filatura. Anche la dimensione delle particelle di acido tereftalico sono un importante parametro da tenere sotto controllo poiché determinano come la polvere riesce a fluire nonché la viscosità della miscela con 1,2-etandiolo.

A causa di questa elevata purezza richiesta dell'acido tereftalico e dei differenti effetti che le impurità possono provocare, sono stati posti limiti specifici da dover necessariamente rispettare. Essi sono elencati in Tabella 2:

Proprietà	Specifica	Valore tipico
Numero di acidità, [mg KOH/g]	675 ± 2	673 – 675
Ceneri, [ppm]	≤ 15	< 3
Metalli*, [ppm]	≤ 9	< 2
Acqua, [wt %]	≤ 0.2	0.1
4-carbossibenzaldeide, [ppm]	≤ 25	15
Acido p-toluico, [ppm]	125 ± 45	125
* Co + Mn + Fe + Cr + Ni + Mo + Ti		

Tabella 2 - Specifiche di qualità e valori tipici di TA purificato [16]

Per quanto riguarda l'acido tereftalico mediamente puro le specifiche richieste sono pressoché le stesse tranne che per la concentrazione del 4-CBA, che può arrivare a 300 ppm, e per l'acido acetico residuo presente.

3.6. Aspetti economici e di mercato

Il mercato del TA è intimamente legato a quello del PET, poiché costituisce il principale precursore, insieme al glicole etilenico, per la sua produzione. Per comprendere quanto sia grande ed importante a livello globale questo mercato basta guardare i numeri relativi al PET:

- Le stime di produzione annua globale variano da 50 a 60 Mt [18];
- Al 2014 la quantità di "world beverage packaging unit" si stima fosse pari a 1.1 trilioni di unità (bottiglie), di cui il 30 % è costituito da bottiglie in PET (comunicazione di un esperto);
- In Europa, nel periodo Marzo – Giugno 2013 il PET veniva venduto a 1340-1430 €/ton [19].

3.7. Bio-TA, vie di sintesi alternative

Come esplicitato precedentemente, il principale precursore dell'acido tereftalico è il p-xilene (PX), un idrocarburo aromatico con due gruppi metilici sostituiti in posizione 1 e 4. Esso rappresenta un building block molto importante nell'industria chimica (la domanda globale cresce annualmente del 6-8% [17]) e la sua produzione è quasi interamente dedicata alla sintesi di TA. Il p-xilene non è certamente un composto definibile *green* poiché viene tradizionalmente prodotto per reforming catalitico dalle nafta del petrolio greggio come parte dei BTX (benzene, toluene e xileni isomeri) estratti. Il p-xilene è quindi separato dal resto della miscela di idrocarburi mediante una serie di distillazioni, adsorbimenti e cristallizzazioni. Nonostante abbia il punto di fusione più alto tra i tre isomeri infatti la semplice cristallizzazione non consente di raggiungere elevate purezze per via della formazione di miscele eutettiche (una miscela di sostanze il cui punto di fusione è più basso di quello delle singole sostanze che la compongono).

Sia perché tali procedure di separazione sono i principali fattori di costo nella produzione di p-xilene, sia per i problemi ambientali legati a questi processi la ricerca di metodi di produzione alternativi continua.

In questo elaborato di Tesi vengono proposte cinque differenti vie di produzione per ottenere acido tereftalico da fonti rinnovabili, qualcuna già applicata in industria e delle altre ancora in via di sviluppo. In particolare, sono state indagate 5 differenti vie per la produzione di bio-TA: quattro partendo da bio-PX, ottenuto da processi alternativi che verrà poi convertito in acido mediante l'Amoco[®], ed una quinta via, sviluppata solo su scala di laboratorio, che prevede la trasformazione diretta di p-cimene in TA. La Figura 8 schematizza tutti i processi oggetto di indagine:

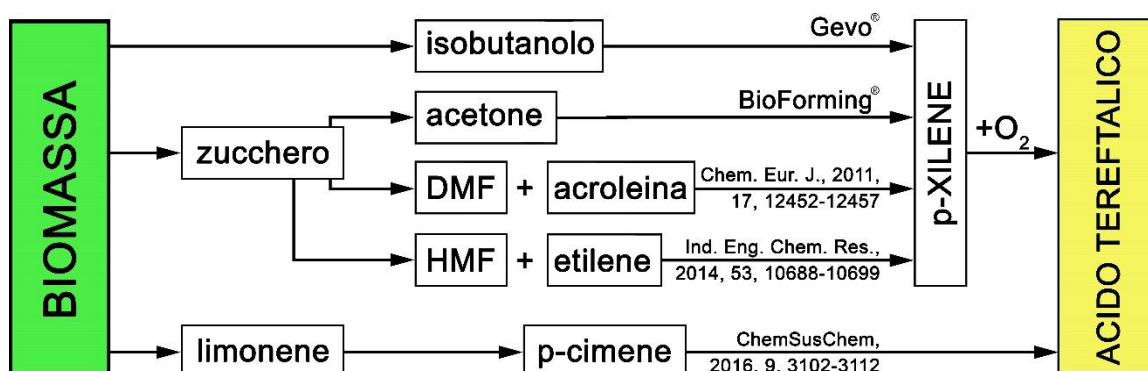


Figura 8 - Rappresentazione delle vie alternative per la produzione di bio-TA

3.7.1. Processo Gevo[®]

Quello sviluppato dalla Gevo[®] è forse il più noto processo di produzione di p-xilene da fonti rinnovabili ed è operativo, su scala industriale, nella bioraffineria di Silsbee (Texas, U.S.A.). In questo impianto l'isobutanolo prodotto nello stabilimento di fermentazione di Luverne (Minnesota, U.S.A.) viene convertito in idrocarburi, isoottene e, appunto, p-xilene. L'impianto tratta circa 20-35 migliaia di litri di isobutanolo al mese. Nato nel 2011 per produrre carburante da fonte rinnovabile per l'esercito americano solo nel 2013 è iniziata la produzione di p-xilene, sostenuta e finanziata anche dalla Coca-Cola Company [20].

La biomassa viene inizialmente trattata per ottenere una materia prima di fermentazione in grado, tramite l'utilizzo di microorganismi, di produrre alcol C₄

come l'isobutanolo. Esso, come mostrato in Figura 9, costituisce l'input della seconda parte del processo, quella dedicata alla produzione di p-xilene:

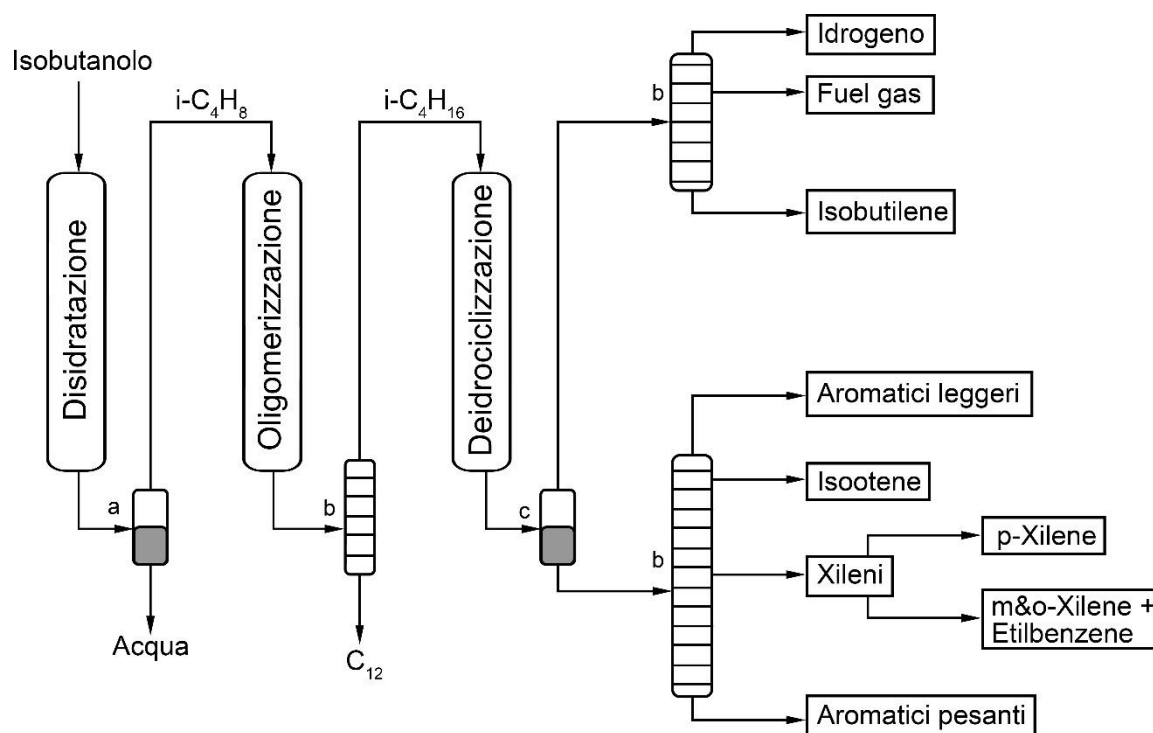


Figura 9 - Rappresentazione schematica del processo Gevo®
a) separatore acqua/i-C₄H₈; b) colonne di distillazione; c) separatore gas/liquido

L'isobutanolo in ingresso incontra subito un reattore di disidratazione dove, tramite la presenza di un catalizzatore, viene convertito in isobutilene (i-C₄H₈), prontamente diviso dall'acqua in un apposito separatore. L'isobutilene viene quindi inviato al reattore di oligomerizzazione, dove le molecole vengono "accoppiate" formando trimeri C₁₂ (indesiderati in questo caso) e dimeri C₈ come 2,4,4-trimetilpentene e 2,5-dimetilesene. La miscela in uscita dal reattore è mandata ad un distillatore che ha il compito di separare le due specie di alcheni, in testa escono i composti più leggeri, i C₈, ed in coda quelli più pesanti, i C₁₂. Si passa dunque all'ultimo reattore, quello di deidrocicizzazione, qui gli alcheni rimasti, che sono ancora lineari e/o ramificati, incontrano il catalizzatore che chiude le molecole producendo composti aromatici. La pressione viene abbassata ed i composti più volatili (idrogeno, isobutilene residuo ecc.) passano alla fase gassosa, è necessario dunque ora separare le due fasi, quella liquida da quella gassosa. Entrambe le linee vengono mandate a due distinte colonne di distillazione che, con condizioni operative differenti, separano tutti i prodotti del processo. Gli output

di isobutilene ed isoottene sono ricircolati al 100% per incrementare la resa globale del processo.

Il processo Gevo® appena descritto è in grado di fornire una via di sintesi da fonti rinnovabili per produrre p-xilene con alto grado di purezza. In Tabella 3 sono riportati i dati sensibili del processo presenti nel brevetto di proprietà della Gevo Inc. [21], tutti riferiti alla massa in ingresso di isobutanolo.

Prodotto	wt%
Conversione isobutanolo	100
Resa in Aromatici	21.3
Selettività in PX	18.7

Tabella 3 – Resa e selettività del processo Gevo® [21]

3.7.2. Processo BioForming®

La Virent Energy Systems Inc., proprietaria del brevetto del processo BioForming® [22], è un'azienda statunitense nata nel 2002 impegnata nella produzione di prodotti chimici e combustibili da fonti rinnovabili. Mediante l'utilizzo di appositi catalizzatori, Virent è infatti in grado di convertire gli zuccheri derivati da biomassa in prodotti molecolarmente identici a quelli provenienti dal petrolio, comprese benzina, gasolio e prodotti petrolchimici utilizzati nella produzione di plastica e fibre. A Marzo 2010 è stato inaugurato il primo impianto pilota a Madison (Wisconsin, U.S.A.). Nel 2011 Virent ha iniziato la produzione di p-xilene da zuccheri vegetali, diventando la prima azienda in grado di immettere sul mercato il prodotto mancante per la sintesi di PET 100% rinnovabile [22].

Il processo BioForming® converte materie prime di origine vegetale in un prodotto del tutto simile a quello proveniente dal reforming del petrolio. In analogia con esso infatti il prodotto del BioForming® può essere utilizzato come carburante o processato per ottenere chemical aromatici ad elevata purezza. Il cuore di tutto il processo, rappresentato in Figura 10, risiede nell'Aqueous Phase Reforming (APR).

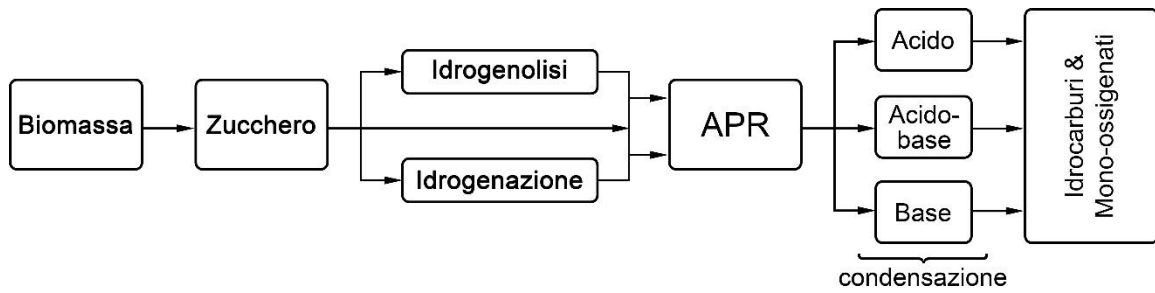


Figura 10 - Rappresentazione schematica del processo BioForming®

Il processo BioForming® è basato sulla combinazione della tecnologia APR (scoperta da Cortright, co-fondatore di Virent) con le tradizionali tecnologie dei processi catalitici. Il processo converte le soluzioni acquose di carboidrati in un mix di idrocarburi, ed è in grado di farlo partendo sia da zucchero che da altre varietà di biomassa cellulosica. Da quel che è dato sapere dal brevetto [23], il processo APR consiste in una reazione di catalisi eterogenea condotta a temperature e pressioni moderate, 175 – 300 °C e 10 – 90 bar, in diversi reattori (disposti tra loro sia in serie che in parallelo) con lo scopo di ridurre il contenuto di ossigeno dell'alimentazione. Le reazioni condotte sono numerose ed includono: (1) reforming per generare idrogeno, (2) deidrogenazione di alcoli ed idrogenazione di carbonili, (3) reazioni di deossigenazione, (4) idrogenolisi e (5) ciclizzazione. Uno dei punti di forza del processo BioForming® è la possibilità di produrre in-situ, dai materiali in ingresso, l'idrogeno necessario alle reazioni. Il prodotto del processo APR è una miscela di intermedi chimici che include alcoli, chetoni, acidi, furani, paraffine ed altri idrocarburi ossigenati, come mostrato in Figura 11:

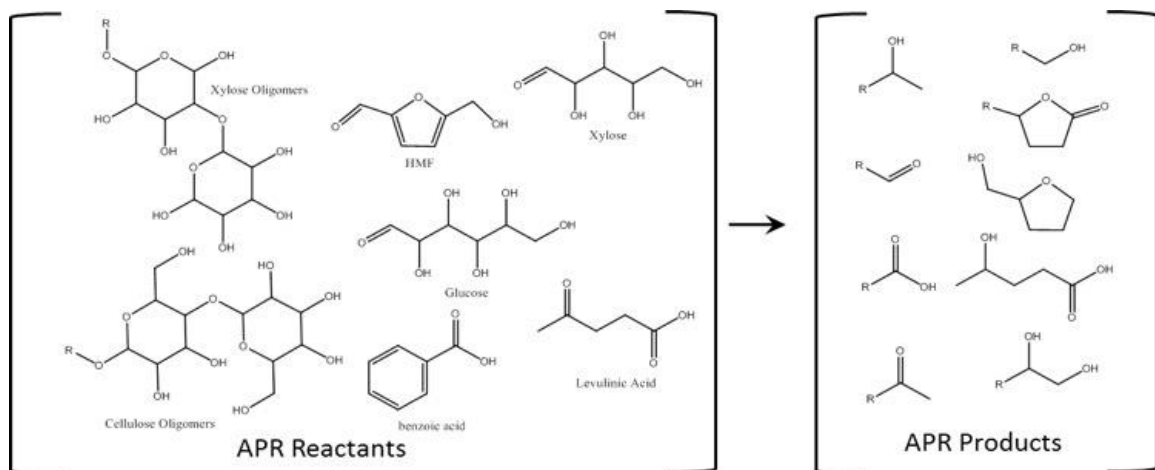


Figura 11 - Alcuni esempi delle specie chimiche presenti prima e dopo il processo APR

Essi vengono quindi processati e trasformati in idrocarburi non ossigenati tramite processi di condensazione catalitica ed hydrotreating (una tecnica che serve a ridurre il contenuto di eteroatomi).

Per quanto riguarda la produzione di p-xilene, che Virent commercializza con il brand BioFormPX[®], il processo APR è seguito da una condensazione acida catalizzata su ZSM-5 modificata che produce una corrente ricca di aromatici e composti C₈ molto simile a quella che si ottiene dal tradizionale reforming del petrolio. Nella fase di condensazione acida i prodotti della APR sono convertiti in una miscela di idrocarburi che includono paraffine, aromatici ed olefine. Dal brevetto sono riportate, in Tabella 4, le quantità degli output calcolati come percentuale in massa rispetto all'ingresso:

Prodotto	wt%
C ₄ - alcani	7.0
C ₄ - olefine	0.5
C ₅₊ paraffine	8.5
C ₅₊ olefine	0.1
Cicloalcani	1.0
Aromatici	79.1

Tabella 4 – Output, in percentuale in massa rispetto all'ingresso, del processo BioForming[®] [23]

L'impianto pilota di Virent ha una capacità di circa 38,000 litri annui ed, internamente all'azienda, si provvede anche alla fase di separazione delle specie tramite cristallizzazione. In uscita si ottiene p-xilene commercializzabile con grado di purezza superiore al 99.7%, come richiesto dal mercato.

3.7.3. Da DMF e acroleina

In un lavoro del 2011 Shiramizu e Toste [24] hanno messo a punto una via di sintesi del p-xilene tramite reazione di Diels-Alder tra il 2,5-dimetilfurano (DMF) ed acroleina, entrambi di derivazione bio. Nello specifico il DMF è prodotto dalla biomassa lignocellulosica attraverso il suo precursore 5-idrossimetilfurfurale, mentre l'acroleina viene prodotta partendo dal glicerolo, uno dei sottoprodotti

principali del processo di transesterificazione di trigliceridi a dare biodiesel. Lo schema di produzione dei due reagenti è illustrato in Figura 12:

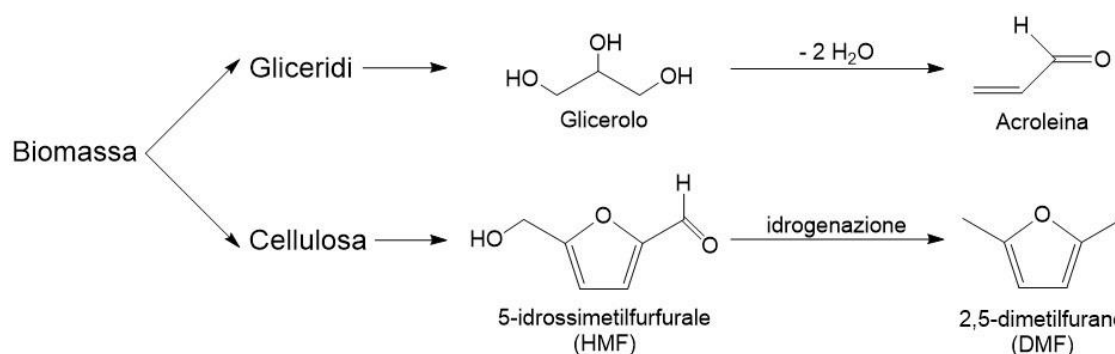


Figura 12 - Rappresentazione della derivazione da biomassa dei due reagenti per la produzione di p-xilene

L'idea di utilizzare il DMF come building block per la produzione di PX era già stata sviluppata e studi precedenti avevano dimostrato come fosse possibile realizzare ciò tramite una Diels-Alder con l'etilene (anch'esso ottenibile da fonti rinnovabili) [25]. Nonostante le ottime rese ottenute (92% circa) il processo risultava troppo energivoro, sia in termini di pressione di etilene che di temperatura di reazione. Fu necessario così individuare un altro dienofilo di derivazione naturale per ottenere un processo che si potesse definire realmente sostenibile. La scelta ricadde dunque sull'acroleina, sia per l'abbondanza sul mercato del glicerolo, sia perché veniva ottimizzata la cosiddetta "economia atomica" (l'unico atomo di C in più rispetto all'etilene è facilmente eliminabile come CO₂).

Per realizzare il processo venne dunque pensata la via illustrata in Figura 13:

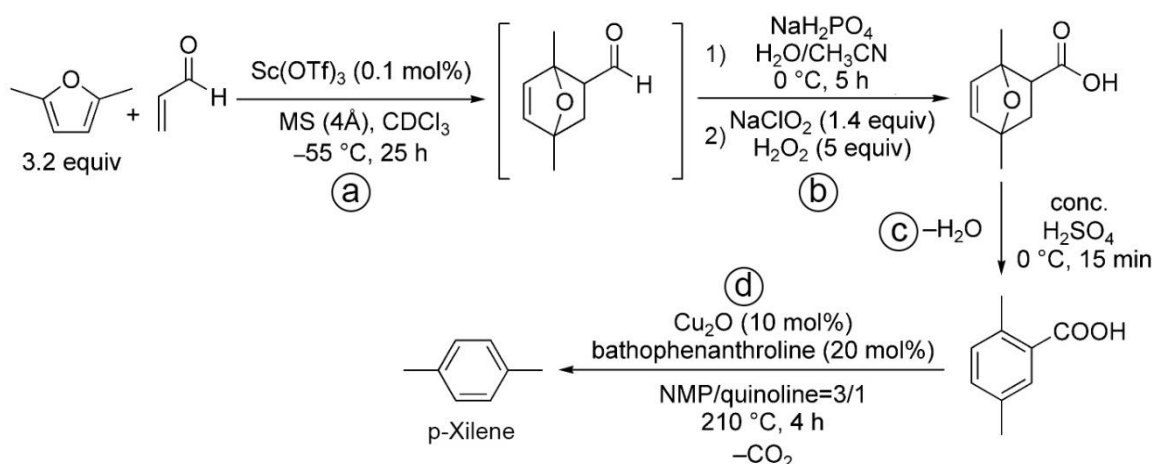


Figura 13 - Rappresentazione della reazione tra DMF e acroleina [24]

Essa consiste in 4 reazioni consecutive:

- a) Reazione Diels-Alder tra DMF e acroleina per formare la struttura base del 7-ossobicyclo[2,2,1]ept-2-ene;
- b) Ossidazione dell'aldeide;
- c) Aromatizzazione;
- d) Decarbossilazione per ottenere p-xilene.

La differenza di entropia della Diels-Alder è negativa, dunque le migliori condizioni per la reazione **a)** si ottengono abbassando la temperatura ed aumentando la concentrazione del catalizzatore ($\text{Sc}(\text{OTf})_3$). Nel loro studio Shiramizu e Toste scoprirono che il miglior compromesso per minimizzare la decomposizione dell'acroleina (punto debole della reazione) era quello di operare a temperature basse, tra $-50\text{ }^\circ\text{C}$ e $-60\text{ }^\circ\text{C}$, con basse concentrazioni di catalizzatore ($0.1\%\text{mol}$), ma allungando il tempo di reazione. La resa ottenuta nella prima reazione è considerabile soddisfacente, poiché prossima al 84%.

Il secondo passaggio è l'ossidazione dell'aldeide prodotta dalla Diels-Alder, essa viene effettuata per evitare la retro-reazione e favorire la produzione di PX. Come agente ossidante è stato scelto H_2O_2 (ossidazione di Pinnick) in quanto operativamente semplice da realizzare e con ottimi risultati in termini di resa. Alzando la temperatura della miscela a 0°C ed aggiungendo H_2O_2 e NaClO_2 l'ossidazione procede con una resa 92%.

L'aromatizzazione dell'acido viene condotta in maniera piuttosto forte con acido solforico concentrato e per il passaggio si ottiene una resa del 48%, ed è attualmente lo step su cui si sta concentrando la ricerca. L'ultima reazione, quella di eliminazione di CO_2 , non è critica e avviene con una resa percentuale del 91%. L'intero processo dunque risulta avere una resa totale del 34% in PX ed è stato pensato nell'ottica di utilizzare solo reagenti derivabili da biomassa ed evitare sottoprodotti tossici (*green chemistry*).

Il processo descritto da Shiramizu e Toste non è attualmente applicabile a livello industriale a causa della bassa temperatura necessaria nella Diels-Alder ed alla moderata resa ottenuta, ma rappresenta di certo un'ottima dimostrazione delle potenzialità che la biomassa può avere nel campo della chimica sostenibile.

3.7.4. Da HMF e etilene

In un recente studio di Lin et al. del 2014 [26] è stata descritta una via di sintesi alternativa per il bio-PX sviluppata dal Catalysis Center for Energy Innovation (CCEI), un centro di ricerca multi-istituzionale dell'Università del Delaware che ha lo scopo di sviluppare innovative tecnologie di catalisi eterogenea per la trasformazione di biomassa in combustibili e prodotti chimici. La peculiarità di questa via è la biomassa di partenza. In questo processo infatti non si utilizza la parte lignocellulosica delle piante, bensì l'amido (Figura 14):

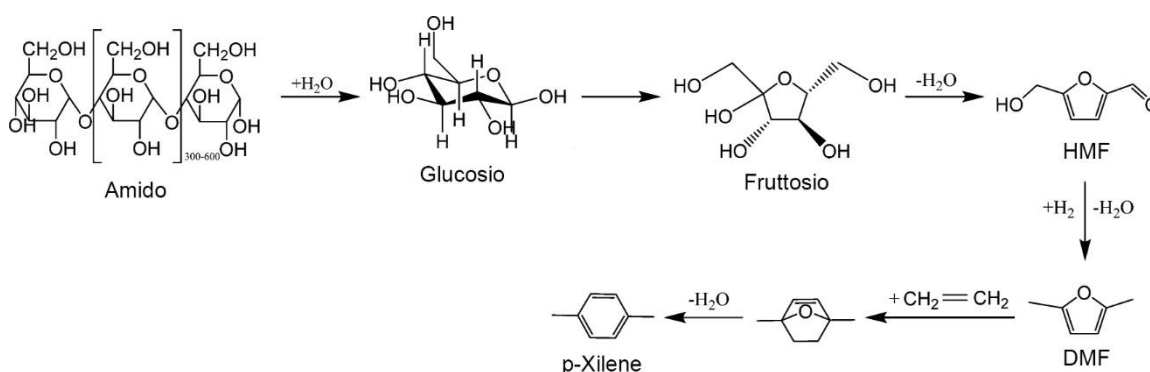


Figura 14 - Schema di reazione del processo CCEI per la produzione di p-xilene

Il CCEI basa il suo processo sull'utilizzo di un reattore bifasico, per il momento disponibile solo su scala di laboratorio, in cui avviene la trasformazione dell'amido (in soluzione acquosa) a HMF usando il THF come solvente per la fase organica. Più nello specifico questa prima trasformazione consiste in 3 reazioni: *i)* la depolimerizzazione dell'amido a glucosio in presenza di HCl, *ii)* l'isomerizzazione a fruttosio tramite l'utilizzo della zeolite Sn-Beta e *iii)* la disidratazione dello stesso ad HMF in presenza di HCl (catalizzatore). Il reattore bifasico lavora a 180 °C e 20 bar e la corrente organica in uscita incontra un flash per riciclare il solvente e concentrare la soluzione di HMF.

Il flusso viene quindi vaporizzato ed inviato ad un reattore a letto fluido insieme ad idrogeno per convertire l'HMF in DMF. Per mantenere la fase vapore il reattore lavora a 220 °C e 7 bar e la reazione procede su un catalizzatore a base di rame-rutenio-carbonio (Cu-Ru/C). La corrente in uscita, formata da DMF, sottoprodotti e reagenti, incontra quindi diverse colonne di distillazione che hanno il compito purificare il DMF prima dell'ultima trasformazione.

L'ultimo passaggio è la reazione Diels-Alder tra il DMF purificato e l'etilene che avviene in un reattore CSTR in presenza di un catalizzatore zeolitico a 300 °C e 57 bar di pressione, come accennato nel paragrafo precedente le condizioni di reazioni sono piuttosto severe in questa fase. Utilizzando eptano come solvente si ottiene una forma ossigenata del nostro prodotto che poi va incontro ad un'ultima disidratazione per essere convertito a p-xilene. La resa ottenuta, in massa rispetto al glucosio, è del 36 wt%. Il processo prevede quindi ulteriori colonne di distillazione per la purificazione del prodotto, che si assesta attorno al 99.5 wt% in uscita dall'impianto.

3.7.5. Via alternativa da p-cimene

In un articolo del 2016 [27] nato da una collaborazione tra l'Università di Bologna e quella di Bucarest è descritta in maniera significativa la possibilità di ottenere acido tereftalico dall'ossidazione di p-cimene (PCy). A differenza delle vie descritte finora infatti, essa è l'unica a non passare dal PX per ottenere il bio-TA.

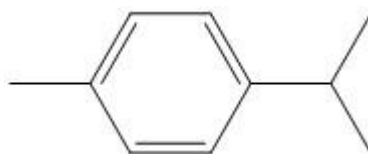


Figura 15 - Formula strutturale del p-cimene

Il PCy (Figura 15) è un composto aromatico naturale classificato come alchilbenzene che può essere facilmente sintetizzato da terpeni, limonene o eucaliptolo con costi tecnologici molto bassi. Il limonene deriva da scarti dell'agricoltura come le bucce degli agrumi (limone e arancia soprattutto) mentre l'eucaliptolo è il principale componente dell'olio estratto dalle foglie di eucalipto, per cui il p-cimene può essere considerato a tutti gli effetti una risorsa rinnovabile economica ed affidabile.

Lo studio riportato ha dimostrato, per la prima volta, la possibilità di ottenere bio-TA partendo da PCy ed utilizzando O₂ come agente ossidante in presenza di un catalizzatore eterogeneo di ossidi di Mn-Fe. La reazione è stata condotta senza solvente per minimizzare la generazione di rifiuti ed incrementare la sostenibilità del processo (*green chemistry*).

Studi cinetici hanno inoltre suggerito il meccanismo di reazione, la quale avviene tramite un percorso di reazioni multiple, parallele e consecutive, in cui vengono ossidati sia il gruppo metilico che quello isopropilico, generando uno spettro di prodotti come quello rappresentato di seguito in Figura 16:

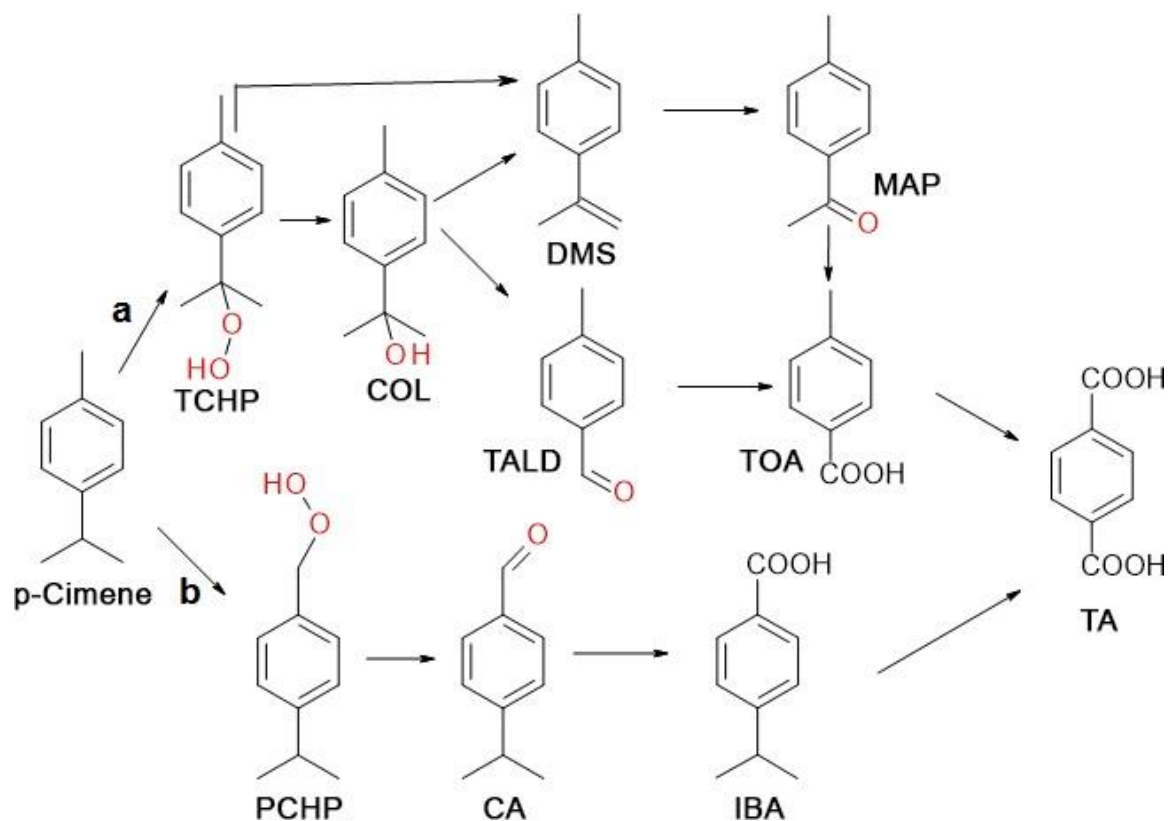


Figura 16 - Prodotti identificati nell'ossidazione di p-cimene sul catalizzatore Mn/Fe/O [27]

La via **"a"** è quella relativa all'ossidazione del gruppo isopropilico e porta alla formazione di perossido cimene terziario (TCHP), p-cimenolo (COL), p, α -dimetil stirene (DMS), p-metilacetofenone (MAP), p-tolualdeide (TALD) e acido p-toluico (TOA), mentre la via **"b"** è quella in cui viene mostrata l'ossidazione del gruppo metile che porta alla produzione di cuminaldeide (CA) e acido p-isopropil benzoico (IBA). L'acido tereftalico è il prodotto di queste ossidazione consecutive, ottenuto in quantità significativa solo in certe condizioni.

I migliori risultati, ottenuti con condizioni operative di 140 °C, 20 bar per un tempo di reazione di 24 h confermano che è possibile convertire il 100% di PCy ottenendo una selettività rispetto al TA del 38% nei prodotti.

CAPITOLO 4

METODOLOGIA LCA

4.1. Introduzione alla metodologia LCA

Per secoli, dall'industrializzazione ad oggi, l'uomo ha sfruttato ogni tipo di risorsa ambientale per soddisfare i propri desideri e bisogni senza considerare le conseguenze che ne sarebbero potute scaturire, arrivando addirittura a creare squilibri nell'intero sistema Terra. Solo di recente la crescente sensibilizzazione verso le tematiche di tipo ambientale ha permesso una più ampia comprensione, grazie anche a studi e strumenti che mirano ad analizzare in maniera scientifica questo tipo di problemi.

Quando i primi studi di settore presero piede, sul finire degli anni 60, ci si rese conto che non si sarebbe potuto prescindere dal concetto di *Life Cycle Thinking*, ossia esaminare il prodotto o processo produttivo durante tutto il suo percorso di vita: dall'estrazione delle materie prime alla loro lavorazione, includendo anche gli impatti derivanti dal trasporto e dal consumo di risorse di servizio (es. acqua e corrente elettrica, ecc.), arrivando fino all'uso ed al fine vita, quando il bene diviene rifiuto. Di fatti, in accordo con D.Lgs. 152/2006 si definisce "rifiuto" qualsiasi sostanza od oggetto di cui il detentore si disfi o abbia deciso o abbia l'obbligo di disfarsi (e che rientra nelle categorie riportate nell'Allegato A alla Parte Quarta del D.Lgs. 152/06). [28]

Tuttavia l'approccio di *Life Cycle Thinking* fu una novità assoluta. Di fatti, fino ad allora si era soliti concentrare gli sforzi sul singolo passaggio o componente al fine di migliorare le prestazioni energetiche ed ambientali di un sistema industriale. L'idea di considerare il problema nella sua complessità fu del tutto innovativa. Spesso infatti questo approccio di tipo individualistico non era in grado di descrivere in maniera esaustiva la reale situazione e quelle che sembravano poter essere delle migliorie importanti si rivelavano invece poco consistenti. Una singola operazione industriale, infatti, può essere resa più efficiente a spese di altre semplicemente trasferendo l'inquinamento che ne deriva nello spazio e nel tempo. Questo pensiero però trascura del tutto l'approccio olistico, di fatti i benefici ottenuti localmente possono essere controbilanciati dai problemi che di conseguenza si generano altrove (o più avanti nel tempo), con il risultato finale di

non ottenere nessun reale miglioramento o addirittura di peggiorare il bilancio complessivo [29].

A partire dagli anni 70 dunque si possono trovare le prime applicazioni di Life Cycle Assessment (LCA) come supporto nelle decisioni sulla produzione industriale di alcuni materiali nei paesi del Nord America. Qui infatti i primi esempi applicativi nacquero dall'esigenza di confrontare, per la stessa funzione, l'utilizzo di materiali diversi o l'ottenimento di stessi prodotti da processi diversi. La crescita della sensibilità ambientale diede pertanto una grande spinta alla crescita della metodologia e consentì alla LCA di diventare uno strumento globalmente riconosciuto, la cui utilità è stata provata ed accettata dalla comunità scientifica. L'obiettivo di una LCA non è quello di paragonare, in maniera assoluta, due materiali diversi tra loro, ma solamente funzioni che possano essere realizzate, a parità di prestazioni, utilizzando materiali alternativi. È stato sviluppato, ad esempio, un progetto LCA sul packaging per il latte fresco in cui si ponevano a confronto il contenitore in PET (latte in bottiglia) e quello con cartoncino poliaccoppiato (latte in Tetra Pak®), dalla loro produzione, alla distribuzione sul territorio nazionale fino alla gestione del fine vita e degli eventuali resi.

La metodologia LCA non si limita però solo al confronto tra materiali, ma può essere utilizzata anche per:

- Evidenziare e localizzare le opportunità di riduzione degli impatti ambientali di un particolare ciclo produttivo di un prodotto;
- Supportare decisioni, nell'industria come nelle istituzioni o nelle organizzazioni non governative, in merito a pianificazione strategica, progettazione o riprogettazione di prodotti o di processi;
- Individuare gli indicatori di prestazione ambientale;
- Qualificare il proprio prodotto o servizio mediante una dichiarazione ambientale e/o un sistema di etichettatura, al fine di migliorare l'immagine dell'azienda e le sue relazioni sia con le istituzioni che con il mercato.

Le opportunità di applicazione di un LCA non si limitano quindi a casi o campi specifici, ma permettono di ripensare tutto il sistema produttivo in un'ottica di sostenibilità, specie in una società come quella attuale, sempre più improntata alla salvaguardia ambientale. Il modo in cui un'impresa pubblica e privata si rapportano alle tematiche ambientali è infatti sempre più considerato come opportunità di sviluppo piuttosto che vincolo da subire passivamente e potrebbe

pertanto trasformarsi in linfa vitale per il rilancio delle stesse ed espandere la fetta di mercato a settori maggiormente sensibili alle tematiche ambientali.

Con il passare del tempo venne accettato sempre più il potenziale della LCA come strumento idoneo all'identificazione di strategie aziendali volte alla ricerca di efficienza ambientale e si rese necessaria una sua standardizzazione. Prima la SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry) e poi la ISO (International Standardization Organization) gettarono le basi per una strutturazione universale della metodologia. Il termine LCA fu coniato durante il congresso SETAC a Smuggler North (Vermont, U.S.A.) nel 1990, ma è solo tre anni dopo che venne fornita una prima definizione: *“LCA è un processo che permette di valutare gli impatti ambientali associati ad un prodotto, processo o attività, attraverso l'identificazione e la quantificazione dei consumi di materia ed energia e delle emissioni nell'ambiente e l'identificazione e la valutazione delle opportunità per diminuire questi impatti. L'analisi riguarda l'intero ciclo di vita del prodotto ("dalla culla alla tomba"): dall'estrazione e lavorazione delle materie prime, alla produzione trasporto e distribuzione del prodotto, al suo uso, riuso e manutenzione, fino al riciclo e alla collocazione finale del prodotto dopo l'uso”*. Un ulteriore perfezionamento delle linee guida introdotte dalla SETAC fu fornita a partire dal 1996 dall'ISO che definì l'LCA come *“compilazione e valutazione di input, output e potenziali impatti ambientali di un prodotto durante tutto il suo ciclo di vita”* e strutturò la metodologia nella serie 14040:

- ISO 14040: Principi e struttura;
- ISO 14041: Definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione ed analisi di inventario;
- ISO 14042: Valutazione dell'impatto del ciclo di vita;
- ISO 14043: Interpretazione.

Un aggiornamento del 2006 di queste norme ISO ha infine compresso le ISO esistenti in due sole norme: la ISO 14040:2006 (Principi e Struttura) e la ISO 14044:2006 (Requisiti e Linee guida). Esse costituiscono, ad oggi, il riferimento ufficiale e riconosciuto a livello internazionale per l'esecuzione di un'analisi LCA. Nel 2012 le norme ISO sono state aggiornate con l'emanazione delle 14047 e 14049, report tecnici con esempi applicativi della LCA.

4.1.1. Storia della LCA generale

Come detto già in precedenza la filosofia “*Life Cycle*” nacque sul finire degli anni 60 in un contesto sociale in cui per la prima volta si iniziò a porre l’accento sui problemi relativi all’esaurimento dei combustibili fossili ed alla gestione dei rifiuti. Siamo nei tempi della prima crisi petrolifera, e di conseguenza energetica, ed il riordino dei consumi e degli sprechi diventò priorità per l’intero tessuto sociale, per cui ricercatori e scienziati cercarono un approccio di tipo scientifico alla materia, che potesse tenere conto di tutte le sue componenti e che potesse essere il fedele specchio della realtà. Si capì fin da subito l’importanza di seguire ogni passaggio coinvolto in una catena produttiva, al fine di avere un quadro ben delineato ed affidabile della situazione e delle prestazioni ambientali di processo. Inoltre, nasce l’esigenza di studiare l’intero ciclo di vita dell’oggetto (o processo) dalla culla alla tomba (*from cradle to grave*). Il primo esempio pratico di considerazioni sull’intero ciclo di vita di un prodotto, non possiamo ancora parlare di LCA, è del 1968 a cura di Harold Smith [30] che presentò durante la settima conferenza mondiale per l’energia a Mosca un lavoro dal titolo “The cumulative energy requirements of some final products of the chemical industry”. L’industria chimica fu il primo campo in cui venne introdotta questa nuova metodologia di studio, ma fu ben presto abbandonata per concentrare le ricerche maggiormente verso i prodotti ed i materiali, nonostante quello chimico sia da sempre un settore particolarmente energivoro (circa il 20% dell’energia industriale totale fa capo a questa attività produttiva [7]) e che produca molti rifiuti pericolosi.

Il Nord America fu il pioniere di questo nuovo modo di pensare, le grandi aziende statunitensi e l’Agenzia per la protezione dell’ambiente americana (EPA), iniziarono, già nei primi anni 70 a sviluppare studi di analisi del ciclo di vita. Digne di menzione sono le ricerche commissionate dalla Coca Cola Company e della Mobil Chemical Company: la prima studiò quale tipo di materiale per contenitori di bevande (plastica, alluminio, acciaio o vetro) fosse meglio utilizzare sia dal punto di vista delle conseguenze ambientali che dalla strategia di impiego a fine vita (a rendere o a perdere); la seconda cercò di stabilire invece se i fogli in polistirene utilizzati per incartare i prodotti alimentari fosse più ecocompatibili dei concorrenti fogli di carta. La bontà di tali studi va ricercata nelle conseguenze che essi portano, la Coca Cola infatti da quel momento in poi sostituì le bottiglie in vetro con quelle in plastica (nonostante la plastica avesse, soprattutto in quegli anni, una pessima

reputazione) e poi successivamente le lattine in alluminio con quelle in acciaio. La Mobil Chemical invece produceva schiume di polistirene per vaschette alimentari ed usò gli studi LCA per rispondere alla concorrenza, che cercava di screditare i produttori di plastica spargendo la voce sulla dannosità verso l'ambiente di tali prodotti rispetto alla "loro" carta. Gli studi mostrarono i pregi ed i difetti di entrambi i sistemi di confezionamento e smentirono l'ipotesi che la carta fosse meno inquinante della plastica, dimostrando come solo una visione globale del sistema in esame può dare indicazioni circa le reali criticità presenti per poi trarre le giuste conclusioni. Entrambe le aziende hanno avuto ritorno di immagine ed economico da questo tipo di studi ed hanno aperto la strada verso questo nuovo modus operandi.

Per quanto riguarda il mercato italiano, invece, i primi esempi di LCA risalgono agli anni 90, quando grandi aziende come Fiat, Pirelli, Siemens e Telecom iniziarono, soprattutto a scopo di ricerca e sviluppo, ad imbastire le prime valutazioni del carico energetico ed ambientale durante tutto il ciclo di vita dei propri processi. Fiat nel 1994 sviluppò un'analisi LCA sui basamenti motore per confrontare il dispendio energetico ed ambientale dell'uso di alluminio al posto della ghisa. Due anni dopo Telecom Italia invece utilizzò le analisi del ciclo di vita per progettare un telefono, l'Eco-Sirio 2000, concentrandosi sul tipo di materiale utilizzato e sugli scenari di fine vita attraverso tecniche di *design for disassembly* [29]. I risultati di questo ultimo lavoro hanno condotto alla realizzazione di alcuni prototipi in ABS riciclato.

4.1.2. LCA applicata ai processi chimici

Sebbene l'applicazione della metodologia LCA sia storicamente legata a studi di prodotti, essi non sono gli unici campi di applicazione. Sta crescendo di fatti l'impiego della stessa nella valutazione di sistemi e processi industriali. La letteratura conferma il crescente interesse verso analisi e progettazione di processi, sottolineando l'importanza dello sviluppo di strumenti innovativi in grado di eseguire considerazioni di carattere ambientali [31].

Anche un intero processo produttivo, infatti, può essere analizzato e valutato in un'ottica di ciclo di vita: fase di progettazione (ideazione, pianificazione e R&D), installazione, utilizzo del processo e fine vita dello stesso (disassemblaggio e bonifica dei terreni utilizzati). In questo caso però, per mantenere il focus sul

processo in quanto tale, è opportuno adottare un approccio chiamato *from cradle to gate*, che prevede il restringimento dei confini di sistema dall'estrazione delle materie prime all'ottenimento del bene (input di energie e risorse, output del prodotto finito e dei reflui). In questo caso non vengono tenute in considerazione le fasi di uso e di fine vita dello stesso (Figura 17). La metodologia LCA può quindi essere utilizzata per confrontare differenti vie di produzione di uno stesso prodotto o servizio, sia durante la fase di ricerca sia come guida per l'evoluzione dello stesso. Inoltre, la LCA può essere indispensabile durante la fase di pianificazione aziendale poiché in grado di individuare le maggiori criticità ambientali lungo tutta la filiera e porla a confronto con la concorrenza.

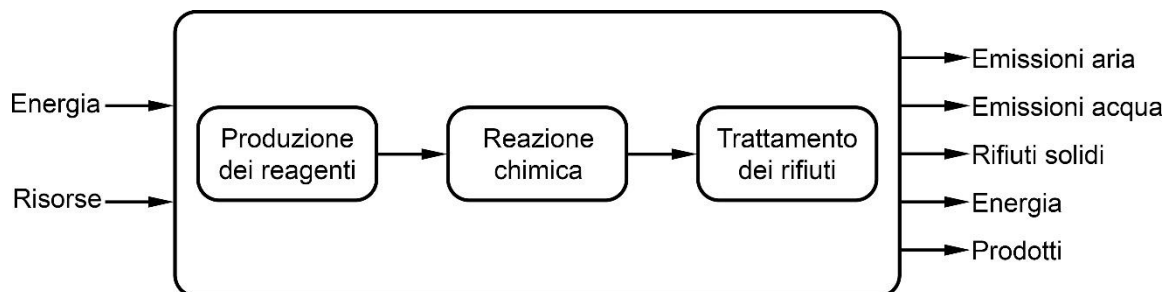


Figura 17 - Approccio from cradle to gate per i processi chimici

Anche nel settore chimico stanno crescendo sempre più i casi studio in cui è stata utilizzata la metodologia LCA per valutare l'impronta di nuovi processi industriali. Di seguito vengono riportati alcuni esempi:

- *Sintesi di dimetilcarbonato (DMC)*, in cui vennero comparate due differenti vie di produzione del DMC: la tradizionale da fosgene, e l'alternativa, appartenente alla categoria della *green chemistry*, che utilizza CO₂ sequestrata da impianti industriali. Il lavoro esclude i processi, le condizioni e le sostanze comuni tra le due vie poiché non inciderebbero sul bilancio comparativo, rivelando che la via tradizionale ha un fattore d'impatto quattro volte superiore a quella alternativa [32].
- *Confronto tra liquidi ionici e solventi molecolari*. In questo lavoro del 2008 a cura di Zhang et al. [33] l'obiettivo dello studio LCA fu quello di confrontare l'impatto derivante dall'utilizzo di liquidi ionici piuttosto che di solventi tradizionali, per capire se la rivendicazione "green" assegnata ai liquidi ionici fosse solo nominale oppure tenesse conto di tutti gli aspetti legati al

ciclo di vita. Lo studio venne condotto sulla reazione Diels-Alder di preparazione del cicloesano, confrontando l'impiego di 1-butil-3-metilimidazolo tetrafluoroborato (liquido ionico) con quello di metodi di sintesi convenzionali. I risultati indicano che i processi con liquidi ionici hanno un impatto ambientale maggiore dovuto all'efficienza di separazione, alla stabilità ed alla riciclabilità che, solo qualora venissero migliorati, renderebbero veramente “green” questo particolare solvente.

- *Produzione di acido acrilico.* Studio del 2009 di Holman et al. [34] che confronta la via tradizionale di sintesi da propilene in due stadi (via acroleina) con quella che prevede una riduzione selettiva del propano per ottenere direttamente l'acido acrilico, di cui però ancora non è stato sintetizzato un catalizzatore in grado di fornire rese elevate. La particolarità di questa analisi è stata quella di individuare una resa ottimale di acido necessaria allo sviluppo di futuri catalizzatori in modo da rendere ambientalmente vantaggiosa la via che parte dal propano.
- *Diverse vie di bio-sintesi per carburanti e chemicals.* In un recente lavoro Patel et al. [35] hanno messo a punto un sistema “at early stage” per la valutazione della sostenibilità di otto diversi bio-processi. Questa valutazione si basa su un approccio multi-criteriale, in cui vengono integrate le prestazioni di conversione chimica sulla base di cinque indicatori: economia, impatto ambientale, pericoli e rischi (per incorporare i principi della *green chemistry*), valutazioni tecno-economiche e del ciclo di vita. Per ogni bio-processo due scenari (attuale e futuro) sviluppati su scala laboratoriale vengono valutati in confronto al processo di sintesi convenzionale. I risultati hanno dimostrato che i processi produttivi che utilizzano la biomassa come materia prima sono in grado di fornire maggiore sostenibilità rispetto alle alternative convenzionali. La particolarità di questo caso studio consiste nel fatto che tale valutazione è uno strumento utilizzabile già nella fase di ricerca e sviluppo per individuare e sviluppare ulteriormente i bio-processi più promettenti.

4.2. Struttura di una LCA

L'ultimo aggiornamento (del 2006) delle norme ISO relative all'LCA schematizza la metodologia in quattro fasi concettuali connesse le une con le altre:

1. Definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione;
2. Analisi di inventario;
3. Valutazione degli impatti;
4. Interpretazione e miglioramento.

Nella prima fase vengono definiti gli obiettivi dello studio, individuando i confini del sistema studiato (per garantire che tutte le parti rilevanti vengano comprese nello studio) e l'unità funzionale. Si passa poi alla fase di inventario, che è quella in cui si raccolgono i dati e si costruisce il modello del sistema attraverso bilanci di materiali ed energia in ingresso ed uscita dal sistema durante tutto il suo ciclo di vita. L'obiettivo in questa fase è quello di rappresentare il più realisticamente possibile il sistema oggetto dell'esame. Una volta definiti i bilanci e costruito il modello sul software si passa alla valutazione dei potenziali impatti ambientali derivanti dalle emissioni e dal consumo di risorse. Questa è la fase in cui si ha il passaggio dal dato oggettivo calcolato durante la fase di analisi dell'inventario ad una sua stima di impatto ambientale, traducibile poi in categorie di danno. La fase di interpretazione e miglioramento è in realtà trasversale rispetto a tutte le altre, poiché è necessario suggerire modifiche durante tutte le parti dello studio, da quelle di progettazione a quelle di calcolo, affinché si possa migliorare l'impatto ambientale totale. È fondamentale dunque che questa fase sia iterativa e che valuti il sistema nella sua completezza, i risultati devono essere interpretati alla fine di ogni step. In Figura 18 viene fornita una schematizzazione della struttura di una LCA in modo da mostrare, con maggiore chiarezza, le interazioni e le connessioni tra le diverse fasi.

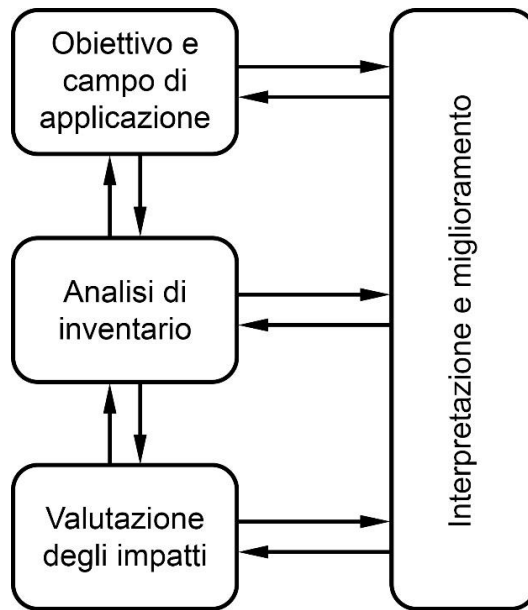


Figura 18 - Struttura semplificata della LCA

La parte più delicata ed importante negli studi LCA è sicuramente quella relativa ai dati, alla loro reperibilità nonché alla bontà degli stessi, essi infatti costituiscono i mattoncini con cui viene costruito il modello, pertanto quando si raccolgono nuove informazioni e se ne valuta l'impatto ambientale è necessario modificare i vari aspetti definiti nelle fasi precedenti sostituendo i vecchi dati.

4.2.1. Definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione

Questa prima fase dello studio LCA è probabilmente la più critica ed importante di tutta la metodologia, qui devono essere definiti gli obiettivi e gli scopi della LCA "con chiarezza e devono essere coerenti con l'applicazione prevista" come specificato nella ISO 14040. Durante questa fase deve essere anche spiegata con precisione la ragione per cui si intende valutare l'intero ciclo di vita di un prodotto, individuando i quesiti che necessitano di una risposta, e stabilire a che tipo di pubblico destinare lo studio. Cambia, infatti, se il progetto LCA è rivolto a migliorare le prestazioni di un sistema, e quindi il risultato rimane interno all'azienda, o se viene commissionato per un uso esterno, ad esempio per marketing o per migliorare l'immagine aziendale. Tra le caratteristiche fondamentali di una LCA rientrano anche [29]:

- La definizione dei confini del sistema, ossia l'ampiezza del ciclo di vita;
- La qualità ed affidabilità dei dati;

- La scelta dei parametri ambientali con cui riassumere i risultati;
- Il livello di dettaglio da raggiungere;
- L'integrazione con aspetti non ambientali.

Tutti questi parametri, influenzati fortemente dalle finalità dello studio, devono essere definiti ed aggiornati con gli ultimi dati disponibili, affinché sia possibile considerare la LCA uno strumento affidabile per la comprensione di un determinato sistema.

Quando si decide di utilizzare la Valutazione del Ciclo di Vita per confrontare due o più vie alternative dello stesso prodotto o servizio è necessario definire anche l'unità funzionale del sistema, ossia un valore unitario al quale riferire tutti gli input ed output del sistema oggetto di indagine al fine di garantire la modellazione ed il confronto. Per avere un reale confronto, infatti, è fondamentale che i sistemi siano comparati sulla base della stessa funzione, per esempio se si volessero comparare due sistemi di asciugatura delle mani, quello con aria e quello con carta, bisognerebbe riferirsi alla singola (o suoi multipli) asciugatura, che è appunto l'unità funzionale del sistema in esame. Se lo scopo dello studio fosse quello di identificare la migliore soluzione per la verniciatura di una parete, l'unità funzionale (che deve appunto fare riferimento alla funzione svolta) sarà il metro quadrato di superficie protetta dalla pittura, e non il chilogrammo di vernice necessario.

Questa prima fase della metodologia, come tutte le altre del resto, non deve essere intesa come fissa ed intoccabile, ma anzi va aggiustata e rivista secondo l'interpretazione dei risultati degli altri step, per garantire che la LCA sia sempre aggiornata e migliorata. Risulta di fatti questo il significato più profondo delle doppie frecce riportate in Figura 18.

In genere quando si valuta il ciclo di vita di un prodotto o servizio ci si riferisce a studi con finalità di:

- Ricerca & sviluppo;
- Green marketing;
- Supporto nei sistemi di gestione ambientale (per garantire miglioramento continuo della filiera);
- Ecodesign (progettazione ecocompatibile).

4.2.1.1. Definizione dei confini del sistema

Il confine del sistema definisce i processi unitari da includere nel sistema stesso, ed è un'operazione che richiede grande cura ed attenzione perché può avere un'enorme influenza sui risultati finali dello studio. Tali confini devono essere definiti in coerenza con quanto dichiarato nello scopo per il quale viene effettuata l'analisi LCA. Come stabilito in maniera molto chiara nella ISO 14040: "i criteri adottati nello stabilire i confini del sistema devono essere identificati e giustificati nel campo di applicazione dello studio", qualunque decisione a riguardo (cosa includere e cosa invece omettere) deve essere esplicitata e spiegata. Il confine del sistema serve dunque a semplificare l'analisi del ciclo di vita di un prodotto, poiché senza di essi l'analisi sarebbe, oltre che onerosa, anche piuttosto difficile da realizzare, è infatti impossibile ottenere un modello che riproduca per intero tutti gli aspetti della filiera, devo quindi decidere entro che confine muovermi, quali parametri considerare e quali escludere per rendere gestibile qualunque studio LCA. Nella ISO 14040 sono anche riportati alcuni criteri su cui basare le decisioni riguardo quali input e quali output del sistema considerare affinché la valutazione sia contenuta entro limiti ragionevoli: le esclusioni (*cut off*) che vengono generalmente effettuate sono in termini di massa, energia e carico ambientale, ed in tutti i casi si tende a considerare solo i flussi che contribuiscono più di una certa percentuale al carico totale. Sebbene per quanto riguarda la massa e l'energia definire questi *cut off* sia relativamente semplice così non è quando si utilizza la significatività ambientale come parametro per le decisioni sui confini del sistema, è infatti difficile conoscere il contributo ambientale prima dello studio del sistema. Emerge ancora una volta quindi l'importanza della continua revisione di ogni fase, anche i confini del sistema infatti vanno rivisti ed aggiornati se non rientrano più nell'obiettivo dello studio, ciò serve a migliorare la bontà dei risultati dell'analisi. Una prima delimitazione dei confini è di solito effettuata con criteri sia geografici che tecnologici, stabilendo quali ambienti fisici e processi produttivi prendere in esame, successivamente, con il procedere dello studio, sarà quindi possibile includere aspetti a cui non si era attribuita la giusta rilevanza o escluderne altri per cui risulta troppo complicato ottenere informazioni precise o che mostreranno una rilevanza poco incisiva. Tutte queste considerazioni sono, in molti casi, decise da chi commissiona l'analisi e costituiscono l'anima delle già citate analisi *from cradle to grave* o *from cradle to gate*.

In fase di stesura dei limiti del confine un altro vincolo che va considerato è quello relativo al periodo di riferimento (*temporal boundaries*), che rappresenta il periodo entro il quale i dati vanno raccolti. Essi possono rappresentare una situazione media di funzionamento oppure la migliore tecnologia disponibile (BAT, *Best Available Techniques*).

Anche durante la fase di valutazione dell'impatto il confine del sistema assume la sua rilevanza, gli effetti sull'ambiente sono infatti fortemente dipendenti da considerazioni di tipo geografico (scala globale, regionale e/o locale) e temporale (l'effetto può essere studiato a 20, 50, 100, 500 anni).

4.2.1.2. Definizione dell'unità funzionale

Quando la LCA viene utilizzata come strumento di confronto tra prodotti o processi differenti diventa necessario riferire entrambi i sistemi ad una stessa unità di misura, che prende il nome di unità funzionale, affinché tali confronti possano essere effettuati su una base comune. È un'operazione questa che va svolta preliminarmente alla fase di inventario poiché costituisce il riferimento a cui legare gli elementi in ingresso ed in uscita che il sistema offre. La scelta di tale unità è arbitraria e dipende essenzialmente dallo scopo per cui i sistemi sono stati progettati.

4.2.1.3. Criteri di allocazione

Nella realtà pochi processi industriali producono un singolo elemento in uscita, spesso l'output principale è infatti accompagnato da altri co-prodotti e sottoprodotti. Affinché si possa assegnare il giusto carico ambientale ad ogni uscita/ingresso del sistema è indispensabile procedere ad una distribuzione proporzionale e ponderata delle responsabilità del consumo energetico e di risorse, questa operazione prende il nome di allocazione. Di solito i parametri che vengono scelti per effettuare questa distribuzione dei pesi sono di tipo fisico (massa, volume ed energia), ma a volte può capitare che non sia possibile farlo e si devono identificare altre relazioni con le quali allocare le varie correnti (ad esempio si può utilizzare il valore economico dei prodotti).

Quando possibile comunque la norma ISO 14044 suggerisce di evitare l'allocazione e per farlo il sistema andrebbe suddiviso in sottosistemi, ognuno con il proprio input, oppure allargando i confini del sistema, ma spesso ciò non è

possibile. Solo quando questa procedura non fosse applicabile allora si dovrebbe procedere all'allocazione, dapprima secondo i parametri fisici già citati e successivamente tramite considerazioni socio-economiche come appunto il valore economico dei prodotti, che però a sua volta è influenzato dalla variabilità dei prezzi di mercato.

4.2.2. Analisi di inventario (LCI)

La seconda fase della metodologia LCA è quella relativa ai dati oggettivi di input ed output del sistema e prende il nome di analisi di inventario (*Life Cycle Inventory - LCI*). È il momento più dispendioso, in termini di tempo ed energie dell'intero studio poiché comprende la raccolta e modellazione dei dati che consentono di quantificare gli elementi di ingresso e di uscita nel sistema. In questa fase dello studio i dati non vengono interpretati, non si calcola il carico ambientale e gli impatti relativi ad ogni processo (nel caso di confronto tra diverse vie) o linea produttiva, ma si procede alla stesura e definizione del modello che meglio riesce a rappresentare gli scambi tra le singole operazioni. Generalmente le categorie in cui si dividono i parametri dell'analisi di inventario sono:

- Materie prime ed energia;
- Prodotto, co-prodotti e rifiuti;
- Emissioni in aria, suolo ed acqua.

Il processo per condurre un'analisi di inventario è a sua volta iterativo, man mano che i dati vengono raccolti e il sistema è meglio conosciuto, possono essere identificati nuovi requisiti o limitazioni riguardo ai dati. Talvolta possono emergere problemi che richiedono anche la revisione dell'obiettivo o del campo di applicazione dello studio (norma ISO 14040).

4.2.2.1. Qualità dei dati

L'affidabilità dei dati raccolti è fondamentale per la buona riuscita dell'analisi LCA e siccome essi sono alla base di tutti i calcoli della fase di inventario è necessario che siano il più corrispondenti al vero anche per semplificare ed ottimizzare in termini di tempo, le fasi successive dello studio. Spesso però i sistemi risultano essere molto complessi e non si riesce ad ottenere lo stesso gradi di accuratezza nelle informazioni, è quindi importante costruire fin da subito un diagramma di flusso che comprenda tutte le operazioni che concorrono a formare il sistema in

esame. Tale schema deve quindi essere utilizzato per la raccolta dei dati che a loro volta possono essere distinti in due categorie:

- *Primary data*: sono le informazioni primarie, ossia quelle che vengono direttamente dall'impianto in esame. Sono i dati più affidabili e precisi, poiché raccolti sul campo, e per questo vanno preferiti a qualunque altro tipo di dato o considerazione.
- *Secondary data*: sono i dati che possiamo ricavare dalla letteratura o da apposite banche dati e, di solito, sono di qualità peggiore rispetto a quelli primari. Gli unici casi in cui si preferiscono questo tipo di informazioni sono quando devono essere effettuate considerazioni di tipo settoriale, come ad esempio le emissioni prodotte da un autocarro impiegato per il trasporto.

Nella comprensione del sistema spesso risulta utile suddividere l'intera struttura in due macro-parti che prendono il nome di *foreground system* e *background system*. La prima è definita come l'insieme dei processi direttamente interessati alla produzione dell'unità funzionale definita in precedenza, mentre la seconda tiene conto dei materiali e delle energie necessarie al foreground system. Generalmente per il foreground system si utilizzano dati primari (quando possibile) e per il background system si fa riferimento a dati secondari generalizzati per i processi industriali.

4.2.3. Valutazione degli impatti

Le informazioni ottenute nella fase di inventario costituiscono la base di partenza per valutazioni di tipo ambientale cui è dedicata questa fase che prende il nome di *Life Cycle Impact Assessment (LCIA)*. Questa fase ha lo scopo di evidenziare l'entità delle modificazioni ambientali che si generano a seguito dei rilasci nell'ambiente (emissioni o reflui) e del consumo di risorse associati ad un'attività produttiva (SETAC, 1993).

Lo studio di questa materia non è affatto semplice, sia perché non è facile interpretare scientificamente le correlazioni tra le emissioni e gli effetti ambientali, sia perché sono discipline, queste, di nuova generazione, da pochi anni infatti l'uomo ha messo l'occhio su questo tipo di problematiche e siamo ancora nella fase embrionale di studio della materia. Mentre possiamo ottenere il valore numerico degli impatti dai risultati della fase di analisi di inventario, i corrispondenti effetti ambientali potranno solo essere stimati sulla base di ipotesi e convenzioni

da stabilire [29]. Per impatto si definisce, in accordo alla norma ISO 14040, una qualsiasi modificazione causata da un dato aspetto ambientale, ossia da qualsiasi elemento che può interagire con l'ambiente.

Per proseguire con una valutazione degli impatti che sia coerente con quanto dichiarato nello scopo dello studio è ora importante definire:

- *Le categorie di impatto*: è la rappresentazione di un tema ambientale di interesse in cui possono essere aggregati i risultati dell'inventario. Esse descrivono i potenziali effetti sull'uomo e sull'ambiente e differiscono tra loro in base alla collocazione spaziale (effetti globali, regionali e locali). Tipiche categorie di impatto utilizzate sono: riscaldamento globale (GWP), tossicità per l'uomo (HTP), eco-tossicità (ETP), riduzione dell'ozono presente nella stratosfera (ODP), e tante altre;
- *Gli indicatori*: che sono indici che consentono di misurare il contributo alla categoria di impatto prescelta per analizzare il sistema;
- *I fattori di caratterizzazione*: che misurano l'intensità dell'effetto della sostanza sul problema ambientale considerato, generalmente stabilito da una autorità sulla base di considerazioni di carattere scientifico. Esso permette di aggregare i differenti contributi del sistema e riportare il tutto ad una sostanza presa come riferimento.

Una volta completata la fase di valutazione degli impatti si avrà dunque un profilo ambientale del sistema in esame, utile per capire dove intervenire per minimizzare gli impatti o per confrontare processi produttivi differenti.

Assegnare ad ogni categoria di impatto il relativo peso non è però semplice poiché non sempre risulta possibile determinare quale inquinante o processo porti ad un particolare impatto ambientale, è essenziale dunque stabilire una scala di priorità sulla quale costruire la LCA, al fine di ottenere, soprattutto nei casi in cui si confrontano diversi prodotti, una valutazione il più standardizzata possibile. Durante questa fase della metodologia spesso si ricorre inoltre all'utilizzo degli *impatti evitati*, ossia vengono sottratti agli impatti generati quelli associati ai flussi recuperati.

4.2.3.1. Il metodo ReCiPe

Il risultato dell'analisi di inventario è, di solito, una lista molto lunga che comprende emissioni, consumo di risorse, danni a salute ed ambiente ed altri parametri. L'interpretazione di questa lista è difficile ed il metodo ReCiPe (*ricetta* in lingua inglese) è stato progettato come strumento di aiuto durante questa fase di interpretazione. L'obiettivo ora infatti è quello di imputare i consumi e le emissioni alle specifiche categorie di impatto.

Come standardizzato dalla norma ISO 14044 questa procedura è costituita da quattro elementi, due obbligatori (Classificazione e Caratterizzazione) e due opzionali (Normalizzazione e Pesatura), che nel complesso hanno l'obiettivo di convertire i risultati di inventario in opportuni indicatori che possono essere utilizzati direttamente o come base di successive valutazioni [29].

- Classificazione:

È uno step di tipo qualitativo in cui devono essere organizzati i dati di inventario. Alle categorie di impatto definite vanno infatti assegnati tutte le emissioni generate direttamente o indirettamente dalle operazioni considerate. La risoluzione di questa fase spesso è più complicata di quanto non possa sembrare poiché una stessa emissione può essere assegnata a più categorie (con il conseguente problema di generare effetti a catena di difficile interpretazione) e una stessa sostanza può contribuire a più fenomeni di impatto distinti. Questo processo di aggregazione dei dati ci consente di dare un primo giudizio relativo sugli effetti ambientali, per esempio possiamo già stabilire quale tra due (o più) processi produttivi porta ad un minore consumo di risorse e ad un minor impatto ambientale. Per la valutazione degli impatti è necessario assumere un "approccio orientato ai problemi" in cui si dividono i metodi in due categorie:

- *Midpoint oriented*: se i dati sono convertiti in indicatori di categorie di impatto intermedie (in totale sono 18: il cambiamento climatico, il consumo di combustibili fossili, l'acidificazione ecc.);
- *Endpoint oriented*: se i dati sono convertiti in indicatori di categorie di impatto finali (sono 3: consumo di risorse, danno all'ecosistema e danno alla salute umana).

- Caratterizzazione:

In questa fase vengono assegnati valori numerici agli indicatori di categoria individuati precedentemente. Per ottenere dati confrontabili è importante utilizzare fattori di equivalenza che ci permettano di comprendere quanto una sostanza contribuisca ad una determinata categoria se confrontata con una sostanza presa come riferimento. In questo modo è possibile sommare i diversi contributi delle emissioni di una categoria d'impatto ed ottenerne il valore complessivo. Dal punto di vista pratico, per procedere con questa operazione, ad ogni categoria di impatto è assegnata una tabella in cui è riportato l'elenco delle singole sostanze e dei rispettivi coefficienti di standardizzazione.

- Normalizzazione:

Nell'ottica di esprimere i risultati della fase di valutazione con parametri numerici utili per rappresentare in modo sintetico e diretto gli effetti del sistema in esame, spesso si ricorre ad una normalizzazione dei dati stessi. Questa operazione, benché non ancora prevista dalle norme ufficiali in quanto ulteriore manipolazione dei risultati della LCI, risulta particolarmente adatta per operazioni di confronto tra diversi sistemi produttivi ed è in grado di rilevare quanto ogni categoria d'impatto contribuisca al problema ambientale complessivo. Nella pratica quest'operazione viene effettuata dividendo il valore dell'indicatore in esame per una "normalizzazione" che va valutata di volta in volta, spesso per esempio si calcolano gli indicatori per un'area in un anno e poi si divide tale contributo per gli abitanti dell'area stessa. Tutti i risultati normalizzati possono così esser confrontati ed è possibile individuare l'ordine di importanza dei problemi ambientali generati dal sistema, utile per decidere su quali categorie d'impatto intervenire o quali escludere da successive valutazioni e/o provvedimenti.

- Pesatura:

È l'operazione con cui ogni categoria d'impatto ambientale vede assegnatosi un determinato peso, al fine di poter sommare tutti i contributi ed ottenere quindi un unico indicatore descrittivo del sistema. A questo livello della LCA entrano in gioco importanti considerazioni di tipo sociale, politico ed economico, e solitamente viene effettuata sulla base di:

- *Distanza dall'obiettivo*: il fattore di ponderazione è calcolato sulla base della legislazione nazionale ed internazionale in materia di qualità ambientale;
- *Monetizzazione*: il metro di giudizio è la spesa necessaria per rimediare, o evitare, i danni ambientali;
- *Valutazione degli esperti*: l'importanza di ogni categoria è valutata dall'esperienza di un team di esperti, che provvederà poi anche a calcolare i coefficienti di pesatura.

Storicamente il metodo ReCiPe è un metodo di valutazione degli impatti nato per integrare due differenti approcci: quello orientato ai problemi (*problem oriented approach*) di CML e quello orientato al danno (*damage oriented approach*) di Eco-indicator 99. Il primo è un approccio di tipo *midpoint* proposto in Handbook of LCA (Guinée et al. 2002), mentre il secondo, sviluppato da Goedkoop e Spriensma nel 1999, è di tipo *endpoint*. Con questo metodo quindi vengono valutate entrambe le categorie d'impatto con i rispettivi fattori di caratterizzazione.

Per il midpoint level sono previste, come già accennato, 18 categorie d'impatto descritte in Figura 19, ed i cui fattori di caratterizzazione sono illustrati in Figura 20:

Impact category Name	abbr.	Indicator name	unit*
climate change	CC	infra-red radiative forcing	W×yr/m ²
ozone depletion	OD	stratospheric ozone concentration	ppt [†] ×yr
terrestrial acidification	TA	base saturation	yr×m ²
freshwater eutrophication	FE	phosphorus concentration	yr×kg/m ³
marine eutrophication	ME	nitrogen concentration	yr×kg/m ³
human toxicity	HT	hazard-weighted dose	–
photochemical oxidant formation	POF	Photochemical ozone concentration	kg
particulate matter formation	PMF	PM ₁₀ intake	kg
terrestrial ecotoxicity	TET	hazard-weighted concentration	m ² ×yr
freshwater ecotoxicity	FET	hazard-weighted concentration	m ² ×yr
marine ecotoxicity	MET	hazard-weighted concentration	m ² ×yr
ionising radiation	IR	absorbed dose	man×Sv
agricultural land occupation	ALO	occupation	m ² ×yr
urban land occupation	ULO	occupation	m ² ×yr
natural land transformation	NLT	transformation	m ²
water depletion	WD	amount of water	m ³
mineral resource depletion	MRD	grade decrease	kg ⁻¹
fossil resource depletion	FD	upper heating value	MJ

* The unit of the indicator here is the unit of the physical or chemical phenomenon modelled. In ReCiPe 2008, these results are expressed relative to a reference intervention in a concrete LCA study.

† The unit ppt refers to units of equivalent chlorine.

Figura 19 - Panoramica delle categorie midpoint e degli indicatori [36]

Impact category		Characterisation factor	
Abbreviation	Unit*	Name	Abbreviation
CC	kg (CO ₂ to air)	global warming potential	GWP
OD	kg (CFC-11 ⁵ to air)	ozone depletion potential	ODP
TA	kg (SO ₂ to air)	terrestrial acidification potential	TAP
FE	kg (P to freshwater)	freshwater eutrophication potential	FEP
ME	kg (N to freshwater)	marine eutrophication potential	MEP
HT	kg (14DCB to urban air)	human toxicity potential	HTP
POF	kg (NMVOC ⁶ to air)	photochemical oxidant formation potential	POFP
PMF	kg (PM ₁₀ to air)	particulate matter formation potential	PMFP
TET	kg (14DCB to industrial soil)	terrestrial ecotoxicity potential	TETP
FET	kg (14DCB to freshwater)	freshwater ecotoxicity potential	FETP
MET	kg (14-DCB ⁷ to marine water)	marine ecotoxicity potential	METP
IR	kg (U ²³⁵ to air)	ionising radiation potential	IRP
ALO	m ² ×yr (agricultural land)	agricultural land occupation potential	ALOP
ULO	m ² ×yr (urban land)	urban land occupation potential	ULOP
NLT	m ² (natural land)	natural land transformation potential	NLTP
WD	m ³ (water)	water depletion potential	WDP
MRD	kg (Fe)	mineral depletion potential	MDP
FD	kg (oil [†])	fossil depletion potential	FDP

* The unit of the impact category here is the unit of the indicator result, thus expressed relative to a reference intervention in a concrete LCA study.

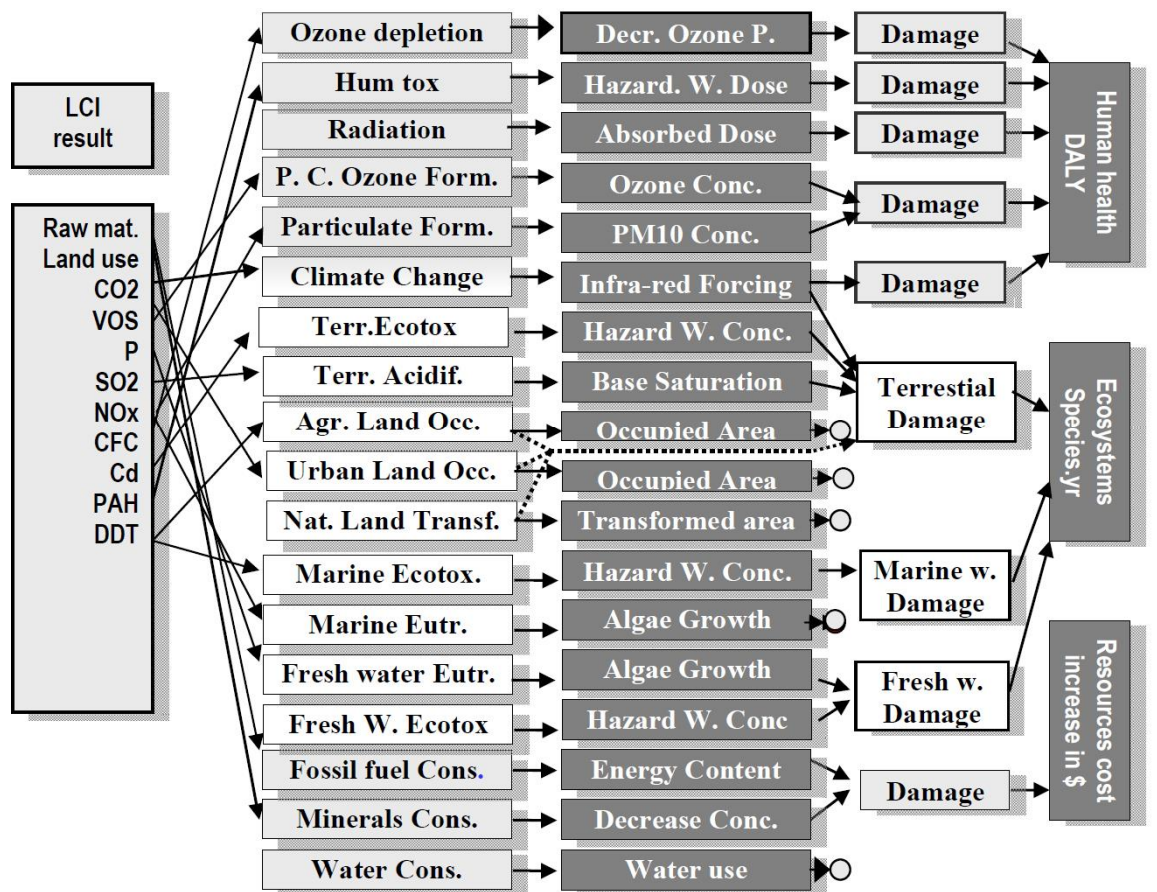
† The precise reference extraction is "oil, crude, feedstock, 42 MJ per kg, in ground".

Figura 20 - Panoramica delle categorie midpoint e dei fattori di caratterizzazione [36]

Mentre per l'*endpoint level* le categorie d'impatto sono state raggruppate in 3 macro-categorie:

1. Danno alla salute umana (Human Health, HH);
2. Danno alla diversità dell'ecosistema (Ecosystem Diversity, ED);
3. Danno alla disponibilità di risorse (Resource Availability, RA).

I dati raccolti durante la fase di inventario vengono assegnati ad una o più categorie midpoint a cui, come mostrato in Figura 21, viene associato un danno (endpoint).



Parametri

Indicatori di punto medio (midpont)

Indicatori di punto finale (endpont)

Figura 21 - Relazione tra i parametri LCI, gli indicatori di punto medio (endpoint) e quelli di punto finale (endpoint) [36]

Per comprendere meglio le tre categorie di danno è bene entrare nel loro specifico e conoscere come sono calcolate:

- Danno alla salute umana (HH):

Per calcolare i danni alla salute umana la procedura prevede l'utilizzo del DALY (*Disability-Adjusted Life Year*) come misura della gravità globale di una malattia. Sviluppato nel 1990 dalla Harvard University per l'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS), è stato introdotto nella metodologia LCA nel 1998 da Hofsetter e rappresenta la somma tra gli anni persi a causa della malattia (YLL) e quelli vissuti in condizioni di disabilità (YLD):

$$DALY = YLL + YLD$$

[eq. 1]

In cui:

$$YLD = w \cdot D$$

[eq. 2]

w = fattore di gravità compreso tra 0 (completamente in salute) e 1 (morte);

D = durata della malattia.

Nonostante il DALY si uno strumento molto pratico e diffuso per calcolare i danni sulla salute umana, è pur sempre un metodo che presenta soggettività importanti:

- È specifico, ossia riferito ad una precisa area in un determinato lasso di tempo. Per cui quando si applica una media mondiale per il calcolo dei fattori di caratterizzazione si assume che i danni causati da una certa emissione siano uguali in tutte le parti del mondo, anche se in realtà le diverse condizioni potrebbero cambiare i risultati;
- Viene dato lo stesso peso a qualunque anno di vita, indipendentemente dall'età dell'individuo, ed inoltre non viene considerata nessuna attualizzazione per le generazioni future;
- È attribuito un peso soggettivo alle diverse malattie.

- Danno alla diversità dell'ecosistema (ED):

L'importanza che comunemente attribuiamo all'ecosistema è dovuta alla sua biodiversità, al suo valore estetico e culturale, alla sua funzione ecologica ed alle informazioni genetiche che ne possiamo trarre, è perciò fondamentale costruire un parametro attraverso cui poter conteggiare i danni che il ciclo di vita del prodotto in questione produce su di esso al fine di poterlo tutelare nel migliore dei modi. Come metro di giudizio per la qualità di un ecosistema può essere preso lo studio dei flussi di energia e materia, nello specifico si può affermare che un ecosistema presenta qualità elevate laddove le attività entropiche non incidano in maniera significativa sull'entità dei flussi.

Per quanto riguarda la questione ambientale il modello ReCiPe prende in considerazione il flusso di specie animali ed attribuisce qualità ad un ecosistema sulla base della diversità di specie che lo popolano. Ma siccome l'estinzione di una particolare specie animale non può di certo essere attribuita solo agli impatti derivanti dai casi studio ma è la somma di più concause, è necessario riferirsi

alla scomparsa reversibile o irreversibile di una specie in una regione ed in un determinato lasso di tempo.

È assegnata la stessa importanza a qualunque specie animale, che sia terrestre o acquatica, e viene quindi calcolato quindi il numero totale delle specie perse in un certo periodo in una determinata area con il parametro PDF (*Potentially Disappeared Fraction of species*) che va moltiplicato per la densità della specie in quell'area (SD) in modo da ottenere il fattore di caratterizzazione endpoint per i danni all'ecosistema (CF_{ED}):

$$CF_{ED} = PDF_{terr} \cdot SD_{terr} + PDF_{fw} \cdot SD_{fw} + PDF_{mw} \cdot SD_{mw}$$

[eq. 3]

Dove il pedice *terr* indica i sistemi terrestri, quello *fw* i sistemi di acqua dolce e quello *mw* i sistemi di acqua salata.

Per questo tipo di calcolo, affinché vengano contate le specie presenti e la loro densità, è necessario conoscere in maniera sufficientemente esaustiva il numero totale di specie presenti sulla Terra, la loro distribuzione ed il volume (o superficie) di territorio occupato. Tipici valori di densità delle specie utilizzati sono:

$$SD_{terr} = 1.48 \cdot 10^{-8} \quad [m^{-2}];$$

$$SD_{fw} = 7.89 \cdot 10^{-10} \quad [m^{-3}];$$

$$SD_{mw} = 3.46 \cdot 10^{-12} \quad [m^{-2}].$$

- Danno alla disponibilità di risorse (RA):

Il rischio di esaurimento delle risorse è un argomento che preoccupa l'uomo fin dagli anni 50, quando si iniziò a considerare le risorse naturali non come bacino infinito da cui poter attingere ininterrottamente, ma come bene da preservare. Già nel 1956 il geofisico americano M.K. Hubbert propose un modello che seguisse l'evoluzione temporale della produzione di una qualsiasi risorsa minerale esauribile, individuando il punto di produzione massima oltre il quale la produzione può soltanto diminuire fino a cessare.

Per trattare questo delicato aspetto in una analisi LCA il modello ReCiPe propone di valutare in che modo l'uso di tali risorse provochi cambiamenti nell'estrazione futura di risorse, in particolare ci si focalizza sull'aumento dei costi di estrazione

dovuto alla loro continua estrazione. L'aumento marginale del costo (MCI) viene quindi così calcolato:

$$MCI_r = \frac{\Delta Cost_r}{\Delta Yeld_r}$$

[eq. 4]

L'MCI, espresso in \$/kg², di una generica risorsa r è il fattore che descrive l'aumento del costo di un bene ($\Delta Cost$ espresso in \$/kg) dovuto all'estrazione, o resa di estrazione (in kg), della risorsa stessa.

Tale aumento del costo deve poi essere moltiplicato per un fattore che tenga conto dell'effettiva quantità prelevata, affinché l'estrazione della risorsa venga tradotta in costi per la società.

4.2.4. Interpretazione e miglioramento

La quarta e ultima fase che compone la metodologia LCA, come previsto dalla norma ISO 14040, è quella in cui i risultati dell'analisi di inventario e della valutazione degli impatti vengono correlati tra loro con lo scopo di produrre utili raccomandazioni coerenti con gli scopi prefissati. L'interpretazione che viene data al ciclo di vita studiato deve presentare i risultati in modo facilmente comprensibile, completo e coerente, in conformità con la definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione scelti (norma ISO 14040). Le conclusioni devono tenere conto delle limitazioni e delle assunzioni fatte ed hanno il compito di individuare quelle modifiche che permetterebbero una massimizzazione dell'efficienza energetico-ambientale del sistema sotto esame, qualunque esso sia.

La fase di interpretazione è, come visto in Figura 18, trasversale rispetto agli altri step della metodologia e può generare un procedimento iterativo di revisione e di riesame del campo di applicazione, della natura e della qualità dei dati, affinché venga garantita coerenza con l'obiettivo definito.

Per poter ottenere una visione il più completa e rappresentativa dello studio è necessario seguire tre fasi operative:

1. Identificazione degli aspetti salienti delle fasi precedenti;
2. Ulteriore controllo attraverso un'analisi di sensibilità;
3. Conclusioni esaustive e raccomandazioni necessarie.

4.2.4.1. Analisi delle incertezze

Al fine di ottenere informazioni sull'affidabilità dei dati e per capire se le conclusioni a cui si vuole arrivare sono adeguatamente supportate dai dati e dalle procedure è indispensabile effettuare una serie di controlli. Nell'analizzare le incertezze devono essere considerate tutte e tre le sfere della conoscenza:

1. *Tecnosfera*: riguardante la modellazione del sistema;
2. *Ecosfera*: riguardante la modellazione dei meccanismi ambientali;
3. *Sfera dei valori*: riguardante le scelte soggettive come la pesatura delle categorie di impatto, ciò a grande influenza nella giusta selezione dei problemi relativi all'allocazione.

Tutti i dati che abbiamo utilizzato per modellare il nostro sistema sono soggetti ad alcune incertezze, suddivisibili in tre categorie principali:

- *Incerteza del dato*: sono le più semplici da risolvere poiché riconducibili ad intervalli o deviazioni standard. Esistono inoltre strumenti, come il Metodo Monte Carlo, che possono essere utilizzati per stabilire l'incerteza nei risultati della LCA;
- *Incerteza del modello*: nasce dall'impossibilità di rispecchiare rigorosamente la realtà, esistono infatti più modi per rappresentare lo stesso sistema ed il grado di soggettività in questa fase può influenzare i passaggi a valle. In particolare si parla di incertezze su: rappresentatività (capita che debbano essere usati dati provenienti da altre fonti o medie o stime), allocazione (se e come prevederla), eventi futuri (non sappiamo le tecnologie e le modalità di smaltimento dei rifiuti, per esempio, disponibili tra anni) e scelta dell'unità funzionale (che è alla base di qualunque tipo di confronto);
- *Incerteza derivata dall'incompletezza del modello*: che fa capo ad inevitabili mancanze nei dati. I problemi più importanti risultano essere nella definizione dei confini del sistema (non è semplice determinare tali confine o criteri di cut-off), nei dati incompleti e nella mancata corrispondenza tra inventario e valutazione degli impatti.

4.2.4.1. Analisi di sensibilità

Per avere più chiara l'importanza di certe scelte ed ipotesi è importante, alla fine di una LCA, effettuare un'analisi di sensibilità, che consiste nel cambiare qualche assunzione e ricalcolare i risultati. In questo modo si potrà comprendere meglio il peso di certe decisioni: i risultati di una LCA possono essere infatti fortemente dipendenti da qualcuna delle assunzioni prese.

L'obiettivo che si vuole conseguire è dunque quello di valutare l'affidabilità dei risultati e le conclusioni che ne derivano. Se le conclusioni sono in grado di spiegare il motivo di certi risultati non è un problema, altrimenti è necessario spiegare in maniera esaustiva le condizioni entro cui i risultati dello studio possano essere considerati attendibili.

4.2.4.1. Analisi di contributo

L'analisi di contributo, così come scritto nella norma ISO 14044, è una procedura statistica che identifica i dati che hanno il maggiore contributo nel risultato dell'indicatore. Con questo strumento è possibile comprendere quali siano i processi che giocano un ruolo primario nell'assegnazione degli impatti. Spesso infatti la maggior parte dei risultati sono influenzati solo da taluni processi, in questo modo dunque è possibile focalizzarsi solo su di essi, analizzandone il grado di rappresentatività o capendo se sono state fatte delle assunzioni sbagliate.

CAPITOLO 5

SOFTWARE E DATABASE

5.1. Il software SimaPro

Per effettuare l'analisi LCA descritta nel presente elaborato di tesi è stato utilizzato il software SimaPro (v. PhD 8.0.5.13), sviluppato da PRè Consultant [37]. Il SimaPro viene utilizzato da più di 25 anni per l'esecuzione di studi di LCA sia nel settore industriale che in quello mondo accademico.

All'interno del software viene fatta una divisione tra *processes* e *product stage*:

- I processi (*processes*) sono “pacchetti” che contengono le informazioni di tipo ambientale, sociale ed economico dei flussi in ingresso e in uscita, come: utilizzo di materie prime, emissioni, impatti economici ed impatti evitati. Ogni pacchetto è accompagnato dalla relativa documentazione (autore, caratteristiche tecniche, fonti dei dati, ecc.) ed è necessario alla modellazione dei sistemi oggetto di indagine. Essi vengono classificati come *unit process* (se composti da un singolo processo) o come *system process* (se al suo interno ne contiene degli altri) ed interagiscono tra di loro con relazioni visualizzate sotto forma di albero (*tree*) o rete (*network*).
- Gli stadi di prodotto (*product stage*) sono invece le fasi in cui viene suddiviso il sistema durante l'analisi del suo ciclo di vita.
 1. Produzione: include i dati relativi alle materie prime, al fabbisogno energetico ed al trasporto (non solo delle materie prime, ma anche di semilavorati e di prodotti finiti);
 2. Ciclo di vita: in cui vengono considerate le fasi di assemblaggio, i processi necessari ad ottenere la funzione desiderata e gli scenari di fine vita;
 3. Fine vita: contiene tutte le possibili vie di fine vita a cui un prodotto può andare incontro (disassemblaggio, smaltimento, riciclo, recupero, ecc.) con i relativi flussi e carichi ambientali;
 4. Disassemblaggio: descrive lo smontaggio delle parti riportando il carico ambientale ad esso associato e ne definisce lo scenario di smaltimento;

5. Riuso: comprende i carichi ambientali, evitati e non, legati alla fase di riutilizzo del bene.

5.2. Il database Ecoinvent

Al SimaPro possono essere associate diverse banche dati da cui poter attingere i dati con cui costruire i modelli di interesse, e per questo lavoro di tesi è stata utilizzato il database Ecoinvent [38], nella sua versione 3.1. L'Ecoinvent, tra le librerie ambientali maggiormente utilizzate, viene sviluppato per la prima volta nel 2003 dallo Swiss Center for Life Cycle Inventories per far fronte alle criticità emerse fino a quel momento nel condurre studi di LCA. Negli anni '90 infatti, quando nacquero le prime banche dati per questo tipo di progetti, ci si rese conto che troppo spesso i dati relativi al medesimo prodotto o processo non coincidevano ed i risultati delle LCA, fortemente dipendenti dai dati in ingresso, differivano. Solo nel 1998 si decise di passare all'unificazione degli archivi al fine di ottenere un database comune, affidabile e di alta qualità con cui poter armonizzare tutti i successivi risultati. Da tale iniziativa nacque qualche anno dopo l'Ecoinvent, aggiornato alla versione 2.0 nel 2007 ed all'attuale 3.2 nel 2016. L'enorme mole di dati presenti in Ecoinvent gli permette di essere il database di riferimento anche per altri strumenti di certificazione ambientale come Design for Environment (DfE), Integrated Product Policy (IPP) o Environmental Product Declarations (EPD).

Nell'ottica di semplificarne l'uso, i dati all'interno del database vengono raggruppati in macro-categorie (es. prodotti chimici, energia, trasporto, materiali, ecc.), a loro volta suddivise in micro-categorie (es. prodotti chimici organici, inorganici, sali, ecc.).

PARTE SPERIMENTALE

CAPITOLO 6

ANALISI DEL CICLO DI VITA

Il caso studio del presente elaborato di Tesi è da considerarsi un lavoro facente parte degli studi *At Early Stage (AES)*, metodologia di analisi che trova già diverse applicazioni al settore dell'industria chimica [35] [39] [40]. La metodologia AES consiste in una valutazione preliminare degli impatti e dei consumi associati ad un processo o prodotto prima che esso sia trasferito su scala industriale. Ogni qualvolta si propone un'innovazione è infatti importante capire fin da subito la sua fattibilità economica ed ambientale, prima di concentrare tempo e risorse al suo sviluppo industriale. Questo tipo di ricerca è volto a valutare vantaggi e svantaggi, mediante un'analisi del ciclo di vita semplificata, a seguito dell'applicazione di alcuni principi fondamentali della *green chemistry*. Come anticipato in precedenza, questo tipo di valutazioni sta prendendo sempre più piede, sia a livello di ricerca accademica che industriale. Sono in aumento infatti sia gli articoli che utilizzano l'approccio AES per valutare la realizzabilità futura di diverse innovazioni sia le imprese che si affidano a questo strumento per decidere in che direzione dedicare i propri sforzi di ricerca. BASF [41] e Chimex [42], sono solamente due esempi di multinazionali chimiche che, tramite valutazioni AES, stanno includendo i principi della *green chemistry* all'interno delle loro produzioni.

La metodologia LCA è stata applicata come strumento scientifico per condurre analisi AES delle varie vie di produzione di bio-TA. Un'ampia descrizione dell'intera metodologia è stata già effettuata nel capitolo 4 dell'elaborato. In questa sezione verranno pertanto descritte tutte le fasi dell'applicazione di tale metodologia al caso studio in questione, entrando nei dettagli delle assunzioni e delle decisioni prese per la costruzione dei modelli degli scenari.

6.1. Definizione di obiettivi e scopi

Il presente studio ha l'obiettivo di applicare la metodologia LCA a processi appartenenti al settore chimico-industriale, in modo specifico alla produzione di acido tereftalico (TA) da fonti rinnovabili. Lo scopo è quello di mettere a confronto diverse vie di produzione di bio-TA analizzandone gli impatti ambientali al fine di

individuare quale possa essere la via più sostenibile. Cinque sono gli scenari indagati: due (Gevo® e BioForming®) già esistenti a livello industriale, mentre gli altri ancora in via di sviluppo (scala di laboratorio). Inoltre, verrà proposto il confronto tra il tradizionale precursore di TA, il p-xilene (PX), e l'innovativo utilizzo di p-cimene, di cui ultimamente è stata proposta una sua ossidazione ad acido tereftalico [27].

La decisione di effettuare questa analisi è dovuta all'estrema importanza che il TA riveste nell'attuale industria chimica, esso, come già visto, rappresenta il tassello mancante alla produzione di 100% bio-PET ed ha un mercato in continuo accrescimento. Nota la grande rilevanza, non solo scientifica ma anche sociale, ricoperta dalla possibilità di produrre uno dei principali polimeri da fonti rinnovabili, con il presente elaborato si intende eseguire una prima analisi di screening delle tante vie proposte, cercando di individuare quella che, su scala industriale, potrebbe garantire il minor impatto sull'ambiente.

6.2. Definizione dei confini del sistema

I confini del sistema di questo lavoro si estendono dalla fase di produzione ed estrazione delle materie prime fino alla formazione del prodotto finito, non vengono invece considerate le fasi di trasporto, utilizzo e smaltimento dello stesso. Quest'ultime fasi si ipotizzano di fatti identiche per ciascun prodotto, mentre l'aspetto innovativo è collocato a monte della filiera. Un approccio che segue questa tipologia di analisi viene comunemente definito *from cradle to gate*, poiché prende in considerazione solo tutti gli aspetti dall'estrazione delle materie prime alla sintesi del composto di interesse (cancello aziendale).

Il sistema si sviluppa sostanzialmente in due macro-processi: la produzione di p-xilene/p-cimene e la loro ossidazione ad acido tereftalico.

Per la fase a monte di tutto il sistema, ossia quella di produzione delle materie prime (isobutanolo per il processo Gevo®, zucchero per i processi BioForming®, DMF + acroleina ed HMF + etilene e limonene per il processo da p-cimene), sono stati considerati i contributi relativi all'estrazione e alla produzione dei reagenti, nonché gli aspetti energetici necessari per farlo. Mentre, per quanto riguarda i processi intermedi, che dalle materie prime formano (in due o tre passaggi) il prodotto di interesse, le richieste energetiche sono state volontariamente escluse dai confini del sistema per mancanza di uniformità nelle informazioni reperite.

Rimangono così da considerare solo le emissioni relative ad ogni scenario, poiché tutti i sottoprodotti di tipo organico vengono inclusi nel calcolo dell'allocazione.

In Figura 22 vengono mostrati, in modo schematico, i confini del sistema comuni ad ogni scenario. Essi saranno poi specificati più nel dettaglio durante la fase di inventario relativa ad ogni processo.

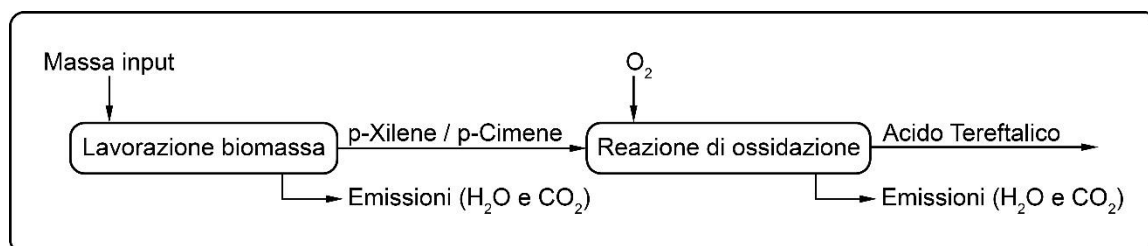


Figura 22 - Confini del sistema considerati

Dal punto di vista temporale e geografico non è possibile individuare dei veri e propri confini del sistema in esame, in quanto i dati reperiti derivano da più fonti indipendenti. Le informazioni utilizzate in questo lavoro sono state principalmente rintracciate dai brevetti e/o da articoli pubblicati nell'arco di tempo 2011-2016. Laddove le fonti omettevano alcune informazioni, è stato necessario integrarle con assunzioni e pareri di esperti. Le informazioni reperite ed i processi già esistenti nel database contengono dati relativi alle aree geografiche di interesse per lo studio (principalmente europee e americane).

6.3. Definizione dell'unità funzionale

Come accennato sopra, lo scopo di questo elaborato di Tesi è quello di confrontare le prestazioni ambientali di cinque differenti vie di produzione di bio-TA. Pertanto, al fine di standardizzare la modellazione e la valutazione degli impatti è stata scelta come unità funzionale la produzione di 100 kg di acido tereftalico. In questo modo è stato possibile riferire tutti gli ingressi e le uscite di ogni processo ad un'unica unità di riferimento. Ciò garantisce un confronto univoco tra i vari scenari, senza che le differenze di produttività (kg/h) dei diversi processi incidano sui risultati finali. Questa assunzione è necessaria soprattutto quando, come nel caso studio corrente, si vogliono confrontare processi già sviluppati a livello industriale con altri ancora in fase di studio.

6.4 Criteri di allocazione

Poiché i sottoprodotti ed i reagenti non convertiti sono esclusivamente molecole organiche, ed in molti casi di tipo aromatico, abbiamo assunto che ad esse potesse essere assegnato un valore di mercato non indifferente. Pertanto è stato scelto di effettuare un'allocazione così da riferire gli impatti ambientali al solo prodotto di interesse (TA). Tale assunzione evita di estendere i confini del sistema, immaginando ad esempio una combustione di tali specie. Questa assunzione è giustificata anche dal fatto che non sono stati inclusi nei confini del sistema gli aspetti energetici dei processi, per cui bruciare gli effluenti per ottenere recupero energetico sarebbe stato in contraddizione con quanto assunto. Al fine di effettuare l'allocazione seguendo il medesimo criterio logico per tutti gli scenari, essa conteggia, oltre al prodotto principale, tutte le specie organiche presenti in uscita dai reattori. Ne risulta pertanto che gli unici output conteggiati dai modelli sono costituiti dalle emissioni di H₂O e CO₂ (Figura 22).

CAPITOLO 7

ANALISI DI INVENTARIO

Dopo la prima fase sperimentale, in cui sono stati definiti i parametri su cui costruire l'analisi del ciclo di vita, si è passati al secondo step della metodologia, quello più dispendioso in termini di tempo: l'analisi di inventario. Per ognuna delle cinque vie di produzione di bio-TA è stato costruito e modellato un bilancio in massa del processo, con l'obiettivo di valutarne, tramite il software SimaPro, l'impatto ambientale. In prima analisi verranno descritti gli aspetti comuni a tutti gli scenari in modo da aver fin da subito un quadro generale di come sia stato impostato il lavoro. Successivamente, verrà presentata in dettaglio la modellazione di ogni scenario, illustrando in maniera più approfondita le fonti dei dati e delle assunzioni specifiche di ogni processo.

7.1. Aspetti comuni a tutti gli scenari

Ovviamente, come in qualsiasi studio LCA, sono state eseguite delle assunzioni. Alcune di esse più significative rispetto a delle altre. È bene però sottolineare che non si disponeva di tutte le informazioni necessarie per due motivi principali: i) confidenzialità dei dati (corporate know-how) e ii) molti dei processi sono sviluppati solo su piccola scala. Ad esempio, vista la mancanza di una valutazione dei costi energetici risulta difficile assegnare ad ogni scenario un impatto ambientale che rispecchi quanto accade nella realtà. Tuttavia, vista la finalità dello studio, analisi in fase preliminare della fattibilità ambientale di alcuni processi (scoprire le maggiori potenzialità di alcuni scenari di essere investigati su scala industriale rispetto ad altri), possiamo di certo ritenere i risultati una valida approssimazione. Ove disponibili, infine, sono stati scelti i processi di produzione presenti nel database Ecoinvent 3.1.

7.1.1. Bilancio

La costruzione dei bilanci di massa è stata condotta mantenendo costante la massa in ingresso con quella in uscita: $IN=OUT$. Laddove le informazioni dei brevetti o degli articoli non avessero previsto questo tipo di assunzione, i dati mancanti sono stati reperiti da altre fonti, mantenendo un rigido senso chimico

nella valutazione di cosa potesse o meno rientrare nel bilancio del singolo processo.

7.1.2. Energia

Come già accennato in precedenza il presente lavoro non include all'interno dei propri confini di sistema gli aspetti relativi alla richiesta energetica per le fasi a valle dei processi. Non è stato possibile effettuare tale valutazione poiché per alcune delle vie di sintesi indagate essi erano totalmente assenti. Nell'ottica dunque di confrontare sullo stesso livello le varie alternative si è deciso di condurre l'analisi solo considerando i bilanci di massa. Tale assunzione è comunque giustificata dal fatto che questi processi risultano essere, in prima approssimazione, simili tra loro. In tutti i casi infatti si tratta di trasformazioni di biomassa ad aromatici, il che prevede la rottura delle molecole organiche seguita da una ciclizzazione dei monomeri ottenuti ad aromatici, tra cui p-xilene o p-cimene, precursori del TA. Partendo dunque da questa analogia nelle vie è stato possibile effettuare l'assunzione per cui la differenza tra i processi risieda principalmente sulla fonte, qualità e quantità dei materiali in ingresso piuttosto che sul dispendio energetico degli stessi.

7.1.3. Ricircolo

Qualora i bilanci costruiti prevedessero informazioni circa la conversione dei reagenti è stato anche previsto un ricircolo del 95% della corrente dei non reagiti, al fine di valutare se l'impatto legato ai processi fosse dovuto solo alla quantità di materia prima necessaria o se invece ci fossero differenze intrinseche tra i diversi scenari. Anche in questo caso, coerentemente con l'assunzione precedente, non sono valutati gli aspetti energetici dei ricircoli, benché essi rappresentino spesso l'ago della bilancia nella decisione sulla necessità o meno del ricircolo stesso.

Il calcolo del ricircolo è stato quindi impostato come "risparmio di reagente", in modo da poter valutare immediatamente quanto esso potesse incidere sui risultati finali.

7.1.4. Allocazione

In accordo con quanto riportato in letteratura [43], è stata eseguita un'allocazione degli input di sistema sulla base della massa del prodotto principale e dei co-prodotti. Inoltre, l'allocazione in massa è stata eseguita senza comprendere i reagenti, i quali possono essere soggetti a ricircolo.

Per esempio, nel caso del processo Gevo[®], il calcolo dell'allocazione distribuisce le responsabilità degli impatti legati al processo su tutti gli output elencati in Tabella 5, riportati come appaiono nel brevetto di proprietà della Gevo Inc. [21]:

Output	kg
p-Xilene	18.7
H ₂ O	24.3
Trimeri C ₁₂	7.6
Idrogeno	1.2
Fuel gas	0.2
Isobutilene	26.3
Aromatici leggeri	1.5
Isoottene	19.1
m&o-Xilene + Etilbenzene	0.9
Aromatici pesanti	0.2

Tabella 5 - Output del processo Gevo[®] [21]

Il p-xilene è il nostro prodotto obiettivo, quindi il calcolo dell'allocazione è stato impostato con al numeratore la massa di p-xilene ed al denominatore la sommatoria degli altri output organici di interesse, ad eccezione di isobutilene ed isoottene che, come descritto nel paragrafo 3.7.1., sono riprocessati tramite un ricircolo. Si ottiene dunque un'equazione del tipo:

$$\begin{aligned}
 \text{Fattore di allocazione} &= \frac{m_{p\text{-xilene}}}{\sum m_{\text{output organici}}} \\
 &= \frac{18.7}{18.7 + 7.6 + 1.2 + 0.2 + 1.5 + 0.9 + 0.2} = 0.62 \cdot 100 \\
 &= 62\%
 \end{aligned}$$

[eq. 5]

Si ottiene dunque che solo il 62% degli impatti legati al processo dovrebbero essere attribuiti alla produzione di p-xilene. Il bilancio può ora essere pertanto riscritto come segue, considerando il 62% in massa degli ingressi (isobutanolo) e delle uscite (acqua):

Correnti	kg
Input	
Isobutanolo	62.0
Output	
p-Xilene	18.7
H ₂ O	15.1

Tabella 6 - Input ed output del processo Gevo[®] dopo il calcolo dell'allocazione

Per tutti gli altri processi il calcolo del fattore di allocazione è stato eseguito in modo analogo e le eventuali considerazioni aggiuntive verranno descritte nel dettaglio nei relativi prossimi paragrafi.

7.2. Processo Gevo[®]

Le informazioni necessarie alla modellazione dello scenario relativo al processo Gevo[®] sono state reperite dal brevetto [21] e non è stato necessario né integrare con altri dati né effettuare particolari assunzioni. Il bilancio di questo scenario è stato ottenuto mantenendo costanti i rapporti in massa riportati nel brevetto [21] e riferendo tutto alla produzione di 67.27 kg di p-xilene, che sono quelli necessari per ottenere i 100 kg di acido tereftalico impostati come unità funzionale. Si ottiene quindi un bilancio come quello mostrato in Tabella 7:

Correnti	kg
Input	
Isobutanolo	359.74
Output	
p-Xilene	67.27
H ₂ O	87.42
Trimeri C ₁₂	27.34
Idrogeno	4.32
Fuel gas	0.72
Isobutilene	94.61
Aromatici leggeri	5.40
Isoottene	68.71
m&o-Xilene + Etilbenzene	3.24
Aromatici pesanti	0.72

Tabella 7 - Input ed output del processo Gevo®

Il calcolo del fattore di allocazione (già mostrato in precedenza) riduce il bilancio al solo p-xilene ed acqua in uscita, facendo anche diminuire la quantità di isobutanolo necessario, che diventa di 222.02 kg.

La produzione di isobutanolo è stata simulata mediante processo ABE (*Acetone–Butanol–Ethanol fermentation*) partendo da mais. Il processo *Corn, at farm/US U* è stato selezionato dalla banca dati Ecoinvent come valida approssimazione dei carichi associati alla coltivazione del mais, e sul quale, secondo quanto riportato in [44], è stato poi costruito il bilancio di produzione dell'isobutanolo. Coerentemente con i confini del sistema definiti sono stati esclusi anche a questo livello del lavoro gli aspetti energetici di tale processo.

7.3. Processo BioForming®

Il processo BioForming® sviluppato dalla Virent Inc., descritto nel paragrafo 3.7.2., prevede la formazione di p-xilene (insieme ad altri composti aromatici) a partire da saccarosio. Il cuore di tutto il processo è il reattore APR che produce, tramite una serie di reazioni, una miscela di alcoli, chetoni, acidi ed altre specie chimiche a

partire da input di biomassa. Tale miscela viene quindi fatta condensare su una zeolite ZSM-5 modificata per ottenere i composti aromatici.

Per semplificare il modello si è assunto che durante il primo stadio si produca solo acetone in uscita dal reattore APR. L'acetone, ottenuto con una resa del 27 wt% rispetto allo zucchero in ingresso, è la molecola che da brevetto produce i migliori risultati nella successiva reazione di condensazione acida. Questo secondo stadio avviene in un secondo reattore in cui la reazione procede con le specifiche già mostrate in Tabella 4. La corrente di aromatici in uscita dall'impianto, di cui non si hanno informazioni specifiche, è stata quindi assunta come composta dai tre isomeri dello xilene. Per ottenere una stima dell'abbondanza del p-xilene rispetto alla sua forma meta ed orto si è considerato come equilibrio quello termodinamico esistente alla temperatura di processo e riportato in [45]:

Isomero	%
p-Xilene	24.8
o-Xilene	21.8
m-Xilene	53.4

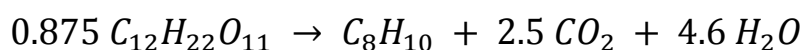
Tabella 8 - Distribuzione termodinamica dei tre isomeri dello xilene [45]

Combinando i due stadi si è calcolata una resa unica globale in massa rispetto allo zucchero in ingresso che risulta essere:

$$Resa\ totale = 27\ wt\% \cdot 79\ wt\% = 21\ wt\%$$

[eq. 6]

Dalle assunzioni fatte, dalle informazioni del brevetto [23] e dalla stechiometria del processo (riportata in [46]) è stato possibile costruire il bilancio di massa del processo BioForming® (Tabella 9):



Correnti	kg
Input	
Zucchero	1271.71
Idrogeno	26.96
Output	
p-Xilene	67.27
m&o-Xilene	203.98
Paraffine	38.42
Alcoli	41.73
Chetoni	29.77
THF	26.79
Ciclo mono-ossigenati	3.39
Specie organiche sconosciute	651.13
H ₂ O	52.52
CO ₂	31.07
Zucchero residuo	152.61

Tabella 9 – Stechiometria, input ed output del processo BioForming®

Per completezza d'informazione, e per entrare più nello specifico della modellazione dello scenario, è bene tracciare la fonte di ogni voce del bilancio:

- La quantità di xileni ottenuta è stata calcolata a partire dall'ammontare di zucchero in ingresso e considerando su di esso una resa in massa del 21%. Di essi si è assunto che il 24.8% fosse p-xilene ed il 75.2% m&o-xilene, come previsto dal bilancio termodinamico;
- La frazione di non reagito è stata calcolata per differenza, conoscendo la conversione totale;
- Le masse dei restanti co-prodotti (paraffine, alcoli, chetoni, THF e ciclo mono-ossigenati) e della CO₂ sono state valutate utilizzando i rapporti in massa con lo zucchero in ingresso riportati sul brevetto;
- Al fine di rispettare il bilancio in massa (IN=OUT, assunzione descritta nel paragrafo 7.1.1.) la voce riportata nel brevetto come "specie acquose sconosciute" è stata suddivisa tra acqua (calcolata dalla stechiometria della

reazione) e “specie organiche sconosciute” (calcolate come differenza tra il totale e l’acqua).

Il fattore di allocazione, calcolato considerando all’interno di esso tutte le specie organiche come prima, risulta essere del 6.3%, per cui il bilancio di Tabella 9 si riduce a:

Correnti	Kg
Input	
Zucchero	80.52
Output	
p-Xilene	67.27
CO ₂	1.97
H ₂ O	3.32

Tabella 10 - Input ed output del processo BioForming® dopo il calcolo dell’allocazione

Il bilancio riportato in Tabella 10 rappresenta il modello inserito nel software, con cui viene effettuato il confronto con le altre vie di sintesi. L’idrogeno necessario al processo è escluso poiché prodotto in situ durante la reazione APR, mentre lo zucchero residuo è fuori dai confini del sistema per cui non è stato considerato. Per valutare l’impatto legato alla produzione dello zucchero necessario al BioForming® è stato utilizzato il processo *Sugar, from sugar beet {RoW} | beet sugar production | Alloc Def, U*. Esso è già presente nel database Ecoinvent 3.1 ed al suo interno comprende tutti gli aspetti energetici e di materiali necessari per ottenere 1 kg di zucchero.

Per il presente processo, dal momento che si hanno informazioni circa lo zucchero non reagito, è stato ipotizzato un ricircolo del 95 wt% di tale corrente. Esso comporterebbe un risparmio di 145 kg di reagente che, successivamente al calcolo del fattore di allocazione (6.3% anche in questo caso), trasforma il bilancio, basato sulle stesse considerazioni ed assunzioni, in:

Correnti	kg
Input	
Zucchero	71.34
Output	
p-Xilene	67.27
CO ₂	1.97
H ₂ O	3.31

Tabella 11 - Input ed output del processo BioForming® con ricircolo e dopo il calcolo dell'allocazione

Sono due dunque gli scenari indagati per il processo della Virent, uno con e l'altro senza ricircolo di reagente non reagito.

7.4. Da DMF e acroleina

Come descritto nel paragrafo 3.7.3. del presente elaborato è possibile produrre il p-xilene da fonti rinnovabili anche tramite la reazione tra DMF, derivabile dalla parte cellulosica della biomassa, ed acroleina, ottenibile da glicerolo, sottoprodotto ottenuto principalmente nella filiera di produzione di biodiesel. In Figura 12 e Figura 13 è illustrato tutto il procedimento, passaggio per passaggio.

Anche in questo caso è stato necessario creare lo scenario per la produzione di DMF da fonti bio, poiché non presente nel database del software. Per farlo le informazioni sono state reperite da una valutazione tecno-economica di Rodrigues e Guirardello [47] in cui viene mostrato come sia possibile produrre DMF a partire da fruttosio. Come fonte di fruttosio si è scelto lo stesso processo di produzione dello zucchero utilizzato in precedenza (*Sugar, from sugar beet {RoW} beet sugar production | Alloc Def, U*). Tale assunzione è stata presa sulla base dell'analogia nei processi di produzione di saccarosio e fruttosio. Il fruttosio è infatti il monosaccaride che costituisce, insieme al glucosio, il saccarosio. Pertanto, la produzione dei due è intimamente legata e gli impatti derivanti da esso saranno pressoché assimilabili.

Per la produzione di acroleina si è deciso di usare invece un processo creato durante un precedente studio recentemente pubblicato [48]. In tale lavoro veniva indagata la produzione di acroleina a partire da glicerolo, ottenuto dalla transesterificazione dell'olio di colza a dare biodiesel. Dunque esso costituisce un

input idoneo per i confini del sistema considerati, secondo cui, dove possibile, è bene utilizzare reagenti provenienti da fonti rinnovabili per simulare una produzione 100% rinnovabile. Tale processo è stato però modificato escludendo tutte le considerazioni di tipo energetico, in modo da avere lo stesso background per tutti gli scenari messi a confronto.

Dopo aver modellato gli scenari relativi alla produzione dei due reagenti si è passati quindi alla compilazione del bilancio per la reazione tra DMF ed acroleina, secondo quanto riportato da Shiramizu e Toste [24]. L'articolo di riferimento non riporta alcun bilancio di massa, poiché il processo avviene solo su scala di laboratorio. Pertanto, il bilancio delle masse in gioco è stato costruito sulla base di quanto illustrato in Figura 13, schema reperito proprio dall'articolo in questione. La via di sintesi consiste in 4 singole reazioni: reazione Diels-Alder, ossidazione, aromatizzazione e decarbossilazione. Lo studio riporta le rese di ogni singolo passaggio, dalle quali è stato possibile calcolare quella totale in PX come segue:

$$Resa\ totale = 84\ \% \cdot 92\ \% \cdot 48\ \% \cdot 91\ \% = 34\ \%$$

[eq. 7]

L'acroleina necessaria alla reazione Diels-Alder è stata calcolata rispettando gli equivalenti riportati in [24], ossia dividendo le moli di DMF per 3.2. Si è quindi seguito lo stesso ragionamento per ottenere la quantità di agente ossidante (H_2O_2) necessario alla reazione **b**) di Figura 13, che risulta essere un quinto (sempre in moli) rispetto all'acroleina.

In uscita è stata calcolata l'acroleina residua facendo riferimento alla conversione molare del 75% riportata nell'articolo. Sulla base poi del rapporto molare 1:3.2 acroleina/DMF è stato possibile calcolare anche la quantità di dienofilo non reagito. È stato ipotizzato quindi che il perossido di idrogeno in ingresso svolgesse la sua azione ossidante con una conversione prossima al 100% (l'ossidazione di Pinnick è nota per la sua alta resa), quindi si è calcolato in uscita la stessa quantità molare di H_2O , che nel bilancio viene riportata con la voce $H_2O\ da\ H_2O_2$. La massa mancante per rispettare il bilancio (IN=OUT) è stata assegnata ad H_2O e CO_2 , in quanto principali prodotti delle ossidazioni. Il calcolo è stato impostato in modo da avere la stessa quantità molare delle emissioni di acqua e anidride carbonica.

Il bilancio del processo di produzione di p-xilene da DMF e acroleina risulta quindi essere quello illustrato in Tabella 12:

Correnti	kg
Input	
DMF	181.27
Acroleina	33.03
H ₂ O ₂	100.15
Output	
p-Xilene	67.27
H ₂ O da H ₂ O ₂	53.02
H ₂ O	40.81
CO ₂	99.77
DMF residuo	45.32
Acroleina residua	8.26

Tabella 12 - Input ed output del processo da DMF e acroleina

In questo caso non sono presenti in uscita altre specie di tipo organico oltre al PX (DMF ed acroleina residui sono infatti fuori dai confini del sistema) per cui il calcolo del fattore di allocazione risulta essere del 100% e tutti gli impatti del processo sono assegnati al prodotto che si vuole ottenere.

Anche per questo processo è stato impostato il recupero del 95% delle correnti dei non reagiti, che prevede un risparmio di 43 kg di DMF e 7.8 kg di acroleina. Si ottengono dunque due scenari anche in questo caso, uno senza ricircolo e l'altro, illustrato in Tabella 13, in cui il ricircolo è previsto.

Correnti	kg
Input	
DMF	138.22
Acroleina	25.18
H ₂ O ₂	100.15
Output	
p-Xilene	67.27
H ₂ O da H ₂ O ₂	53.02
H ₂ O	40.81
CO ₂	99.77
DMF residuo	2.27
Acroleina residua	0.41

Tabella 13 - Input ed output del processo da DMF e acroleina con ricircolo

7.5. Da HMF e etilene

Nell'articolo pubblicato da Lin et al. [26] viene riportata un'ulteriore via di sintesi per il p-xilene che prevede come materia prima l'amido anziché la più convenzionale parte lignocellulosica della biomassa. Dall'amido si ottiene, per depolimerizzazione, il glucosio che una volta trasformato in HMF partecipa ad una reazione Diels-Alder con etilene per formare il prodotto desiderato.

Come nel caso precedente, la produzione di glucosio è stata simulata attraverso il processo di Ecoinvent 3.1. *Sugar, from sugar beet {RoW} | beet sugar production | Alloc Def, U*. Il bilancio è stato completato utilizzando esclusivamente i dati reperiti in letteratura [26]. In Tabella 14 sono dunque riportati i flussi in ingresso ed in uscita del processo in questione.

Correnti	kg
Input	
Glucosio	186.35
Etilene	21.52
Idrogeno	5.31
Output	
p-Xilene	67.27
Sottoprodotti	41.02
Umina	12.11
Acido formico	2.15
H ₂ O	86.32
CO ₂	4.17

Tabella 14 - Input ed output del processo da HMF e etilene

La voce *sottoprodotti* comprende una miscela di diverse sostanze organiche tra cui: oligomeri, acido levulinico, 2,5-diidrossi metil tetraidrofurano e 1-etil-2,5-dimetil benzene. Nell'articolo di Lin et al. sono inoltre riportate altre sostanze (HCl, NaCl, THF ed eptano) presenti nella stessa quantità tra ingresso ed uscita, esse dunque sono da considerare come ausiliari di reazione in grado di essere riciclate al 100%, sono perciò state escluse nella fase di costruzione del bilancio. In conformità con quanto deciso per gli altri scenari anche per questo processo è stata scelta la via che rispecchia a pieno i criteri di *green chemistry*. Nello specifico per la produzione dell'etilene necessario alla reazione è stato messo a punto un processo che, secondo quanto riportato in [49], prevede la disidratazione di etanolo a dare etilene. Per valutare gli impatti legati all'etilene è stato quindi utilizzato il processo *Ethanol, without water, in 95% solution state, from fermentation {RER} ethanol production from rye | Alloc Def, U*, già presente in Ecoinvent 3.1. L'etanolo è dunque ottenuto dalla segale (*production from rye*), e la sigla RER sta ad indicare la provenienza dei dati da una media europea. Gli unici aspetti energetici sono quindi quelli già compresi all'interno del processo dell'etanolo del database, mentre successivamente sono stati del tutto esclusi per coerenza con i confini del sistema adottati.

Per questo processo il fattore di allocazione, calcolato includendo gli output di p-xilene, sottoprodotti, umina e acido formico, risulta essere del 55%. Perciò il bilancio della Tabella 14 può essere riscritto attribuendo al p-xilene solo il 55% degli impatti legati alla produzione dei reagenti ed alle emissioni di H₂O e CO₂:

Correnti	kg
Input	
Glucosio	102.29
Etilene	11.81
Idrogeno	2.92
Output	
p-Xilene	67.27
H ₂ O	47.38
CO ₂	2.29

Tabella 15 - Input ed output del processo da HMF e etilene dopo il calcolo dell'allocazione

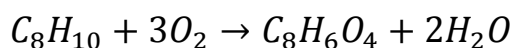
Poiché non sono presenti informazioni sulla conversione dei reagenti non è stato possibile calcolare per questo scenario il ricircolo delle correnti dei residui.

7.6. Processo Amoco®

I quattro processi descritti finora portano alla produzione di p-xilene, intermedio che viene successivamente ossidato ad acido tereftalico. Attualmente il processo principale più utilizzato di ossidazione del PX a TA è quello conosciuto con il nome di Amoco®.

Da un'indagine di letteratura [16] [50] è emerso come sono necessari 67.27 kg di p-xilene per produrre 100 kg di TA (unità funzionale) attraverso il processo Amoco®.

In Tabella 16 è riportato il bilancio in massa del processo, costruito sulla base delle stesse assunzioni utilizzate in precedenza riguardante i consumi energetici e la massa IN=OUT.



Correnti	kg
Input	
p-Xilene	67.27
Acido acetico	0.56
O ₂	57.79
CO ₂	0.36
Output	
Acido tereftalico	100.00
Acido p-toluico	0.60
4-Carbossibenzaldeide	2.08
H ₂ O	21.67
CO ₂ residua	0.16
p-Xilene residuo	1.35

Tabella 16 - Input ed output del processo Amoco®

La quantità di O₂ necessaria all'ossidazione è stata ottenuta tramite la stechiometria della reazione presente in [16], mentre per l'acido acetico e la CO₂ i dati sono stati estrapolati dai bilanci presenti in [50]. Dal manuale Ullmann derivano anche le informazioni circa la resa molare del processo (95%) utilizzata per il calcolo delle moli di acido tereftalico che si formano, la conversione (98%) con cui è stato calcolato il p-xilene residuo, e la stechiometria della reazione per derivare l'ammontare di H₂O in uscita. Gli altri output (acido p-toluico, 4-CBA e CO₂) sono invece stati estrapolati dai bilanci presenti in [50], tenendo costante il rapporto in massa tra di essi e il TA.

Anche per questo processo si è proceduti con il calcolo dell'allocazione che comprende il p-xilene, l'acido p-toluico e la 4-Carbossibenzaldeide, esso risulta quindi essere del 97%. Dopo aver escluso dal bilancio i residui di p-xilene e CO₂, poiché fuori dai confini del sistema, esso diventa:

Correnti	kg
Input	
p-Xilene	65.52
Acido acetico	0.54
O ₂	56.28
CO ₂	0.35
Output	
Acido tereftalico	100.00
H ₂ O	21.10

Tabella 17 - Input ed output del processo Amoco® dopo il calcolo dell'allocazione

In analogia con gli altri scenari anche per l'Amoco® è stato previsto un ricircolo del 95% delle correnti di PX e CO₂ non reagite. È stato dunque calcolato che il risparmio di reagenti consiste in 1.28 kg di p-xilene e 0.15 kg di CO₂, che sottratti al bilancio presentato in Tabella 17 producono il seguente scenario:

Correnti	Kg
Input	
p-Xilene	64.27
Acido acetico	0.54
O ₂	56.28
CO ₂	0.20
Output	
Acido tereftalico	100.00
H ₂ O	21.10

Tabella 18 - Input ed output del processo Amoco® con ricircolo e dopo il calcolo dell'allocazione

Ogni sintesi di TA descritta fino ad ora sarà quindi analizzata secondo due differenti vie: la prima in cui sono previsti tutti i processi senza il ricircolo e la seconda in cui vengono invece combinati i processi con gli eventuali risparmi di reagente.

7.7. Via alternativa da p-cimene

Alle vie “tradizionali” di sintesi del TA partendo da p-xilene, va aggiunta quella alternativa da p-cimene. Tale via, pubblicata recentemente dai ricercatori dell’Università di Bologna [27], è stata inclusa nella valutazione del presente elaborato per mostrare un approccio alternativo alla produzione di TA da fonti rinnovabili che non utilizzasse PX come precursore.

Pertanto, al fine di simulare il modello from cradle to gate è stata utilizzata innanzitutto individuata la principale fonte biologica del p-cimene. La scelta è ricaduta sulla produzione da limonene, la strada più investigata in letteratura rispetto a quella da terpeni o da eucaliptolo (citate nel paragrafo 3.7.5.).

Pertanto, il primo passaggio da simulare è stato quello che porta all’estrazione di p-cimene.

In un lavoro di Dàvila et al. del 2015 [51] è stata proposta una via di sintesi a partire dalle bucce di arancia, principale fonte naturale del limonene. Dalle informazioni reperite dalla citata analisi è stato quindi possibile tracciare il bilancio di sintesi del p-cimene da fonti rinnovabili, esso è illustrato in Tabella 19:

Correnti	kg
Input	
Bucce di arancia	23058.04
Etanolo	121.75
Acido citrico	307.14
H ₂ O	2305.81
Output	
p-Cimene	212.60
H ₂	3.16
Pectina	982.95
H ₂ O residua	19906.00
Residui solidi	4688.17

Tabella 19 - Input ed output del processo di produzione del p-cimene

Per questo scenario valgono le stesse considerazioni effettuate per gli altri, dunque sono stati tralasciati i fabbisogni energetici e, dove possibile, sono stati

utilizzati i processi già presenti nel database Ecoinvent 3.1. La produzione di etanolo è stata simulata utilizzando lo stesso processo inserito nello scenario da HMF e etilene (*Ethanol, without water, in 95% solution state, from fermentation {RER} ethanol production from rye | Alloc Def, U*). Per quanto riguarda invece gli impatti legati alle bucce di arancia sono stati considerati anche i fattori energetici legati alla loro produzione, poiché esse rappresentano la materia prima di questo scenario così come l'isobutanolo e lo zucchero lo erano per i precedenti processi indagati.

Nell'ottica di associare al p-cimene solo gli impatti ambientali legati alla sua produzione è stato impostato il calcolo dell'allocazione con gli stessi parametri dei precedenti. Per questo scenario, oltre a p-cimene e pectina sono stati inclusi nel fattore di allocazione anche i *residui solidi*, poiché nell'articolo da cui sono stati ricavati i dati [51], viene mostrato come essi possano venire gassificati o recuperati in altro modo (compost). È stato quindi attribuito anche ad essi un valore non nullo e perciò inclusi nel calcolo dell'allocazione, che risulta essere del 3.6% trasformando il bilancio in:

Correnti	kg
Input	
Bucce di arancia	833.15
Etanolo	4.40
Acido citrico	11.10
H ₂ O	83.32
Output	
p-Cimene	212.60
H ₂	0.11
H ₂ O	719.26

Tabella 20 - Input ed output del processo di produzione del p-cimene dopo il calcolo dell'allocazione

Una volta costruito il processo di produzione del p-cimene è stato possibile quindi impostare il bilancio relativo alla sua ossidazione ad acido tereftalico. I dati necessari sono tutti stati reperiti dall'articolo [27], modellati secondo le assunzioni

adottate e leggermente modificati per rientrare nei confini del sistema considerati. Nel dettaglio ogni voce è stata così derivata:

- Il quantitativo di p-cimene è stato calcolato in modo da produrre i 100 kg di acido tereftalico scelti come unità funzionale. Nell'articolo è riportata, per le migliori condizioni operative ottenute, una conversione del 100% di p-cimene, che dunque non sarà presente in output;
- La quantità di agente ossidante (O_2) necessario è stato ottenuto dal rapporto stechiometrico rispetto al p-cimene riportato nell'articolo;
- Acido tereftalico, acido p-isopropil benzoico (IBA) ed acido p-toluico sono prodotti con le rese molari riportate per le migliori condizioni, esse sono rispettivamente 38%, 5% e 56% rispetto al p-cimene in ingresso;
- Il restante 1% della selettività di cui non è riportata alcuna informazione è stato attribuito ad *altri aromatici ossidati*, a cui è stato assegnato un peso molecolare medio di 145 g/mol per completare il bilancio;
- L'emissione di H_2O è infine stata calcolata tenendo costante il rapporto stechiometrico con il p-cimene riportato nell'articolo.

Si ottiene dunque il bilancio in massa riportato in Tabella 21:

Correnti	kg
Input	
p-Cimene	212.60
O_2	40.79
Output	
Acido tereftalico	100.00
IBA	13.01
Acido p-toluico	120.77
Altri aromatici ossidati	2.30
H_2O	15.93

Tabella 21 - Input ed output del processo di ossidazione del p-cimene ad acido tereftalico

In seguito al calcolo del fattore di allocazione, che assegna all'acido tereftalico il 42% degli impatti del processo, il bilancio può essere riscritto nel seguente modo:

Correnti	kg
Input	
p-Cimene	90.05
O ₂	17.28
Output	
Acido tereftalico	100.00
H ₂ O	6.75

Tabella 22 - Input ed output del processo di ossidazione del p-cimene ad acido tereftalico dopo il calcolo dell'allocazione

CAPITOLO 8

VALUTAZIONE DEGLI IMPATTI

In questa sezione dell'elaborato di Tesi si procederà alla valutazione degli impatti ambientali associati agli scenari modellati durante la fase di analisi di inventario. Gli effetti sull'ambiente e sull'uomo vengono attribuiti ai flussi in ingresso ed in uscita e quantificati in termini di categorie di impatto intermedio (*midpoint*) e categorie di danno al recettore (*endpoint*).

I confronti tra i risultati degli scenari verranno quindi mostrati tramite l'utilizzo di istogrammi, tabelle e grafici.

8.1. Metodo CED

Il primo metodo scelto con cui valutare gli impatti degli scenari è il *Cumulative Energy Demand (CED)*. Questo è un metodo di caratterizzazione single issue, che analizza il fabbisogno di risorse esprimendolo in termini energetici (es. MJ equivalenti). Sono compresi dunque sia gli usi diretti che quelli indiretti di materia ed energia. Esso da solo però non può rappresentare un metodo di valutazione completo poiché concentra l'attenzione solo su una parte degli impatti totali, ossia quelli legati al consumo di risorse (materia ed energia). Il metodo può dunque essere utilizzato in fase preliminare per ottenere una risposta immediata ed una prima panoramica sui risultati dei confronti tra gli scenari.

Il CED è un metodo che utilizza un approccio di tipo *midpoint*, in cui le richieste energetiche sono suddivise in otto categorie, tre per le risorse non rinnovabili e cinque per quelle rinnovabili. In Tabella 23 sono elencate le categorie del metodo con i rispettivi confini di sistema.

	Sottocategoria	Include
Risorse non rinnovabili	Fossile	Carbon fossile, greggio, gas naturale, torba
	Nucleare	Uranio
	Da foreste primarie	Legno e biomassa da foreste primarie
Risorse rinnovabili	Biomassa	Legno, scarti alimentari, biomassa da agricoltura
	Vento	Energia eolica
	Solare	Energia solare
	Geotermico	Energia geotermica
	Acqua	Energia idroelettrica

Tabella 23 - Categorie utilizzate nel metodo CED

Questo tipo di sistema di valutazione non prevede una normalizzazione dei dati, quindi per ottenere un risultato cumulativo viene assegnato ad ogni categoria d'impatto un fattore di peso unitario.

Per il caso studio in esame sono state selezionate solo alcune categorie, quelle che sono risultate avere una maggiore importanza a livello di risultati. Si tratta di:

- Non rinnovabili: fossile e nucleare;
- Rinnovabili: biomassa ed acqua.

8.2. Metodo ReCiPe

Il metodo di analisi ReCiPe, ampiamente descritto nel paragrafo 4.2.3.1., permette di indagare i carichi ambientali di ogni scenario assegnandoli ad una specifica categoria di impatto. Il livello intermedio (midpoint) di tale metodo prevede 18 categorie di impatto, illustrate con i rispettivi fattori di caratterizzazione in Figura 20. Nella presente analisi, tuttavia, ne sono state considerate solo alcune, quelle ritenute più significative per il tipo di lavoro condotto. Esse vengono quindi descritte più nel dettaglio:

- *Cambiamento climatico (Climate change)*: suddiviso a sua volta in due sottocategorie, il danno provocato alla salute umana (*Climate change Human Health*) e quello all'ecosistema (*Climate change Ecosystem*). Il

primo è misurato in DALYs, che come descritto nel capitolo 4, fa riferimento alla somma di anni di vita persi o vissuti con disabilità, mentre quello relativo all'ambiente è espresso in termini di perdita di biodiversità, calcolata come numero di specie scomparse durante un anno;

- *Tossicità (Toxicity)*: nel presente studio vengono considerate due sottocategorie anche per questo indicatore, si tratta di *tossicità umana (human toxicity)* ed *ecotossicità terrestre (terrestrial ecotoxicity)*. Per valutare la tossicità di una sostanza vengono prese in considerazione, oltre alla sua tossicità intrinseca (*effect*), anche la persistenza nell'ambiente (*fate*) e l'accumulo nella catena alimentare umana (*exposure*). La tossicità intrinseca è calcolata mediante i dati sul danno per esseri umani ed animali, mentre il destino e la persistenza sono elaborati sulla base di modelli algoritmici. Questa categoria è misurata in kg di 1,4-diclorobenzene equivalenti;
- *Formazione di particolato atmosferico (Particulate matter formation)*: l'emissione di particelle di aerosol in atmosfera può derivare da fonti naturali o antropiche. Nel caso studio in esame si considera esclusivamente il particolato formato dalla combustione che avviene negli impianti industriali, per cui ci si riferisce a quello di natura antropica. Tali particelle possono essere classificate anche in base alle dimensioni: si parla di PM₁₀ quando ci si riferisce a particelle con diametro inferiore ai 10 µm, mentre di PM_{2.5} quando le dimensioni dei corpuscoli non superano i 2.5µm. Questa distinzione è necessaria poiché la nocività di tali particelle dipende dalle dimensioni, le più grandi infatti vengono bloccate nelle parti alte del sistema respiratorio (naso, laringe, polmoni, ecc.), mentre quelle piccole riescono a raggiungere i bronchi e gli alveoli, provocando molti più danni per la salute. Questa categoria di impatto viene caratterizzata con i kg di PM₁₀ equivalenti emessi in una determinata area durante un periodo di un anno;
- *Consumo di combustibili fossili (Fossil depletion)*: con questa categoria ci si vogliono considerare i danni causati dal consumo di risorse contenenti idrocarburi di natura fossile, ossia petrolio, metano e carbone. Il danno che viene ascritto a questa categoria è definito come l'aumento del prezzo della risorsa per fare fronte ad una maggiore domanda della stessa, il che quindi si traduce in una diminuzione della riserva. Il fattore di caratterizzazione

utilizzato per valutare gli impatti assegnati a questa categoria è il Fossil Depletion Potential (FDP), riferito ai kg di petrolio equivalente per kg o m³ di sostanza consumata;

- *Uso di suolo (Land use)*: è la categoria di impatto con cui si stima il danno provocato all'ecosistema per effetto dell'occupazione e trasformazione di terreno. Nel presente elaborato, poiché si ha a che fare con molti derivati da biomassa (zucchero, isobutanolo, glicerolo ecc.), è necessario conteggiare questo tipo di danno. Anche per questa categoria è possibile individuare diverse sottocategorie per entrare maggiormente nel dettaglio dei risultati, in questo caso viene presa in considerazione l'occupazione di suolo agricolo (*agricultural land occupation*) e la trasformazione di suolo naturale (*natural land transformation*). Il metodo ReCiPe prevede che il fattore di caratterizzazione per la categoria di occupazione di suolo agricolo sia la porzione di area (espressa in m²), mentre nel caso della trasformazione la superficie trasformata per anno (m²·a);
- *Eutrofizzazione (Eutrophication)*: è l'esaurimento di ossigeno in un corpo idrico che porta alla moria degli animali acquatici. È una risposta all'eccessiva aggiunta di nutrienti, soprattutto fosfati, che induce la crescita esplosiva di piante e alghe, la cui decomposizione consuma l'ossigeno presente. Questa categoria viene a sua volta suddivisa in due sottocategorie: l'eutrofizzazione marina (*marine eutrophication*) e quella dell'acqua dolce (*freshwater eutrophication*). I fattori di caratterizzazione tengono conto della persistenza nell'ambiente delle emissioni di nutrienti contenenti rispettivamente azoto e fosforo. Pertanto essi vengono valutati con i kg equivalenti di N (per l'eutrofizzazione marina) e P (per l'eutrofizzazione d'acqua dolce) immessi all'anno in acque dolci;
- *Acidificazione terrestre (Terrestrial acidification)*: quasi tutte le specie vegetali necessitano di preciso valore di pH del suolo per poter proliferare e svilupparsi. La deposizione atmosferica di solfati, nitrati e fosfati può provocare cambiamenti di acidità nel terreno, che si traduce dunque in modifiche nella presenza delle specie vegetali. Il cambiamento all'ecosistema ascrivibile a questa categoria viene quindi caratterizzato con i kg di SO₂ equivalenti emessi in aria.

Al fine di assicurare maggiore oggettività allo studio LCA il metodo ReCiPe fa riferimento al concetto di *Cultural Theory*, sviluppato da Thompson nel 2000 [52]. Tale teoria prende in considerazione i comportamenti delle persone rispetto a due dimensioni fondamentali della vita umana: l'attaccamento al gruppo ed il rispetto delle regole imposte dal gruppo stesso. In base a come l'individuo combina questi due aspetti si possono ottenere differenti stili di vita che andranno poi ad influenzare le scelte ed i valori della persona e del gruppo a cui appartiene. Sono identificati quindi cinque archetipi:

1. Individualista: è una persona libera da qualsiasi tipo di legame, le cui scelte saranno di conseguenza provvisorie e negoziabili;
2. Ugualitario: è l'individuo che si sente legato al gruppo ma non alle sue regole, perciò non riconoscerà la divisione in ruoli e le relazioni all'interno del gruppo stesso;
3. Gerarchico: è il soggetto che possiede forti rapporti con il gruppo e le sue regole, ciò crea forte stabilità;
4. Fatalista: è una persona che rispetta le regole del gruppo ma di cui non si sente parte, esso dunque tenderà ad agire da solo;
5. Autonomo: è colui che rifiuta l'appartenenza al gruppo ed alle sue imposizioni.

Prendendo una di queste categorie come riferimento si riesce ad abbassare il grado di soggettività nella valutazione degli impatti, conferendo così all'analisi un approccio più metodologico e scientifico. In particolare nel presente studio si è deciso di impiegare l'archetipo di tipo gerarchico (*Hierarchist, H*), poiché esso risulta essere quello intermedio tra la visione individualista (*Individualist, I*) e quella ugualitaria (*Egalitarian, E*). L'approccio individualistico infatti tende ad essere "troppo ottimistico" perché fa riferimento ad una persona libera la cui valutazione si basa su un breve lasso di tempo, mentre quella ugualitaria, che considera un periodo di tempo più lungo, offre una visione più precauzionale.

8.3. Valutazione degli impatti

Verranno ora mostrati i risultati delle analisi effettuate tramite i metodi descritti. Il primo confronto proposto è quello tramite il metodo CED, in modo da aver fin da subito una panoramica degli impatti associati agli scenari studiati. Viene poi mostrata la caratterizzazione secondo le categorie *midpoint* considerate del

metodo ReCiPe, così da focalizzarsi sui carichi ambientali con unità di misura riferite ad ogni categoria d'impatto. Successivamente i risultati vengono normalizzati e pesati per ottenere un punteggio singolo, indice dell'impatto globale di ciascun sistema, e si procederà con un'analisi a livello *endpoint* nel metodo ReCiPe, per ottenere un risultato riferito alle categorie di danno alla salute umana, alla qualità dell'ecosistema ed al consumo di risorse.

Infine, come ultima analisi, verranno messi a confronto gli scenari in cui non è previsto il ricircolo con quelli per cui è stato ipotizzato, al fine di valutare se esso possa giocare un ruolo fondamentale nella sostenibilità dei processi indagati.

Categoria d'impatto	Unità	Processo GEVO®	Processo BioForming®	Processo da DMF e acroleina	Processo da HMF e etilene	Via alternativa da p-cimene
Non rinnovabile, fossile	MJ eq.	0.10	3.89	88.61	8.07	5.46
Non rinnovabile, nucleare	MJ eq.	2.39	0.36	11.47	0.87	0.32
Rinnovabile, biomassa	MJ eq.	147.99	15.54	223.65	23.24	2.03
Rinnovabile, acqua	MJ eq.	0.62	0.13	2.89	0.24	0.12
TOTALE	MJ eq.	151.10	19.93	326.62	32.42	7.94

Tabella 24 - Risultati delle valutazione con metodo CED: consumo di risorse (espresse in termini energetici) per ogni scenario considerato

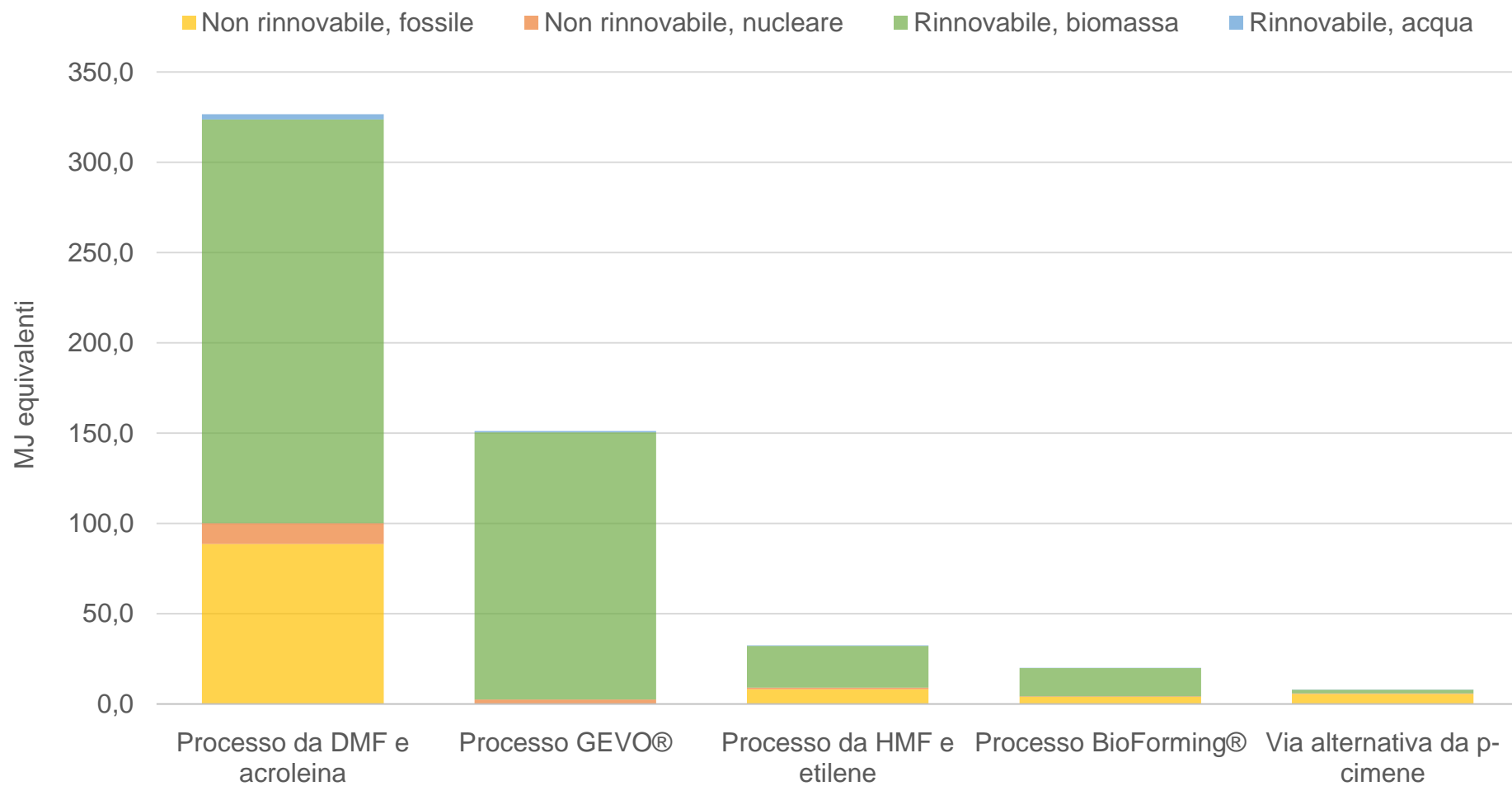


Figura 23 - Valutazione del consumo delle risorse in gioco per ogni scenario tramite il metodo CED

Categoria d'impatto	Unità	Processo GEVO®	Processo BioForming®	Processo da DMF e acroleina	Processo da HMF e etilene	Via alternativa da p-cimene
Climate change	kg CO ₂ eq.	2.82E+00	4.19E-01	1.12E+01	8.71E-01	7.18E-01
Human toxicity	kg 1,4-DB eq.	4.30E-01	5.52E-02	2.69E+00	1.64E-01	2.34E-01
Terrestrial ecotoxicity	kg 1,4-DB eq.	3.98E-02	6.48E-05	4.75E-01	3.10E-02	3.27E-03
Particulate matter formation	kg PM ₁₀ eq.	6.85E-03	9.60E-04	2.87E-02	1.72E-03	9.64E-04
Fossil depletion	kg oil eq.	1.75E-02	8.64E-02	1.98E+00	1.79E-01	1.21E-01
Agricultural land occupation	m ² a	6.44E+00	6.14E-01	2.58E+01	1.41E+00	1.55E-01
Natural land transformation	m ²	6.70E-04	4.70E-05	1.33E-03	1.06E-04	7.96E-05
Marine eutrophication	kg N eq.	5.70E-02	3.85E-03	1.67E-01	1.11E-02	1.66E-03
Freshwater eutrophication	kg P eq.	1.29E-03	1.03E-04	3.14E-03	2.04E-04	1.66E-04
Terrestrial acidification	kg SO ₂ eq.	3.35E-02	3.76E-03	1.35E-01	6.43E-03	3.13E-03

Tabella 25 - Caratterizzazione secondo le categorie midpoint considerate

Categoria d'impatto	Unità	Processo GEVO®	Processo BioForming®	Processo da DMF e acroleina	Processo da HMF e etilene	Via alternativa da p-cimene
Climate change Human Health	Pt	7.81E-02	1.16E-02	3.10E-01	2.42E-02	1.99E-02
Human toxicity	Pt	5.95E-03	7.65E-04	3.72E-02	2.28E-03	3.25E-03
Particulate matter formation	Pt	3.53E-02	4.94E-03	1.48E-01	8.86E-03	4.96E-03
Climate change Ecosystems	Pt	4.94E-02	7.35E-03	1.96E-01	1.53E-02	1.26E-02
Terrestrial ecotoxicity	Pt	1.33E-02	2.16E-05	1.58E-01	1.04E-02	1.09E-03
Agricultural land occupation	Pt	2.80E-01	2.66E-02	1.06E+00	6.09E-02	6.09E-03
Natural land transformation	Pt	3.58E-03	1.71E-04	4.85E-03	3.52E-04	2.66E-04
Freshwater eutrophication	Pt	1.27E-04	1.02E-05	3.09E-04	2.00E-05	1.63E-05
Terrestrial acidification	Pt	4.30E-04	4.82E-05	1.74E-03	8.25E-05	4.01E-05
Fossil depletion	Pt	1.90E-03	9.25E-03	2.12E-01	1.91E-02	1.29E-02
TOTALE	Pt	4.68E-01	6.08E-02	2.12E+00	1.41E-01	6.12E-02

Tabella 26 - Impatto, in punteggio singolo, di ciascun scenario per le categorie midpoint considerate

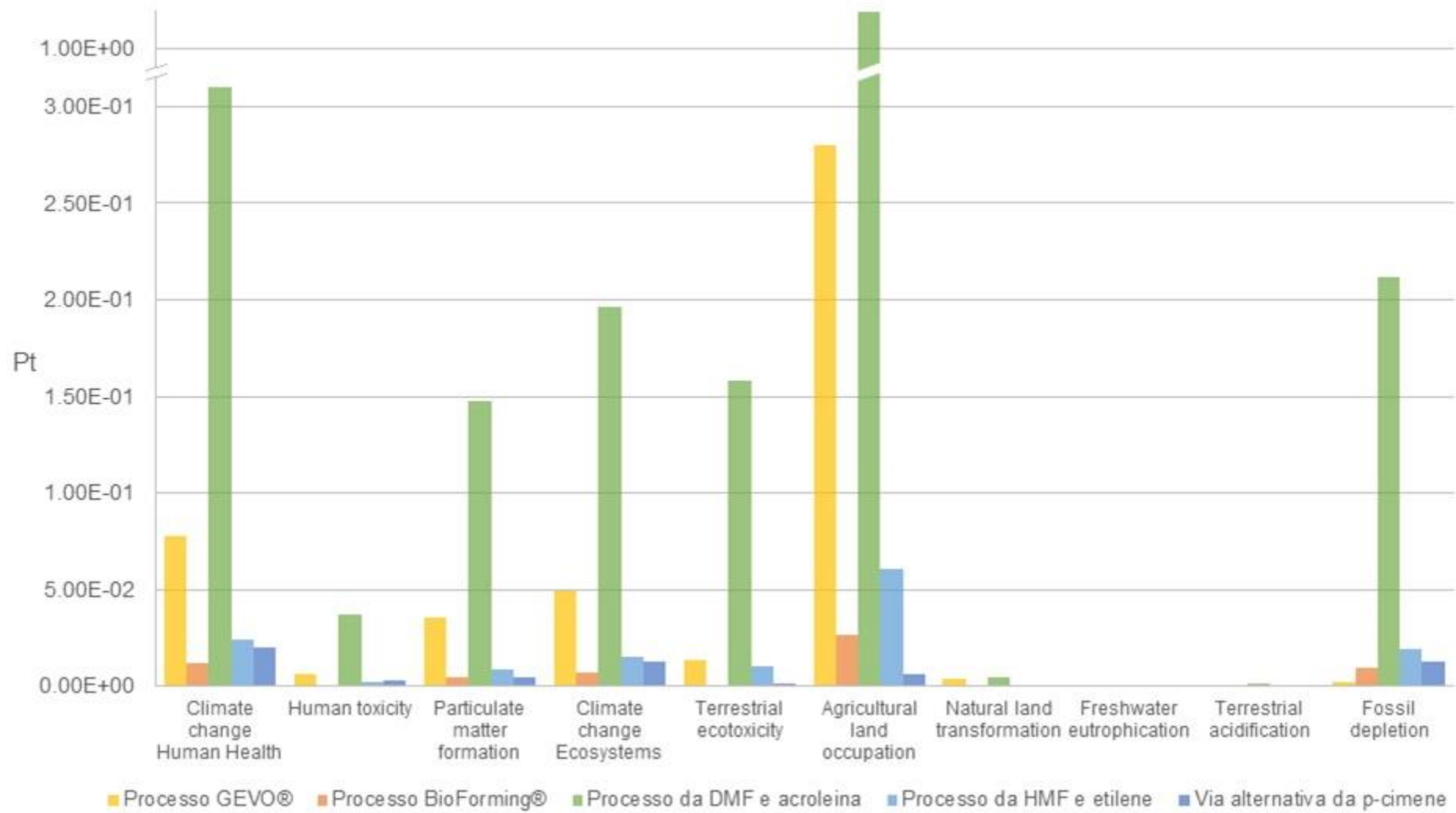


Figura 24 - Impatto, in punteggio singolo, di ciascun scenario per le categorie midpoint considerate

Categoria d'impatto	Unità	Processo GEVO®	Processo BioForming®	Processo da DMF e acroleina	Processo da HMF e etilene	Via alternativa da p-cimene
Climate change Human Health	%	25.2	3.8	100.0	7.8	6.4
Human toxicity	%	16.0	2.1	100.0	6.1	8.7
Particulate matter formation	%	23.9	3.3	100.0	6.0	3.4
Climate change Ecosystems	%	25.2	3.8	100.0	7.8	6.4
Terrestrial ecotoxicity	%	8.4	0.0	100.0	6.5	0.7
Agricultural land occupation	%	26.5	2.5	100.0	5.8	0.6
Natural land transformation	%	73.9	3.5	100.0	7.3	5.5
Freshwater eutrophication	%	40.9	3.3	100.0	6.5	5.3
Terrestrial acidification	%	24.7	2.8	100.0	4.7	2.3
Fossil depletion	%	0.9	4.4	100.0	9.0	6.1

Tabella 27 - Pesatura percentuale dell'impatto di ciascun scenario per le categorie midpoint considerate

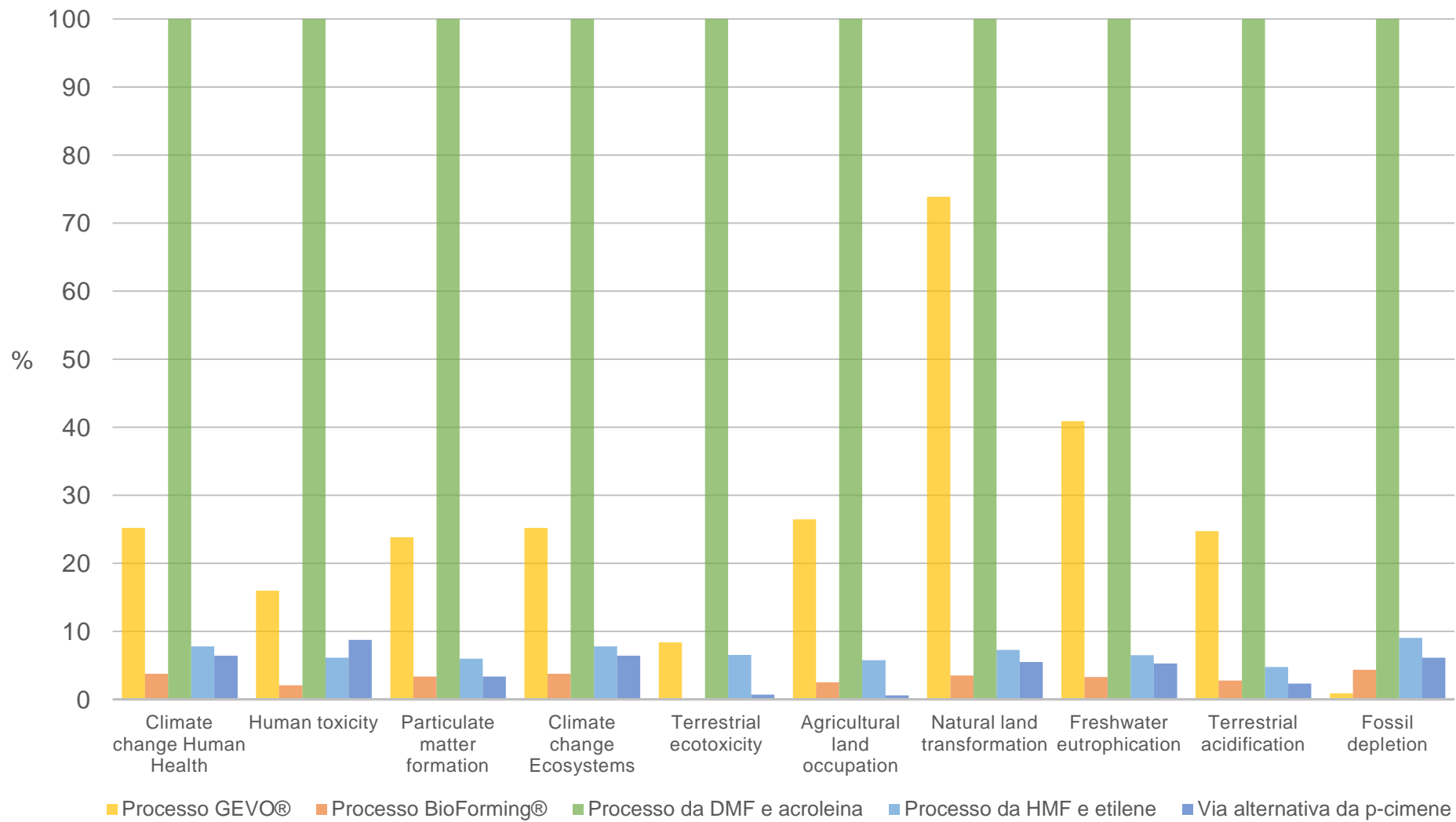


Figura 25 - Pesatura percentuale dell'impatto di ciascun scenario per le categorie midpoint considerate

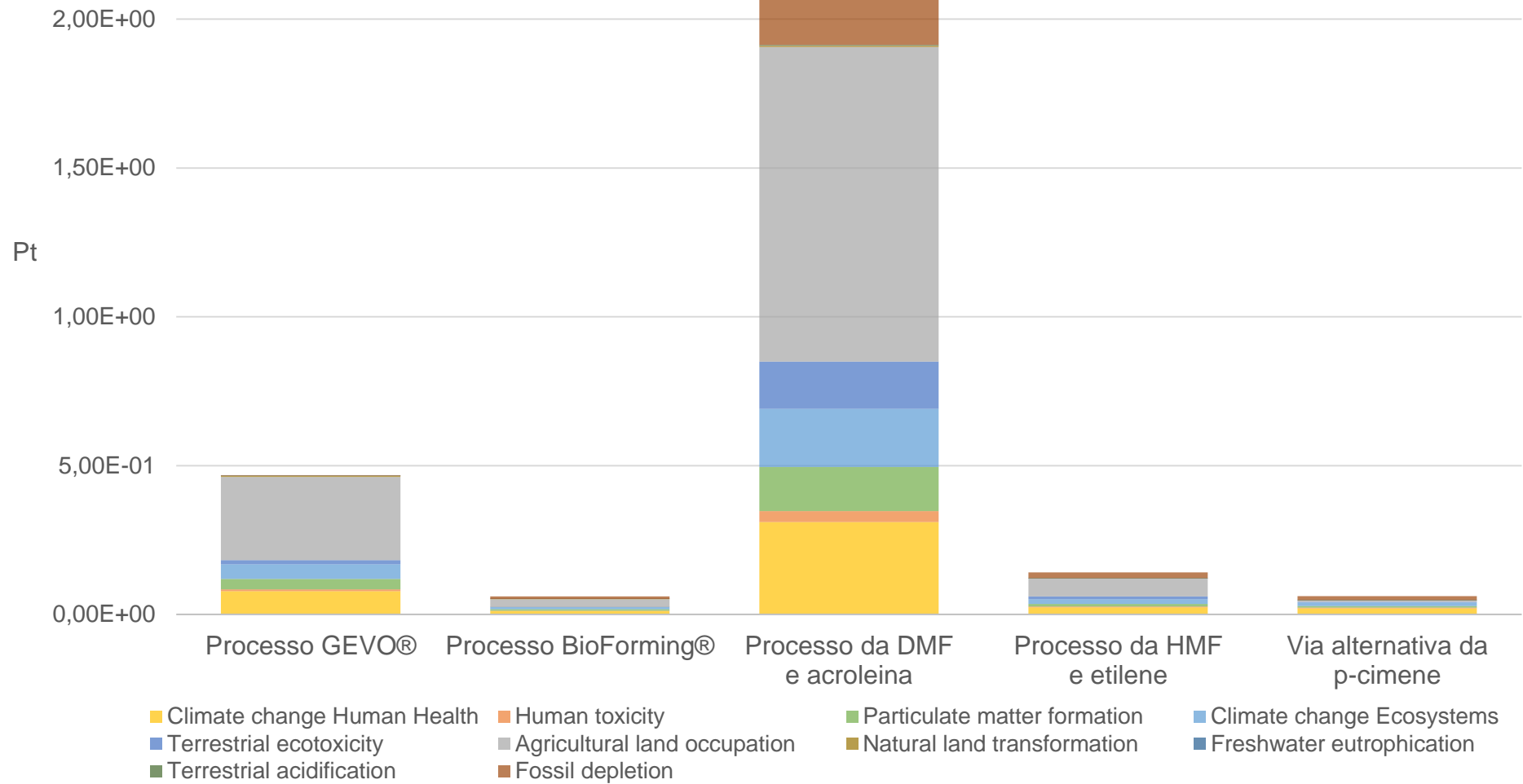


Figura 26 - Punteggio singolo per le categorie d'impatto midpoint

Categoria di danno	Unità	Processo da DMF e acroleina	Processo GEVO®	Processo da HMF e etilene	Via alternativa da p-cimene	Processo BioForming®
Human Health	Pt	0.495	0.119	0.035	0.028	0.017
Ecosystems	Pt	1.435	0.358	0.087	0.020	0.034
Resources	Pt	0.242	0.009	0.021	0.016	0.010
TOTALE	Pt	2.172	0.486	0.144	0.065	0.062

Tabella 28 - Punteggio singolo per le categorie di danno endpoint

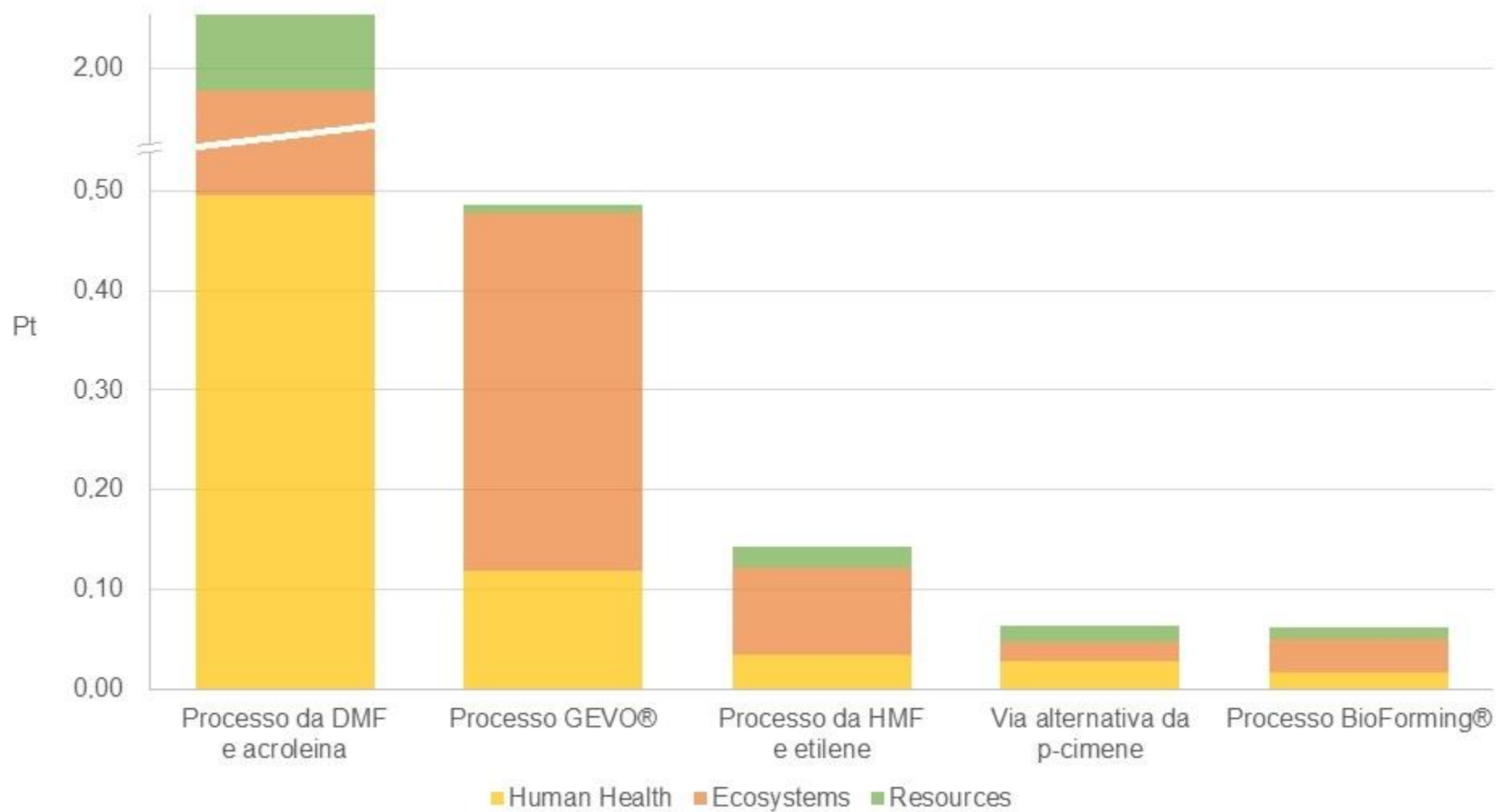


Figura 27 - Punteggio singolo per le categorie di danno endpoint

Categoria di danno	Unità	Processo da DMF e acroleina		Processo GEVO®		Processo da HMF e etilene		Processo BioForming®	
		Senza riciclo	Con riciclo	Senza riciclo	Con riciclo	Senza riciclo	Con riciclo	Senza riciclo	Con riciclo
Human Health	Pt	0.495	0.381	0.119	0.117	0.035	0.035	0.017	0.015
Ecosystems	Pt	1.435	1.069	0.358	0.351	0.087	0.086	0.034	0.030
Resources	Pt	0.242	0.188	0.009	0.009	0.021	0.021	0.010	0.009
TOTALE	Pt	2.172	1.639	0.486	0.477	0.144	0.141	0.062	0.054

Tabella 29 - Confronto tra gli impatti totali dei processi con e senza ricircolo

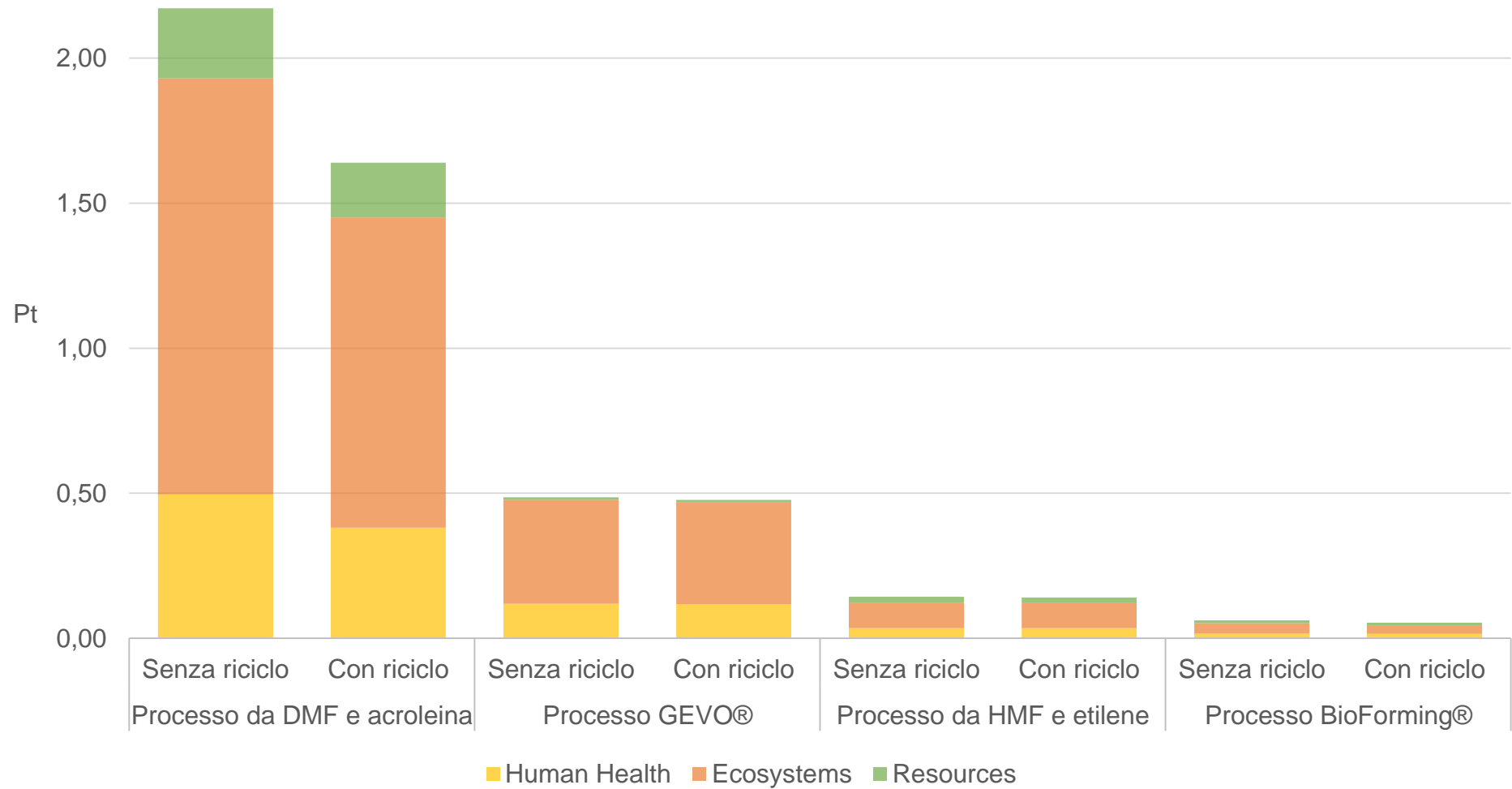


Figura 28 - Confronto tra gli impatti totali dei processi con e senza ricircolo

CAPITOLO 9

INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI

In questo capitolo verrà fornita una dettagliata discussione e descrizione dei principali risultati dello studio.

9.1. Valutazione del danno

Come descritto in precedenza, le cinque vie di sintesi di bio-TA modellate durante la fase di analisi d'inventario sono state messe a confronto tra loro al fine di ottenere risposte sui carichi ambientali che ognuna di esse produce durante il proprio ciclo di vita.

Il confronto è stato condotto tramite l'utilizzo dei due metodi descritti nel capitolo precedente, il CED (Cumulative Energy Demand) per ottenere una panoramica preliminare dei risultati ed il ReCiPe, per entrare nel dettaglio dell'analisi attraverso le sue categorie intermedie (*midpoint*) e finali (*endpoint*).

In Tabella 24 sono presentati i risultati ottenuti dall'utilizzo del metodo CED. Fin da subito si nota che il processo da DMF e acroleina è quello che presenta il maggior fabbisogno di risorse (materia ed energia), calcolato come MJ equivalenti. Tale processo prevale sugli altri, in alcuni casi in maniera schiacciante, per tutte le categorie considerate. Per quanto riguarda le risorse fossili, per esempio, al processo da DMF e acroleina è associata una richiesta di 88 MJ eq. mentre gli altri processi non superano gli 8.07 MJ eq. (+1000%).

La Figura 23 mostra il trend dei risultati con il metodo CED. Si nota facilmente come il contributo maggioritario sia dovuto alla categoria *utilizzo di biomassa rinnovabile*, prevedibile visto la natura degli scenari investigati (bio-based industry). La richiesta di biomassa è responsabile di circa il 70% del fabbisogno cumulativo di risorse per le prime quattro vie di sintesi mostrate in Figura 23.

Unica eccezione è rappresentata dalla via da p-cimene, per la quale il contributo maggioritario risulta essere quello delle risorse di origine fossile (circa il 70% del totale). La motivazione di un tale andamento è dovuta alla scelta di impiegare una biomassa di scarto (es. bucce d'arancia) piuttosto che una dedicata come

sorgente dalla quale estrarre il p-cimene. Responsabile del basso punteggio assegnato a questa via di sintesi è sicuramente anche il fattore di allocazione che risulta essere del 3.6%. Esso è stato calcolato assumendo un elevato valore aggiunto anche per i residui solidi in uscita dal reattore, dato che ne viene suggerita una gassificazione. Tale calcolo fa quindi in modo che solo il 3.6% del materiale in ingresso venga riferito alla produzione di p-cimene. Con un'impostazione del genere viene però attribuita la stessa importanza a residui di lavorazione e molecole C₈ (come il PC). È evidente pertanto come le assunzioni fatte durante la fase di inventario possano incidere, anche in maniera pronunciata, sui risultati finali.

A seguire la richiesta di biomassa si trova il consumo di combustibili fossili, che nei processi industriali ricopre sempre un ruolo molto importante data la grande quantità di energia in gioco, la cui fonte principale rimane ancora oggi la combustione di fossile (es. termoelettrica). Energia nucleare ed idroelettrica prodotta tramite l'acqua, e quindi rinnovabile, presentano invece incidenze molto più basse rispetto alle due categorie citate sopra.

A seguire, è stata eseguita una valutazione degli impatti potenziali tramite il metodo ReCiPe. Il primo confronto proposto è quello inerente alla caratterizzazione secondo le categorie *midpoint* considerate (paragrafo 8.2.). In Tabella 25 vengono mostrati i risultati ottenuti utilizzando il metodo *ReCiPe Midpoint (H) V1.12 / Europe Recipe H* per il confronto tra gli scenari. Anche per questa valutazione è stata scelta una prospettiva culturale di tipo gerarchica (H). A questo livello di analisi è possibile analizzare ogni categoria intermedia, per poi confrontare l'impatto cumulativo in seguito. Anche in questo caso si nota che il processo di produzione da DMF e acroleina è quello che presenta gli impatti più alti per tutte le categorie. Ciò, in accordo con quanto visto dal metodo CED, può già fornire una prima indicazione su quale sia il processo meno sostenibile a livello ambientale tra quelli sotto esame. I dati di Tabella 25 servono per avere un'idea di quanto sia l'impatto degli scenari per ogni categoria, facendo riferimento ad unità di misura di più facile interpretazione, quali i kg di CO₂ eq. (*Climate change*), i kg PM₁₀ eq. (*Particulate matter formation*) o i kg oil eq. (*Fossil depletion*). Per esempio gli 11.2 kg CO₂ eq. attribuiti al *Climate change* del processo da DMF e acroleina corrispondono a circa 12 kg di carbone combusto [53]. Entrando nel

dettaglio di ogni scenario, tramite un'analisi delle singole reti, si osserva che i quantitativi di CO₂ equivalenti emessi derivano principalmente dalle fasi di produzione delle materie prime e, in particolare, quelle legate alle loro coltivazioni. Per quanto riguarda lo scenario GEVO[®] il processo di produzione dell'isobutanolo è responsabile di quasi tutta l'emissione di CO₂ eq. (2.79 kg su 2.82 kg totali). Più nello specifico si nota che è il processo di produzione del mais utilizzato come materia prima di partenza (*Corn, at farm/US U*, già presente nel database) ad apportare il maggiore contributo a questa categoria d'impatto. Anche per il processo BioForming[®] la principale fonte d'impatto per questa categoria è la biomassa impiegata nella sintesi di zucchero, che è responsabile del 90% delle emissioni di GHGs, acronimo di *greenhouse gasses*, gas serra (0.379 kg CO₂ eq. sui 0.419 kg complessivi). Da un'analisi più approfondita si osserva che circa il 47% di tale emissioni è legato alla fase di coltivazione della barbabietola da zucchero. Per il processo da DMF e acroleina si nota, invece, che è la produzione di acroleina a contribuire per il 70% alle emissioni di CO₂ eq., mentre il DMF gioca un ruolo meno importante (1.13 kg CO₂ eq. su 11.2 kg totali, ossia il 10%). Anche in questo caso emerge che è la coltivazione della colza (principale fonte di glicerolo a livello mondiale) il processo con il maggiore contributo. La via di sintesi da HMF e etilene vede invece una sostanziale parità di responsabilità tra i due reagenti principali (HMF e etilene appunto) per quanto riguarda la sua carbon footprint. In questo caso infatti i 0.871 kg di CO₂ equivalente totale derivano per il 47% (0.409 kg) dall'HMF e per il 45% (0.388 kg) dal bioetilene. L'ultima via, quella da p-cimene, invece, presenta in assoluto il minore impatto per la categoria *Climate change* con soli 0.718 kg di CO₂ eq. emessi. Entrando nel dettaglio anche di questo processo si nota che tale emissione deriva per il 55% dalle bucce di arancia (0.33 kg), per il 25% dall'acido citrico necessario (0.15 kg) e per il 15% dal trattamento delle acque reflue (0.09 kg). Da questa indagine risulta, pertanto, che non sempre l'impiego di biomasse come feedstock di partenza comporta la neutralità nel bilancio dei GHGs emessi. Nel caso in cui venissero impiegate colture dedicate, di fatti, gli impatti potrebbero essere di gran lunga superiori allo zero.

Per quanto riguarda invece le categorie di tossicità, il metodo ReCiPe fa una distinzione tra *Human toxicity* e *Terrestrial ecotoxicity*, entrambe valutate in termini di kg di 1,4-DB eq. Da un'analisi delle reti emerge che per la categoria *Terrestrial*

ecotoxicity i processi che contribuiscono maggiormente all'impatto associato ai diversi scenari sono l'utilizzo dei pesticidi e dei fertilizzanti azotati e fosfati durante la fase di coltivazione della biomassa (circa un 15% del totale per tutti gli scenari). Mentre per la *Human toxicity*, oltre all'utilizzo di fertilizzanti, sono anche i processi di lavorazione dei terreni e delle biomasse ad incidere in maniera significativa sulla tossicità. Sono risultati avere impatti rilevanti in questa categoria, infatti, processi come: aratura ed irrigazione dei campi ($\approx 6-9\%$), essiccazione delle materie prime ($\approx 15\%$), nonché il loro trasporto ($\approx 7-8\%$).

La categoria *Particulate matter formation* è stata inserita nella trattazione dei risultati perché, a differenza del *Climate change* che tratta impatti a livello globale (kg CO₂ eq.), contiene al suo interno informazioni riguardo all'impatto sull'area circostante al sito produttivo. La formazione di particolato è ascrivibile infatti sia ai processi di coltivazione e lavorazione dei terreni sia ai processi di combustione industriale (produzione di energia) ed è un indice di come essi incidano sulle zone limitrofe.

La categoria relativa all'eutrofizzazione, suddivisa tra *Marine* e *Freshwater eutrophication*, viene espressa con i kg equivalenti di N e P rilasciati nell'ambiente e serve come indicatore dell'utilizzo di fertilizzanti. Uno studio di valutazione degli impatti di processi appartenenti al settore della bio-based industry non può non prendere in considerazione tali categorie, che riflettono la bassa sostenibilità delle biomasse quando queste vengono ottenute mediante l'impiego di massicce quantità di fertilizzanti.

In generale le categorie d'impatto legate alla coltivazione delle biomasse (*Agricultural land occupation*, *Natural land transformation*, *Eutrophication* e *Terrestrial acidification*) seguono lo stesso andamento. In tutti i casi infatti il processo sui cui queste categorie risultano più impattanti è quello da DMF e acroleina, seguito dal GEVO[®] e successivamente da quello da HMF e etilene. Il processo BioForming[®] e quello alternativo da p-cimene presentano invece valori sempre molto simili tra loro e la loro distribuzione relativa risultata alternata. Il primo presenta risultati più alti nelle categorie *Marine eutrophication*, *Agricultural land occupation* e *Terrestrial acidification*, mentre quella da PC incide maggiormente per quanto riguarda *Freshwater eutrophication* e *Natural land transformation*.

Al fine di comprendere quale sia lo scenario più sostenibile a livello cumulativo, è stato opportuno riferire gli impatti delle singole categorie tutti alla stessa unità di misura. Questa operazione è stata eseguita riprocessando il confronto tra gli scenari con il metodo *ReCiPe Endpoint (H) V1.12 / Europe ReCiPe H/A*. I valori ottenuti in precedenza vengono dunque ora rapportati, pesati e normalizzati mediante fattori specifici per ogni categoria e per la prospettiva culturale scelta, in modo da ottenere per tutti uno stesso parametro con cui valutare l'impatto. Attraverso questo calcolo è possibile trasformare i risultati ottenuti per ogni categoria *midpoint* sotto forma di punteggio singolo (Pt), così da aver garantita l'oggettività nel confronto tra le varie categorie di impatto e verificare quale scenario presenti i peggiori risultati in termini globali.

In Tabella 26 sono elencati gli impatti, in punteggio singolo, calcolati per le categorie intermedie considerate, mentre in Figura 24 viene mostrato, con un grafico ad istogrammi, il peso specifico di ogni categoria. Da esso si può immediatamente notare che la categoria predominante è quella di *Agricultural land occupation*, che risulta essere la principale responsabile degli impatti contribuendo al punteggio totale per circa il 50% (per tutte le vie di sintesi indagate ad eccezione di quella da p-cimene). Quelli presi in considerazione sono tutti processi che prevedono la coltivazione di biomassa per la produzione delle materie prime necessarie alle vie di sintesi, per cui appare logico come il fattore di occupazione di suolo agricolo giochi un ruolo primario nella valutazione degli impatti. Per comprendere meglio da quali processi questa categoria è influenzata maggiormente è stata svolta anche in questo caso un'analisi delle reti dei singoli scenari. Nel caso del processo GEVO[®] risulta che l'impatto della *Agricultural land occupation* è da ascrivere al 100% all'occupazione di suolo per la coltivazione del mais da cui viene ottenuto l'isobutanolo. Nel processo BioForming[®] è invece la coltivazione della barbabietola da zucchero a contribuire all'impatto totale dello scenario per questa categoria e più nello specifico si nota che il 48% di tale impatto è associato all'operazione di sovescio (pratica agronomica con cui si aumenta la fertilità dei terreni interrando apposite culture). Nel processo di produzione da DMF e acroleina è la grande quantità di colza necessaria ad incidere in maniera rilevante sul single score della categoria, specificatamente essa risulta responsabile del 84% dell'impatto associato a questo processo. Un tale risultato era già stato mostrato in uno studio di recente pubblicazione [48][40]. Per quanto

riguarda il processo da HMF e etilene, invece, gli impatti della categoria *Agricultural land occupation* sono divisi tra la coltivazione della biomassa per produrre lo zucchero che risulta necessario alla produzione dell'HMF (47% dell'impatto totale) e quella della segale da cui si ricava l'etilene (53% dell'impatto). Quando si parla di fonti rinnovabili bio-based è importante includere nelle valutazioni anche tutti gli aspetti relativi all'impatto che i processi di coltivazione, raccolta e lavorazione della biomassa producono sull'ambiente. È importante infatti non soffermarsi alla semplice equazione naturale=buono poiché l'impatto di un processo deve essere valutato comprendendo tutti gli aspetti ad esso legato. Con questo presupposto dunque sono state incluse nella valutazione anche le categorie: *Terrestrial ecotoxicity*, *Natural land transformation*, *Freshwater eutrophication* e *Terrestrial acidification*. Da una più approfondita analisi degli scenari si osserva che a contribuire in maniera prevalente sugli impatti di queste categorie sono le materie prime: mais per il processo GEVO® (responsabile del 100% degli impatti di tutte le categorie), colza per il BioForming® e per lo scenario da DMF e acroleina (in entrambi i casi con incidenze $\geq 95\%$), ed infine la segale per il processo da HMF e etilene e quello alternativo da p-cimene (90% degli impatti calcolati). Tra queste categorie d'impatto l'unica a mostrare risultati rilevanti a livello di punteggio singolo è l'ecotossicità terrestre, mentre le altre incidono in maniera molto minore, quasi impercettibile nel confronto tra tutte le categorie di impatto (grafico di Figura 24). Risulta infatti che la categoria *Terrestrial ecotoxicity* incide sui risultati totali con una percentuale che va dal 2.1% nel processo da p-cimene a 7.3% in quello da DMF e acroleina (il processo BioForming® è l'unico in cui questa categoria risulta poco importante, 0.03% del Pt cumulativo). La *Natural land transformation* mostra invece incidenze più basse, che si attestano nel range 0.22 - 0.74%, rispettivamente appartenenti ai processi da DMF+acroleina e GEVO®. La categoria *Freshwater eutrophication* risulta essere quella che meno contribuisce ai risultati cumulativi, poiché incide per lo 0.01% del punteggio negli scenari da DMF ed HMF e per lo 0.03% nel caso del processo GEVO®. L'ultima categoria, la *Terrestrial acidification*, pesa sugli impatti degli scenari con percentuali che vanno dallo 0.06% del processo da HMF e etilene, allo 0.09% per il GEVO®.

Come anticipato, la via alternativa da p-cimene è l'unica che non presenta criticità per la categoria *Agricultural land occupation*, ma ciò, come nel caso del contributo della biomassa con il metodo CED, è ascrivibile al fatto che essa preveda l'utilizzo di scarti di lavorazione (bucce di arancia nello specifico) e che quindi non prevede la fase di coltivazione.

La seconda categoria, per punteggio single score, è quella relativa al *Climate change*. Per tutti gli scenari indagati tale categoria incide sul punteggio totale per una percentuale compresa tra il 24% (processo da DMF e acroleina) e il 31% (processo BioForming®), ad esclusione del sistema da p-cimene per cui rappresenta la principale causa dell'impatto associato al processo (per i motivi spiegati precedentemente).

La categoria *Fossil depletion* è un'altra delle principali fonti di carico ambientale per i processi. L'unico a cui non è associato un punteggio di rilevante importanza per il consumo di combustibili fossili è il GEVO®, che già durante l'analisi con il metodo CED aveva mostrato valori piuttosto bassi per questa categoria.

Per valutare l'incidenza relativa di ogni scenario nelle categorie *midpoint* considerate è stato impostato il calcolo della pesatura percentuale degli impatti. Esso, mostrato in Tabella 27 e Figura 25, è stato eseguito assegnando al processo che presentasse maggiore impatto un valore del 100% e calcolando di conseguenza le rispettive percentuali di ogni categoria. Fin da subito si nota che il processo da DMF e acroleina risulta essere quello con i risultati maggiori in tutte le categorie d'impatto e riportando su grafico tali risultati le differenze risaltano in maniera ancora più netta. L'istogramma rappresentato in Figura 25 evidenzia come gli impatti legati al processo da DMF siano di molto superiori rispetto a tutti gli altri. Solo il processo GEVO® si avvicina, in un paio di categorie (*Natural land transformation* e *Freshwater eutrophication*), ai risultati del DMF e acroleina, mentre gli altri rimangono sempre sotto alla soglia del 10%.

Non è difficile dunque immaginare quale sia il processo a cui è assegnato un impatto cumulativo maggiore (peggiori prestazioni ambientali). In Figura 26 vengono sommati gli impatti delle categorie *midpoint* e viene proposta una loro visualizzazione tramite grafico ad istogrammi riferito agli scenari. Tale operazione è possibile sommando tra di loro i punteggi singoli presentati in Tabella 26. Come previsto, ed in analogia con i risultati del metodo CED di Figura 23, il processo da

DMF e acroleina è quello con l'impatto globale predominante con un punteggio cumulativo di 2.172 Pt. Il processo GEVO[®], il secondo per impatto cumulativo, presenta valori confrontabili con quelli del processo da DMF raggiungendo però un impatto cumulativo di 0.486 Pt (-77.6%). Le altre tre vie indagate, invece, non superano mai i 0.2 Pt e risultano molto più sostenibili delle precedenti.

Dopo aver valutato gli impatti sulle categorie intermedie si è passati a quelle di danno o *endpoint*. Attraverso questa procedura i precedenti valori intermedi sono stati raggruppati in base alla categoria di danno alla quale appartengono. Come descritto nel capitolo 4 tali categorie sono: salute umana (*Human Health*), ambiente (*Ecosystems*) e risorse (*Resources*). In Tabella 28 sono riportati i risultati ottenuti dal software SimaPro con lo stesso metodo ReCiPe utilizzato in precedenza.

Quanto mostrato in precedenza trova riscontro anche nei risultati di quest'ultima analisi: la categoria *Ecosystems* è quella sulla quale si concentra il danno maggiore dei processi che producono p-xilene (GEVO[®], BioForming[®], DMF e acroleina, HMF e acroleina). Ciò è ascrivibile all'impiego di biomassa dedicata come fonte rinnovabile, che a sua volta necessita di notevoli porzioni di suolo (trasformazione ed occupazione). Il grafico di Figura 27, costruito con i dati della tabella precedente, è proposto con un troncamento nell'asse verticale in modo tale che anche tra i processi meno impattanti si possano notare differenze e particolarità. La categoria *Resources* mostra valori molto bassi in tutti i processi analizzati poiché i processi adottano più bassi quantitativi di risorse non rinnovabili (fossile e minerali) rispetto alle rinnovabili, per cui il valore di tale categoria di danno non risulta essere troppo elevato. Da un'analisi di contributo, infatti, si osserva che il consumo delle risorse è ascrivibile quasi esclusivamente all'utilizzo di biomasse. In tutti i casi, infatti, più del 90% del danno di questa categoria deriva dalle diverse materie prime utilizzate nei processi. Essendo queste risorse di tipo rinnovabile, il loro utilizzo incide maggiormente su altre categorie (specialmente, come visto, per il danno all'ecosistema) rispetto a quanto non succeda per il danno causato al consumo di risorse. Le valutazioni riguardo a questa categoria di danno potrebbero essere affinate includendo all'interno dei confini del sistema anche i contributi energetici presenti lungo tutta la filiera, ma, come accennato, si tratta di processi che possono in prima approssimazione essere considerati simili tra loro,

per cui si prevede che il trend dei risultati non cambierebbe in maniera decisa significativa.

Infine, è bene notare un ulteriore aspetto. Dalle numerose analisi delle reti svolte emerge che il contributo ai punteggi finali, che siano riferiti alle categorie d'impatto *midpoint* o a quelle di danno *endpoint*, risiede quasi esclusivamente nei processi che portano alla produzione di p-xilene o di p-cimene. Le ossidazioni ad acido tereftalico, infatti, hanno mostrato di contribuire solo per lo 0.1% al punteggio cumulativo. Per il processo Amoco® (ultimo step delle vie di sintesi che producono PX) questa bassa incidenza è giustificata dal fatto che esso è un processo molto conosciuto e studiato a livello globale, che procede con conversione dei reagenti superiori al 98% e rese in acido >95% mol, caratteristiche decisamente superiori rispetto a quelle dei passaggi precedenti. Appare chiaro dunque, come tale ossidazione giochi un ruolo marginale in quello che è l'impatto dell'intero scenario considerato e che i maggiori sforzi volti al miglioramento dovranno essere concentrati negli stadi a monte. Per quanto riguarda l'ossidazione del p-cimene, invece, la resa in TA è minore (38%), ma la conversione dei reagenti è comunque prossima al 100%, il che fa in modo che anche questo step risulti essere meno rilevante, ai fini dei carichi ambientali, rispetto a quelli a monte.

Da tutti i confronti condotti finora appare evidente come il processo da DMF e acroleina sia quello con peggiori risultati in termini ambientali. In tutte le categorie e con tutti i metodi utilizzati esso risulta essere quello meno sostenibile, per cui è necessario indagare il motivo e cercare di capire il perché. Con la visualizzazione ad albero del processo è possibile entrare nel dettaglio del single score per individuare quale sia la fonte principale di un punteggio così alto. In Figura 29 viene quindi riportata tale analisi, così come appare dal software SimaPro:

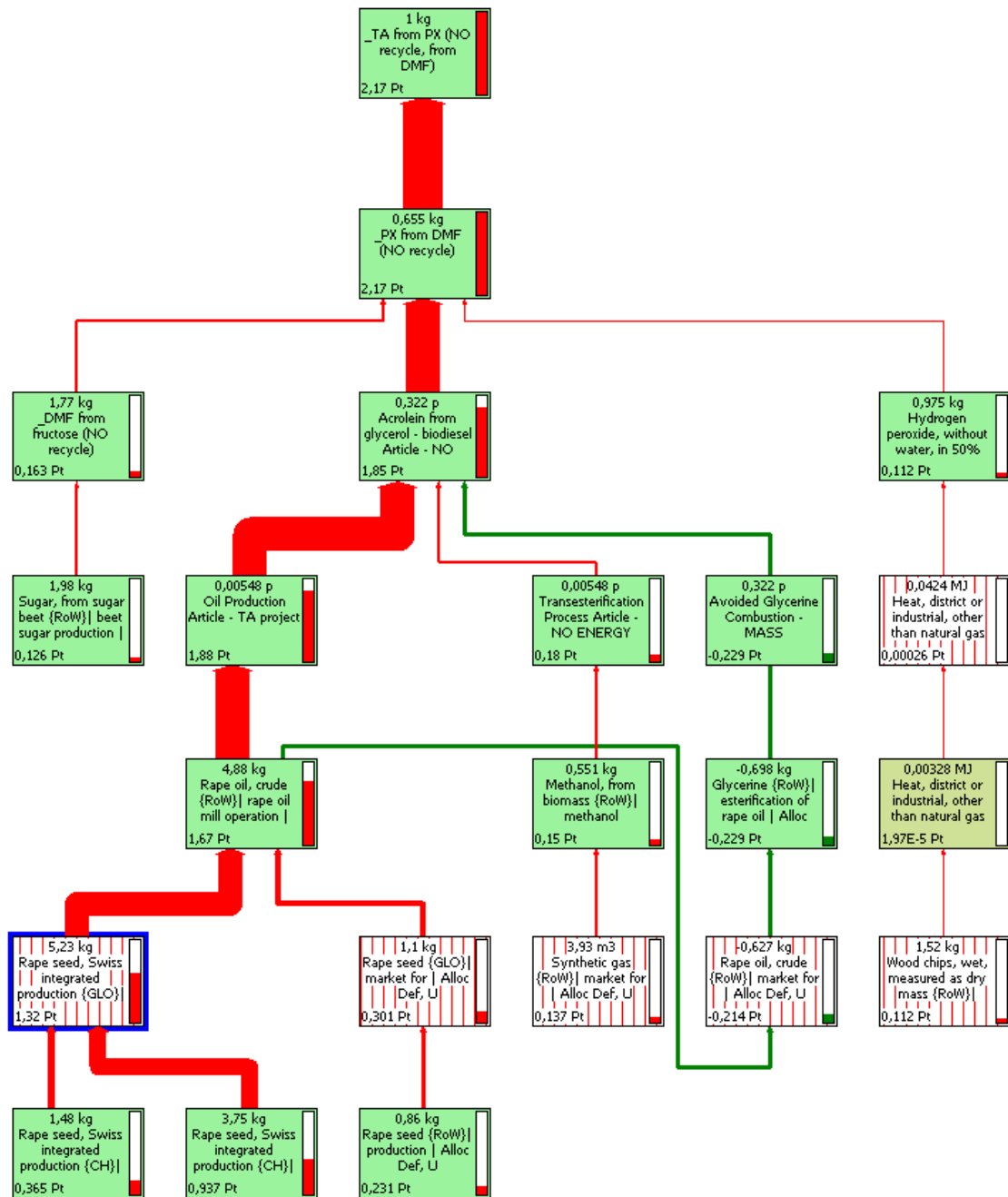


Figura 29 - Visualizzazione ad albero del processo da DMF e acroleina

L'albero è organizzato a livelli, ogni riga corrisponde ad un livello di analisi. Spostandosi verso il basso aumenta la complessità del sistema poiché si individuano i processi contenuti in quelli della riga precedente (modello a scatola cinese). In questo modo, si ha un'idea di quelli che sono i processi che contribuiscono maggiormente all'intero modello. Il peso di ogni processo viene visualizzato mediante la larghezza delle frecce: maggiore è lo spessore e più

elevato risulta il contributo (visualizzazione Sankey). Le frecce rosse indicano impatti negativi per i recettori, mentre le verdi segnalano un impatto evitato.

Ora è quindi facile capire quale processo sia il principale responsabile di un punteggio così alto per questo scenario: l'acroleina, o meglio, il suo processo produttivo. Essa infatti incide sul totale per l'85.2% (1.85 Pt su 2.17 Pt), mentre il DMF e l'idrogeno risultano avere contributi più marginali. Come si vede dalla figura il peso associato all'acroleina deriva dalla biomassa utilizzata per la sua produzione. La freccia a maggior spessore parte, infatti, già dal processo di produzione della colza (*rape seed*) e porta con sé un single score di 1.32 Pt, circa il 61% rispetto al punteggio cumulativo globale (2.172 Pt). Questo perché la quantità di olio da cui viene ricavato il glicerolo, trasformato successivamente in acroleina, è stata ottenuta a partire da una cultura di colza dedicata, per cui è previsto per esso un'occupazione di suolo agricolo molto importante.

Questo tipo di valutazione è stata condotta anche sugli altri scenari indagati e ne è risultato che gli impatti (ed i correlati danni) ad essi associati derivano quasi esclusivamente dalle coltivazioni di biomasse necessarie. È questa la spiegazione del motivo per cui gli impatti associati alla categoria *Agricultural land occupation* risultano essere i più incidenti sul punteggio totale degli scenari.

L'ultimo confronto che viene proposto è infine quello tra i processi in cui è previsto il ricircolo delle correnti dei non reagiti e quelli che invece ne sono sprovvisti. Esso è riportato in Tabella 29 e rappresentato sotto forma di grafico ad istogrammi in Figura 28. Il confronto è stato eseguito con il metodo *ReCiPe Endpoint (H) V1.12 / Europe ReCiPe H/A* al fine di ottenere risultati in linea con i precedenti. Dalle barre di Figura 28 si nota come il ricircolo incide in maniera lieve su quelli che sono i risultati di ogni via di sintesi. L'unico caso, infatti, in cui è più accentuata la differenza tra i due scenari dello stesso processo è in quello da DMF e acroleina: il ricircolo permette di ridurre gli impatti cumulativi del 25% rispetto al tradizionale (1.639 Pt contro 2.172 Pt). La motivazione è legata ad un risparmio di 7.8 kg di acroleina su un totale di 33.03 kg (paragrafo 7.4.). Come visto in precedenza l'acroleina è la principale responsabile dell'impatto di questo scenario, quindi un ingresso del 24% in meno di tale reagente si traduce in un calo evidente del risultato totale.

9.2. Analisi di incertezza

Come in tutti gli studi di simulazione, anche per quelli di LCA è necessario valutare la rappresentatività del modello, che risulta essere fortemente legata alla qualità dei dati in ingresso allo stesso. È necessario dunque eseguire un'analisi delle informazioni utilizzate durante l'analisi di inventario. Al fine dunque di valutare l'attendibilità del presente elaborato, è stata eseguita un'analisi di incertezza mediante il metodo statistico Monte Carlo.

Per assegnare ad ogni dato la propria deviazione standard è stata definita la qualità delle informazioni mediante l'impiego della *quality pedigree matrix* (Tabella 30), sviluppata da Weidema e Wesnæs nel 1996 [54]. Tale metodo prevede la classificazione delle principali caratteristiche del dato secondo un punteggio che va da 1 (qualità del dato elevata) a 5 (bassa qualità del dato). Il punteggio viene attribuito soggettivamente dallo sviluppatore dei modelli, che deve valutare la qualità delle informazioni utilizzate sulla base di sei indicatori: il metodo di acquisizione, l'indipendenza delle fonti del dato, la rappresentatività, la correlazione temporale, geografica e tecnologica.

	Punteggio indicatore				
	1	2	3	4	5
Metodo di acquisizione	Dati misurati	Dati calcolati da misurazioni	Dati calcolati con approssimazioni	Dati stimati da esperti del settore	Dati approssimati non qualificati
Interdipendenza delle fonti dei dati	Dati certi, fonti pubbliche e/o indipendenti	Dati acquisiti direttamente in impianto	Fonti indipendenti, ma basate su dati dell'impianto non verificati	Dati di impianti simili non verificati	Dati dell'impianto non verificati
Rappresentatività	Dati rappresentati da un numero adeguato di campioni, ottenuti in un lungo periodo	Dati rappresentativi da un numero minore di campioni, ottenuti in un lungo periodo	Dati rappresentativi da un numero adeguato di campioni, ottenuti in un breve periodo	Dati da un numero adeguato di campioni, ottenuti in un breve periodo	Rappresentatività sconosciuta o incompleta di dati ottenuti in un breve periodo
Correlazione Temporale	Meno di 3 anni	Meno di 5 anni	Meno di 10 anni	Meno di 20 anni	Più di 20 anni, o di età sconosciuta
Correlazione Geografica	Dati provenienti dall'area di studio	Media di dati da aree diverse, compresa l'area di studio	Dati di aree con produzioni simili a quella di interesse (esclusa)	Dati da aree con produzioni approssimabili a quella di interesse	Dati da aree sconosciute o con produzioni diverse da quella di studio
Correlazione Tecnologica	Dati da impianti, processi e materiali sotto studio	Dati da processi o materiali in esame, ma da impianti simili	Dati da processi e materiali in esame, ma da impianti diversi	Dati da processi e/o materiali simili, ma da uguale tecnologia	Dati da processi e/o materiali simili, ma da tecnologia diversa

Tabella 30 - Quality pedigree matrix [54]

I primi tre indicatori sono indipendenti dalle finalità dello studio poiché tramite essi viene valutata la fonte del dato, il suo metodo di acquisizione e la sua rappresentatività. Queste valutazioni dunque non sono legate alla specifica analisi ma servono solo a tracciare l'affidabilità dei dati raccolti.

Le correlazioni temporali, geografiche e tecnologiche invece collegano i dati agli obiettivi dello studio. L'indicatore di tempo valuta la differenza tra l'anno in cui viene effettuato lo studio e quello a cui si riferiscono i dati (informazioni vecchie potrebbero non essere più rappresentative), mentre quello geografico considera il sito di provenienza degli stessi, poiché i processi produttivi di uno stesso prodotto possono cambiare a seconda del luogo in cui vengono realizzati. La correlazione tecnologica si occupa invece degli aspetti più tecnici della modellazione, perché se anche i dati fossero affidabili in termini di tempo e luogo potrebbe non essere lo stesso per il tipo di tecnologia (impianto) impiegata.

Utilizzando come linea guida la matrice di Tabella 30 sono stati pertanto assegnati i rispettivi indici di qualità a tutti i dati in input ed output da ogni scenario. In Tabella 31 vengono quindi mostrati gli indicatori di punteggio, suddivisi per scenario e tipo di dato. Essi sono stati costruiti associando ai processi in cui sono state necessarie più assunzioni e manipolazioni valori più elevati, mentre a quelli derivati da brevetti o da articoli più specifici è stato assegnato un valore inferiore.

Processo GEVO®	Metodo di acquisizione	Indipendenza delle fonti dei dati	Rappresentatività	Correlazione temporale	Correlazione geografica	Correlazione tecnologica
Isobutanolo	3	4	3	1	2	2
Emissioni H ₂ O	1	1	1	2	2	1

Processo BioForming®	Metodo di acquisizione	Indipendenza delle fonti dei dati	Rappresentatività	Correlazione temporale	Correlazione geografica	Correlazione tecnologica
Zucchero	3	3	1	4	3	2
Emissioni CO ₂	1	1	1	2	2	1
Emissioni H ₂ O	4	4	5	2	3	4

Processo da DMF e acroleina	Metodo di acquisizione	Indipendenza delle fonti dei dati	Rappresentatività	Correlazione temporale	Correlazione geografica	Correlazione tecnologica
DMF	3	4	2	1	2	3
Acroleina	3	4	2	1	2	3
H ₂ O ₂	2	3	1	2	2	4
Emissioni H ₂ O	3	4	1	2	3	4
Emissioni H ₂ O	5	5	5	1	1	4
Emissioni CO ₂	5	5	5	1	1	4

Processo HMF e etilene	Metodo di acquisizione	Indipendenza delle fonti dei dati	Rappresentatività	Correlazione temporale	Correlazione geografica	Correlazione tecnologica
Glucosio	3	4	1	4	3	2
Reagenti (etilene e H ₂)	3	4	3	1	3	2
Emissioni H ₂ O	3	4	3	1	3	2
Emissioni CO ₂	3	4	3	1	3	2

Processo Amoco®	Metodo di acquisizione	Indipendenza delle fonti dei dati	Rappresentatività	Correlazione temporale	Correlazione geografica	Correlazione tecnologica
Acido acetico	3	1	1	1	3	2
Risorse (O ₂ e CO ₂)	3	3	1	2	3	2
Emissioni H ₂ O	3	3	1	2	3	2

Via alternativa da p-cimene	Metodo di acquisizione	Indipendenza delle fonti dei dati	Rappresentatività	Correlazione temporale	Correlazione geografica	Correlazione tecnologica
Bucce di arancia	3	3	3	1	3	3
H ₂ O	3	3	3	1	3	3
Etanolo	3	3	3	1	3	3
Acido citrico	3	3	3	1	3	3
Emissioni H ₂	3	3	3	1	3	3
Emissioni H ₂ O	3	3	3	1	3	3
Ossidazione a TA						
O ₂	5	4	5	1	2	3
Emissioni H ₂ O	5	4	5	1	2	3

Tabella 31 - Indicatori di punteggio di qualità dei dati per tutti gli scenari indagati

9.2.1. Metodo Monte Carlo

Come già descritto nel paragrafo 4.2.4. (Interpretazione e miglioramento) la metodologia LCA presenta un'incertezza dovuta ai dati raccolti durante l'analisi di inventario ed alle scelte soggettive (assunzioni e considerazioni) effettuate durante la modellazione degli scenari. Pertanto risulta necessario valutare tale grado di incertezza e per farlo ci si affida al metodo Monte Carlo, che prende il nome dalla capitale del Principato di Monaco, famosa in tutto il mondo per i suoi casinò. Come per il gioco d'azzardo, caratterizzato dalla casualità nell'uscita dei numeri, anche questo metodo è basato sul campionamento di variabili casuali.

Il metodo Monte Carlo è utilizzato per ottenere delle stime attraverso numerose simulazioni e per farlo si basa su un algoritmo in grado di generare una serie di numeri casuali, non correlati tra loro, che seguono una distribuzione di probabilità. Tra i vari tipi di distribuzioni si è deciso di utilizzare quella *log-normale* con intervallo di confidenza del 95%, poiché essa risulta essere quella più utilizzata nelle analisi del ciclo di vita.

La simulazione consiste nel ripetere, per un numero statisticamente elevato di casi, le valutazioni variando ogni volta i parametri all'interno del loro range di incertezza. La grandezza di tale intervallo di valori è stata valutata e descritta precedentemente, più il dato è incerto maggiore sarà il suo intervallo di fiducia e di conseguenza anche il risultato finale dell'analisi. Il calcolo viene quindi ripetuto più volte ed i risultati delle simulazioni sono memorizzati e ricalcolati. Da ogni simulazione si ottengono risultati diversi (poiché cambiano i dati in ingresso) che una volta messi insieme vanno a determinare la distribuzione delle incertezze.

Il metodo Monte Carlo può quindi essere utilizzato per confrontare tra loro due scenari alla volta ed è in grado di valutare per quali categorie di danno impatto l'uno è superiore all'altro, calcolando anche la frequenza con il quale ciò accade. Per le finalità del presente elaborato si è scelto di confrontare tra loro i processi che al momento sono già sviluppati a livello industriale, ossia il GEVO® ed il BioForming®, e di proporre anche un confronto tra uno di essi (il BioForming®) e la via alternativa da p-cimene.

I risultati di questi confronti verranno mostrati tramite istogrammi a barre che riproducono il numero di volte in cui lo scenario A presenta un impatto maggiore dello scenario B (o viceversa) per ciascuna delle categorie di impatto prese in considerazione.

Analizzando i risultati dell'analisi Monte Carlo per le categorie d'impatto *midpoint* considerate, Figura 30, si nota che il processo GEVO® (A) presenta impatti superiori a quello BioForming® (B) per quasi tutti i casi. Le uniche categorie in cui questo trend è invertito (o comunque non pesa al 100% dalla parte del GEVO®), sono quelle relative ad *Human Toxicity* e *Fossil depletion*. Nel primo caso si osserva che il processo GEVO® risulta avere un impatto superiore al BioForming® nel 58.2% dei casi, mentre per il consumo di combustibili fossili è quest'ultimo che presenta un impatto superiore nel 87.8% delle simulazioni effettuate. Quest'ultimo risultato è in linea con quanto riportato in Tabella 26, nella quale si osserva che il single score della categoria *Fossil depletion* è più elevato per il processo BioForming® rispetto al GEVO® (9.25E-03 Pt contro 1.90E-03 Pt). Tale caratteristica del processo GEVO® è già stata ampiamente osservata e sottolineata nell'interpretazione dei risultati svolta in precedenza, sia attraverso il metodo ReCiPe che il CED. I risultati relativi a *Natural land transformation* e *Freshwater eutrophication* mostrano invece che l'impatto di tali categorie è quasi sempre maggiore, nel 99% delle simulazioni effettuate, per il processo GEVO® rispetto al BioForming®.

Per quanto riguarda invece l'analisi di incertezza sulle categorie di danno, illustrata in Figura 31, si osserva che l'unica categoria in cui il valore maggiore non è certamente associato al processo GEVO® è quello relativo alle *Resources*. Per questa categoria *endpoint* infatti i risultati riportati in Tabella 28 mostrano che i due processi hanno associati praticamente lo stesso punteggio singolo, con leggero vantaggio del BioForming®, e ciò viene confermato anche dall'analisi Monte Carlo. Nel 43.9% dei casi è il GEVO® ad avere un maggiore danno legato a questa categoria, mentre nel restante 56.1% risulta essere maggiore il contributo del processo BioForming®.

La seconda analisi di incertezza è stata condotta, come già accennato, sul confronto tra il processo industriale BioForming® e quello alternativo da p-cimene, sviluppato solo su scala di laboratorio. Come nel caso precedente questa analisi è stata condotta innanzitutto sui risultati della caratterizzazione per le categorie *midpoint* e viene illustrata in Figura 32. Come si può notare dai risultati il confronto tra i due scenari mostra una sostanziale parità tra i due processi, ci sono categorie

infatti in cui è netta la predominanza di un processo rispetto all'altro ed altre in cui c'è sostanziale equilibrio. Il processo BioForming® per esempio mostra valori maggiori nella categoria *Agricultural land occupation* per il 100% delle iterazioni indagate, questo perché, come detto in precedenza, la via di sintesi da p-cimene prevede l'utilizzo di scarti di biomassa come materia prima per cui non è previsto per essi un'occupazione di suolo rilevante. Anche per quanto riguarda la *Terrestrial acidification* l'analisi mostra che nella maggior parte dei casi (88.4%) è associato al processo BioForming® un valore maggiore, questo perché anche tale categoria riguarda l'utilizzo di terreno per la coltivazione.

La categoria *Fossil depletion* invece risulta essere maggiore, nel 91.6% dei casi, per il processo da p-cimene, a conferma di quanto riportato in Tabella 26, dove a tale categoria sono assegnati 1.29E-02 Pt rispetto ai 1.90E-03 Pt associati al processo BioForming®. Le altre categorie in cui è netta la preponderanza della via alternativa da p-cimene sono: *Climate change* (sia *Human health* che *Ecosystems*), *Terrestrial ecotoxicity* e *Freshwater eutrophication*. Nonostante i dati di Tabella 26 relativi alle categorie *Climate change* e *Freshwater eutrophication* siano piuttosto vicini tra il processo BioForming® e la via alternativa da p-cimene, l'analisi Monte Carlo conferma che nella maggior parte dei casi (più del 90% delle simulazioni effettuate) è quest'ultimo processo a presentare un impatto maggiore, così come nel caso della *Terrestrial ecotoxicity*, in cui però già i dati di punteggio singolo di Tabella 26 evidenziavano una netta differenza tra i due scenari (il valore legato al processo da p-cimene è infatti 50 volte superiore al rispettivo del BioForming®).

Human toxicity e *Particulate matter formation* invece presentano valori molto più incerti tra i due processi, nel primo caso il 50.7% delle simulazioni ha mostrato che il processo da p-cimene mostra un impatto maggiore, mentre per la formazione di particolato la percentuale scende al 34.0%.

Passando all'analisi di incertezza sulle categorie *endpoint* si distinguono tre casi:

- *Human Health*: quasi perfetto equilibrio tra i due scenari indagati, nel 50.7% delle simulazioni effettuate è la via alternativa da p-cimene ad avere assegnato a tale categoria un danno maggiore, mentre nel restante 49.3% è il BioForming® a presentare risultati peggiori a livello di danno;
- *Ecosystems*: la prevalenza dei danni associabili a questa categoria è per il 99.5% dei casi ascritto al processo BioForming®, deducibile anche

dall'interpretazione data precedentemente per quanto riguarda la biomassa della via di sintesi da p-cimene;

- *Resources*: la via da p-cimene è, nel 94.5% delle simulazioni effettuate, associata ad un danno maggiore rispetto al BioForming® per questa categoria di danno.

Dall'interpretazione svolta finora appare dunque chiaro come sia difficile stabilire quale tra i due processi sia quello a cui associare un carico ambientale maggiore ed osservando l'analisi Monte Carlo sui punteggi singoli, Figura 34, tale ipotesi trova conferma. I due scenari, che già durante la valutazione degli impatti (Tabella 28) presentavano valori molto simili di single score, sostanzialmente si equivalgono. Facendo variare infatti i valori dei dati nei rispettivi intervalli di fiducia si ottiene che nel 49.8% dei casi è il processo BioForming® ad avere un carico ambientale peggiore, mentre nelle restanti simulazioni è quella da p-cimene ad avere risultati peggiori.

Categoria d'impatto	A ≥ B	Media	Mediana	SD	CV (Coefficiente di Variazione)	2.50%	97.50%	Err. std. di media
Climate change Human Health	100.0	3.36E-06	3.29E-06	6.02E-07	1.79E+01	2.32E-06	4.64E-06	1.90E-08
Human toxicity	58.2	2.47E-07	2.26E-07	1.28E-06	5.18E+02	-2.30E-06	2.72E-06	4.05E-08
Particulate matter formation	100.0	1.54E-06	1.52E-06	2.33E-07	1.51E+01	1.14E-06	2.07E-06	7.36E-09
Climate change Ecosystems	100.0	1.90E-08	1.86E-08	3.41E-09	1.79E+01	1.31E-08	2.63E-08	1.08E-10
Terrestrial ecotoxicity	100.0	5.98E-09	5.92E-09	8.53E-10	1.42E+01	4.44E-09	7.82E-09	2.70E-11
Agricultural land occupation	100.0	1.15E-07	1.11E-07	2.65E-08	2.30E+01	7.21E-08	1.78E-07	8.37E-10
Natural land transformation	99.1	1.59E-09	1.47E-09	7.78E-10	4.90E+01	4.33E-10	3.40E-09	2.46E-11
Freshwater eutrophication	99.9	5.29E-11	5.18E-11	1.19E-11	2.25E+01	3.34E-11	8.05E-11	3.76E-13
Terrestrial acidification	100.0	1.73E-10	1.70E-10	2.89E-11	1.67E+01	1.23E-10	2.38E-10	9.13E-13
Fossil depletion	12.2	-1.13E-02	-1.13E-02	9.90E-03	-8.78E+01	-3.04E-02	9.38E-03	3.13E-04

Tabella 32 - Risultati dell'analisi Monte Carlo, processo GEVO® (A) vs processo BioForming® (B), Caratterizzazione

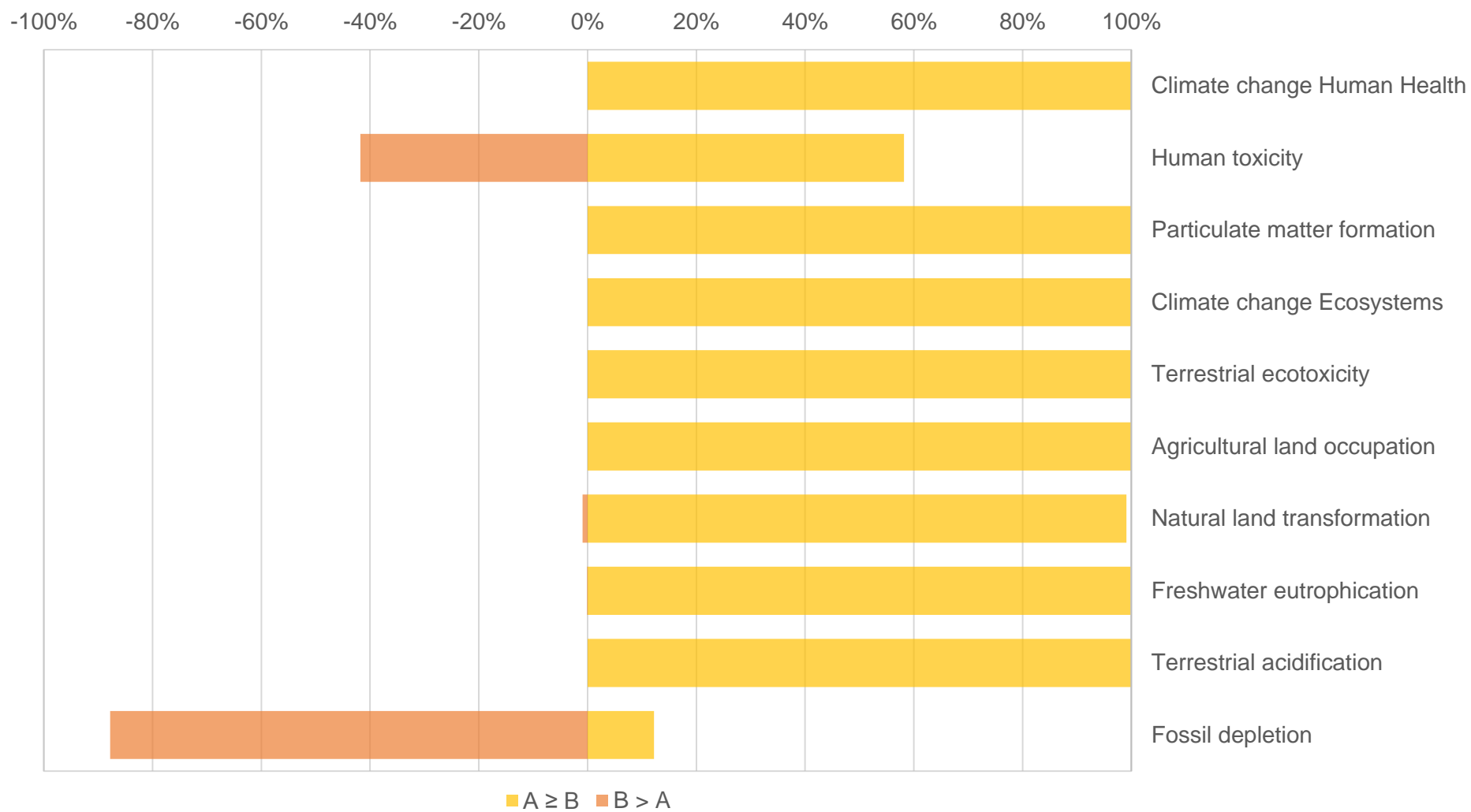


Figura 30 - Analisi Monte Carlo, processo GEVO® (A) vs processo BioForming® (B), Caratterizzazione

Categoria di danno	A ≥ B	Media	Mediana	SD	CV (Coefficiente di Variazione)	2.50%	97.50%	Err. std. di media
Human Health	100.0	5.15E-06	5.11E-06	1.51E-06	2.93E+01	2.13E-06	8.22E-06	4.77E-08
Ecosystems	100.0	1.47E-07	1.42E-07	2.77E-08	1.89E+01	1.02E-07	2.14E-07	8.77E-10
Resources	43.9	-1.51E-03	-1.37E-03	1.08E-02	-7.13E+02	-2.15E-02	2.11E-02	3.41E-04

Tabella 33 - Risultati dell'analisi Monte Carlo, processo GEVO® (A) vs processo BioForming® (B), Valutazione dei danni

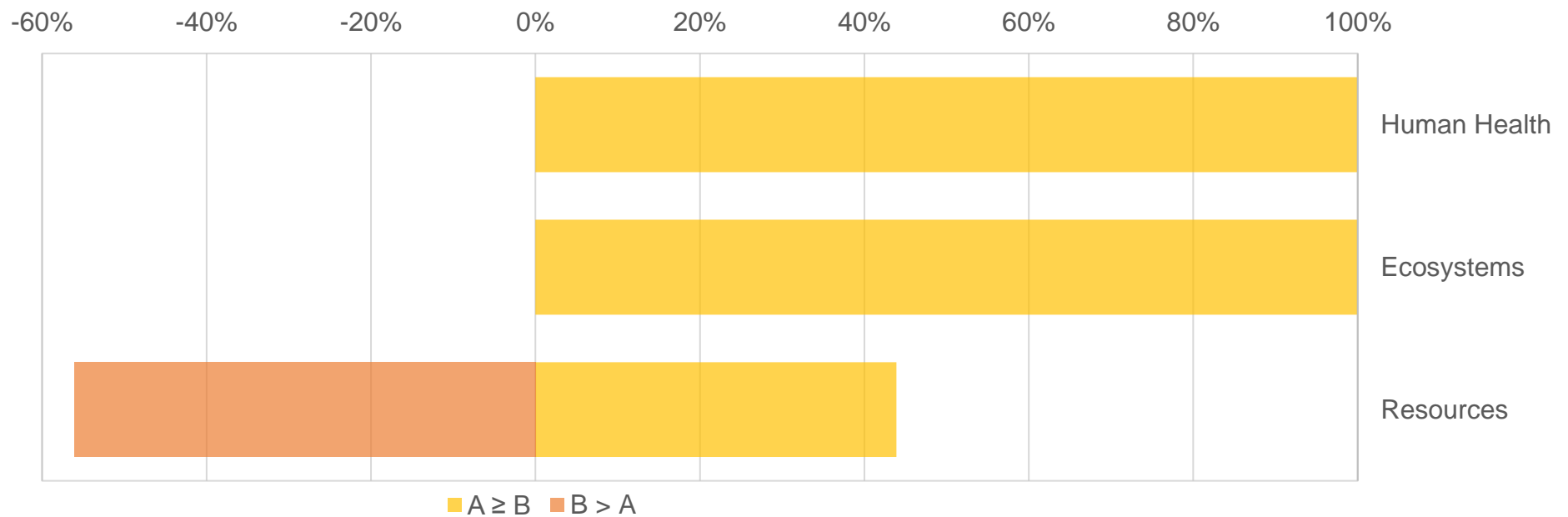


Figura 31 - Analisi Monte Carlo, processo GEVO® (A) vs processo BioForming® (B), Valutazione dei danni

Categoria d'impatto	A ≥ B	Media	Mediana	SD	CV (Coefficiente di Variazione)	2.50%	97.50%	Err. std. di media
Climate change Human Health	97.0	2.54E-07	2.47E-07	1.37E-07	5.39E+01	-1.59E-08	5.40E-07	4.33E-09
Human toxicity	50.7	1.41E-07	5.52E-07	4.14E-05	2.93E+04	-7.98E-05	8.32E-05	1.31E-06
Particulate matter formation	34.0	-2.03E-08	-2.02E-08	4.95E-08	-2.44E+02	-1.30E-07	7.47E-08	1.57E-09
Climate change Ecosystems	97.0	1.44E-09	1.40E-09	7.76E-10	5.39E+01	-8.97E-11	3.06E-09	2.45E-11
Terrestrial ecotoxicity	98.3	5.12E-10	5.11E-10	2.52E-10	4.93E+01	3.78E-11	1.03E-09	7.97E-12
Agricultural land occupation	0.0	-9.09E-09	-8.80E-09	2.48E-09	-2.72E+01	-1.46E-08	-5.11E-09	7.83E-11
Natural land transformation	75.8	5.66E-11	5.38E-11	8.70E-11	1.54E+02	-1.09E-10	2.33E-10	2.75E-12
Freshwater eutrophication	87.3	1.54E-12	1.47E-12	2.25E-12	1.46E+02	-1.47E-12	4.74E-12	7.12E-14
Terrestrial acidification	11.6	-4.81E-12	-4.59E-12	4.36E-12	-9.06E+01	-1.42E-11	3.15E-12	1.38E-13
Fossil depletion	91.6	3.66E-03	3.64E-03	2.66E-03	7.28E+01	-1.77E-03	8.88E-03	8.43E-05

Tabella 34 - Risultati dell'analisi Monte Carlo, via alternativa da p-cimene (A) vs processo BioForming® (B), Caratterizzazione

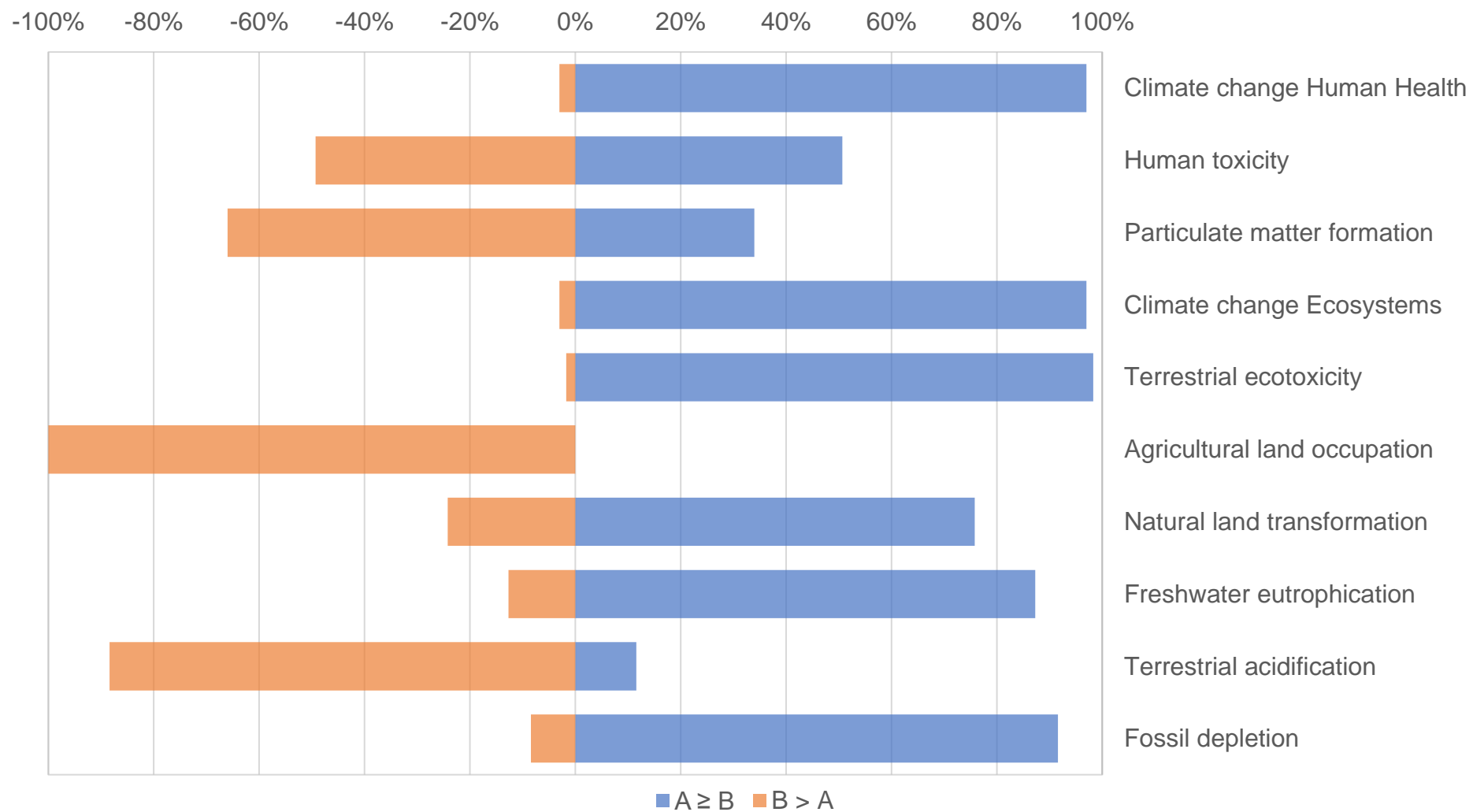


Figura 32 - Analisi Monte Carlo, via alternativa da p-cimene (A) vs processo BioForming® (B), Caratterizzazione

Categoria di danno	A ≥ B	Media	Mediana	SD	CV (Coefficiente di Variazione)	2.50%	97.50%	Err. std. di media
Human Health	50.7	3.75E-07	7.73E-07	4.14E-05	1.10E+04	-7.96E-05	8.36E-05	1.31E-06
Ecosystems	0.5	-7.00E-09	-6.79E-09	2.99E-09	-4.28E+01	-1.36E-08	-1.98E-09	9.47E-11
Resources	94.5	5.03E-03	4.91E-03	3.24E-03	6.44E+01	-1.30E-03	1.18E-02	1.02E-04

Tabella 35 - Risultati dell'analisi Monte Carlo, via alternativa da p-cimene (A) vs processo BioForming® (B), Valutazione dei danni

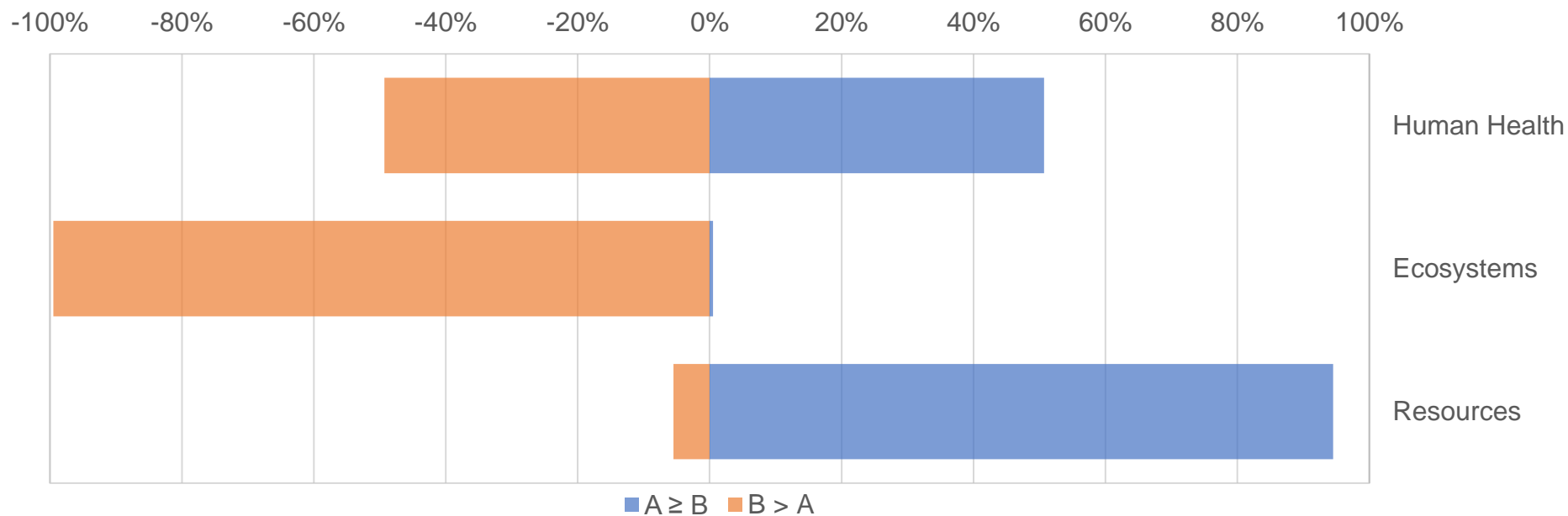


Figura 33 - Analisi Monte Carlo, via alternativa da p-cimene (A) vs processo BioForming® (B), Valutazione dei danni

Categoria di danno	A ≥ B	Media	Mediana	SD	CV (Coefficiente di Variazione)	2.50%	97.50%	Err. std. di media
Punteggio singolo	50.2	-4.78E-03	4.28E-03	8.22E-01	-1.72E+04	-1.59E+00	1.65E+00	2.60E-02

Tabella 36 - Risultati dell'analisi Monte Carlo, via alternativa da p-cimene (A) vs processo BioForming® (B), Punteggio singolo

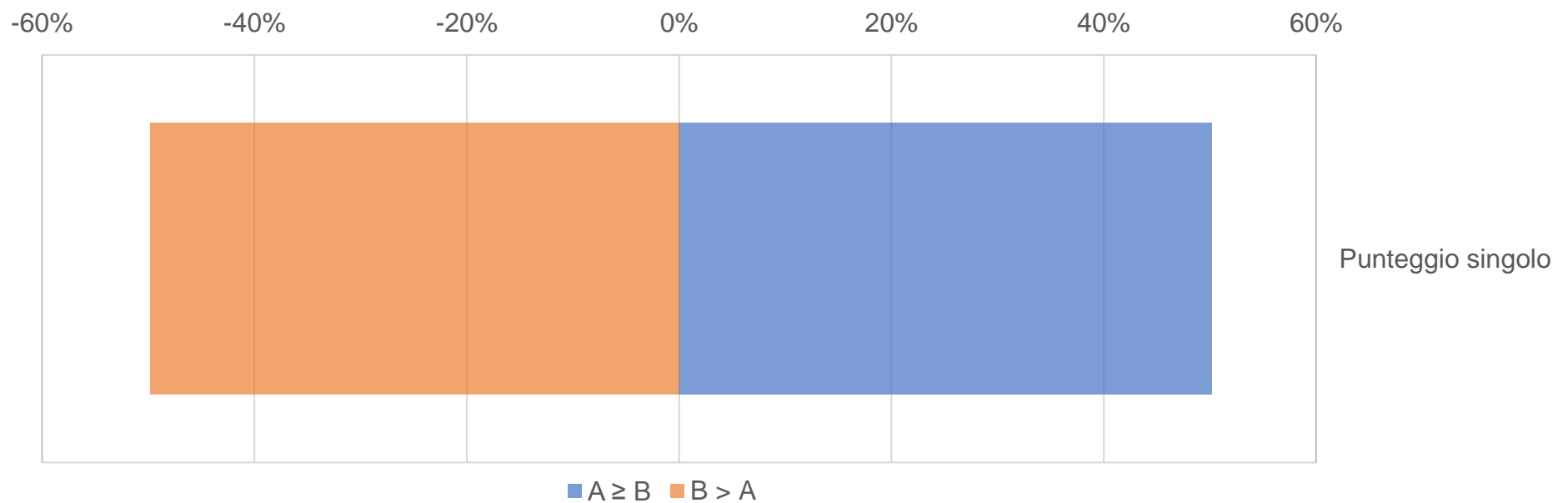


Figura 34 - Analisi Monte Carlo, via alternativa da p-cimene (A) vs processo BioForming® (B), Punteggio singolo

CAPITOLO 10

CONCLUSIONI

Lo scopo del presente elaborato di Tesi è stato quello di applicare la metodologia LCA (*Life Cycle Assessment*) al settore dell'industria chimica come strumento in grado di valutare il carico ambientale dei processi durante il loro intero ciclo di vita. In particolare l'analisi è stata condotta su cinque processi di produzione di acido tereftalico da fonti rinnovabili: processo GEVO® (da isobutanolo), processo BioForming® (da saccarosio), processo da DMF e acroleina (derivabili rispettivamente da fruttosio e glicerolo), processo da HMF e etilene (a partire da glucosio) e la via alternativa da p-cimene (ottenibile dalle bucce di agrumi). Tra questi i primi due sono già avviati a livello industriale mentre i restanti sono ancora in fase di sviluppo. La produzione di TA da fonti bio rappresenta un successo non solo industriale, ma anche sociale, poiché esso è principalmente utilizzato nella produzione di polietilen tereftalato (PET), tra i principali componenti dei contenitori per bevande a livello mondiale (produzione annua stimata in 50-60 Mt [18]). È stata dunque indagata la sostenibilità ambientale delle cinque vie di sintesi maggiormente studiate, valutando quale tra esse presentasse un minor carico ambientale in un'ottica di *sviluppo sostenibile*.

Dall'analisi *At early stage* (AES) emerge che il processo più sostenibile tra quelli indagati è il BioForming®, che, insieme al GEVO® sono gli unici due ad essere già sviluppati a livello industriale. Dal confronto tra questi, infatti, si nota che la differenza degli impatti e dei rispettivi danni ai recettori è netta. Nei risultati ottenuti ovviamente ci possono essere degli errori legati alla mancanza di alcune informazioni, ma la tendenza sembra proprio essere questa. Tra i processi sviluppati solo su scala di laboratorio, invece, quello da p-cimene sembra essere il più promettente in termini ambientali, soprattutto perché deriva da scarti di lavorazioni. Tuttavia, al fine di ottenere un quadro più rappresentativo, occorrerebbe eseguire una valutazione più approfondita almeno su scala pilota per verificarne la fattibilità industriale.

Come già detto in precedenza la presente analisi è da considerarsi facente parte degli studi AES poiché vengono messi a confronto processi che, in alcuni casi,

non sono ancora stati studiati a livello industriale. I risultati ottenuti mettono in luce le criticità di ogni scenario e servono per effettuare le prime valutazioni sui processi, con l'obiettivo di individuare quello che, su scala industriale, possa garantire il minor impatto sull'ambiente. Lo strumento LCA, in questo senso, risulta un buon metodo per determinare la qualità ambientale dei processi indagati poiché è in grado di considerare l'intero ciclo di vita degli stessi. Tuttavia è doveroso sottolineare che i risultati degli scenari, benché rappresentino una buona approssimazione dei processi reali, devono essere trattati con precauzione in quanto fortemente dipendenti dalla qualità dei dati utilizzati. Durante la fase di analisi di inventario infatti sono state effettuate delle assunzioni che, seppur ragionevoli, potrebbero far divergere i modelli costruiti dalla reale situazione.

Durante la costruzione degli scenari per questo lavoro sono infatti state escluse dai confini del sistema le richieste energetiche dei processi che, se considerate, potrebbero modificare gli equilibri individuati e quindi le conclusioni tratte. Per ovviare a questa mancanza ed offrire un quadro ancora più rappresentativo risulta necessario quindi indagare il fabbisogno energetico dei processi, escluso durante questa analisi poiché le informazioni reperite per alcune vie di sintesi non erano sufficienti ad impostare un calcolo ed una valutazione dei costi energetici. Quando si applica la LCA a processi chimici, in quanto sistemi caratterizzati da un'elevata complessità, è questo infatti uno dei punti deboli che ci si trova ad affrontare più frequentemente: la qualità e quantità dei dati reperibili. Diventa dunque evidente come sia necessario instaurare una comunicazione più diretta con le aziende poiché solo con dati primari e completi sarà possibile effettuare valutazioni che siano maggiormente rappresentative sia in ambito preventivo che in un'ottica di innovazione continua.

Pertanto, in conclusione, si può asserire che le valutazioni del ciclo di vita sono indispensabili per settori industriali come quello chimico, in cui ci si sposta sempre più verso i concetti di *green chemistry* e *sviluppo sostenibile*.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. S. Matlack (2001). *Introduction to Green Chemistry*. Boca Raton. CRC Press.
- [2] D. H. Meadows, D. L. Meadows, J. Randers, W. W. Behrens III (1972). *The Limits to Growth: A Report for the Club of Rome's Project on the Predicament of Mankind*. Universe Books, New York.
- [3] G. Brundtland (1987). *Our common future: Call for action*. Environmental Conservation, 14(4), 291–294.
- [4] J. Clark, D. Macquarrie (2002). *Handbook of Green Chemistry & Technology*. Wiley-Blackwell, Hoboken.
- [5] J. Elkington; *Towards the Sustainable Corporation: Win-Win-Win Business Strategies for Sustainable Development*; California Management Review, 1994, Vol. 36 No. 2, 90-100.
- [6] International Energy Agency (IEA), International Council of Chemical Association (ICCA) and DECHEMA. 2013. *Technology Roadmap: Energy and GHG Reductions in the Chemical Industry via Catalytic Processes*.
- [7] D. Cespi, F. Passarini, I. Vassura, F. Cavani; *Butadiene from biomass, a life cycle perspective to address sustainability in the chemical industry*; Green Chem., 2016, 18, 1625–1638.
- [8] C. Jimenez-Gonzalez, D. J. C. Constable (2011). *Green Chemistry and Engineering A Practical Design Approach*. Wiley-Blackwell, Hoboken.
- [9] S. Tang, R. Bourne, R. Smith, M. Poliakoff; *The 24 Principles of Green Engineering and Green Chemistry: "IMPROVEMENTS PRODUCTIVELY"*; Green Chem., 2008, 10, 268–269.
- [10] <https://www.epa.gov/green-engineering>, accessed on January 2017.
- [11] P. T. Anastas, J. B. Zimmerman; *Design through the 12 Principles of Green Engineering*; Env. Sci. Tech. 2003, 37(5), 94A-101.
- [12] R. A. Frosch; N. E. Gallopoulos; *Strategies for Manufacturing*; Scientific American, 1989, 261:3.
- [13] L. Cutaia, R. Morabito (2012). *Sostenibilità dei sistemi produttivi - Strumenti e tecnologie verso la green economy*. Edizioni ENEA.
- [14] M.R. Chertow; *Industrial Symbiosis: Literature and Taxonomy*; Annual Review of Energy and Environment, 2000, 25, 313–337

- [15] <http://www.simbiosiindustriale.it/Simbiosi-Industriale/>, accessed on January 2017.
- [16] R. J. Sheehan, Amoco Research Center, Amoco Chemical Company; *Terephthalic Acid, Dimethyl Terephthalate, and Isophthalic Acid*; Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, 2012.
- [17] P. Wantanachaisaeng, K. O'Neil, *Capturing Opportunities for Para-xylene Production* (2012).
- [18] <http://www.chemmarket.info/en/home/article/2422/>, accessed on December 2016.
- [19] OrbiChem; *Chemical Business Focus – A monthly roundup and analysis of the key factors shaping world chemical markets*; July 2013.
- [20] <http://www.gevo.com/>, accessed on December 2016
- [21] M. W. Peters, J. D. Taylor, M. Jenni, L. E. Manzer, D. E. Henton, inventors; GEVO, Inc., assignee; *Integrated process to selectively convert renewable isobutanol to p-xylene*. United States patent US 2011/0087000A1. 2011 April 14.
- [22] <http://www.virent.com/>, accessed on December 2016.
- [23] R. D. Cortright, P. G. Blommel, inventors; Virent, Inc., assignee; *Synthesis of liquid fuels and chemicals from oxygenated hydrocarbons*. United States patent US 9217114 B2. 2015 December 22.
- [24] M. Shiramizu, F. D. Toste; *On the Diels–Alder Approach to Solely Biomass-Derived Polyethylene Terephthalate (PET): Conversion of 2,5-Dimethylfuran and Acrolein into p-Xylene*; Chem. Eur. J., 2011, 17, 12452–12457.
- [25] C.-C. Chang, S. K. Green, C. L. Williams, P. J. Dauenhauer, W. Fan; *Ultra-Selective Cycloaddition of Dimethylfuran for Renewable p-Xylene with H-BEA*; Green Chem., 2014, 16, 585–588.
- [26] Z. Lin, V. Nikolakis, M. Ierapetritou; *Alternative Approaches for p-Xylene Production from Starch: Techno-Economic Analysis*; Ind. Eng. Chem. Res., 2014, 53, 10688–10699.
- [27] F. Neațu, G. Culică, M. Florea, V. I. Pârvulescu, F. Cavani; *Synthesis of Terephthalic Acid by p-Cymene Oxidation using Oxygen: Toward a More Sustainable Production of Bio-Polyethylene Terephthalate*; ChemSusChem, 2016, 9, 3012-3112.

- [28] Decreto legislativo n° 152 del 03/04/2006; *Norme in materia ambientale*; Gazzetta Ufficiale della Repubblica italiana, 2006.
- [29] G. L. Baldo, M. Marino, S. Rossi (2008). *Analisi del ciclo di vita LCA*. Milano. Edizioni Ambiente.
- [30] H. Smith; *The cumulative energy requirements of some final products of the chemical industry*; Transactions of the World Energy Conference vol. 18, Section E (Utilization of energy), pp. 71-90; World Energy Conference, Moscow, 1969.
- [31] L. Jacquemin, P. Y. Pontalier, C. Sablayrolles; *Life cycle assessment (LCA) applied to process industry: a review*; Int. J. Life Cycle Assess., 2012, 17, 1028-1041.
- [32] M. Aresta, M. Galatola; *Life cycle analysis applied to the assessment of the environmental impact of alternative synthetic processes. The dimethylcarbonate case*; J. of Cleaner Production, 1999, 7, 181–193.
- [33] Y. Zhang, B. R. Bakshi, E. S. Demessie; *Life Cycle Assessment of an Ionic Liquid versus Molecular Solvents and Their Applications*; Environ. Sci. Technol., 2008, 42, 1724–1730.
- [34] P. A. Holman, D. R. Shonnard, J. H. Holles; *Using Life Cycle Assessment to Guide Catalysis Research*; Ind. Eng. Chem. Res., 2009, 48, 6668–6674.
- [35] A. D. Patel, K. Meesters, H. Den Uil, E. De Jong, E. Worrell, M. K. Patel; *Early-Stage Comparative Sustainability Assessment of New Bio-based Processes*; ChemSusChem, 2013, 6, 1724–1736.
- [36] M. Goedkoop, R. Heijuns, M. Huijbregts, A. De Schryver, J. Struijs, R. van Zelm (2012); *ReCiPe 2008 - A life cycle impact assessment method which comprises harmonized category indicators at the midpoint and the endpoint level*; First edition (revised). Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment (VROM), Netherlands.
- [37] PRè Consultants, *SimaPro, PhD version 8.0.5.13*, Amersfoort, The Netherlands, 2016.
- [38] Ecoinvent Centre (formerly Swiss Centre for Life Cycle Inventories), *Ecoinvent 3.1 Database*, 2016.
- [39] A. D. Patel, K. Meesters, H. Den Uil, E. De Jong, K. Blok, M. K. Patel; *Sustainability assessment of novel chemical processes at early stage*:

- application to biobased processes*; Energy Environ. Sci., 2012, 5, 8430-8444.
- [40] D. Cespi, R. Cucciniello, M. Ricciardi, C. Capacchione, I. Vassura, F. Passarini, A. Proto; *A simplified early stage assessment of process intensification: glycidol as a value-added product from epichlorohydrin industry wastes*; Green Chem., 2016, 18, 4559.
- [41] P. Saling, A. Kicherer, B. Dittrich-Krämer, R. Wittlinger, W. Zombik, I. Schmidt, W. Schrott, S. Schmidt; *Eco-efficiency Analysis by BASF: The Method*; Int. J. Life Cycle Assess., 2002, 7, 203–218.
- [42] L. Leseurre, C. Merea, S. Duprat de Paule, A. Pinchart; *Eco-footprint: a new tool for the “Made in Chimex” considered approach*; Green Chem., 2014, 16, 1139–1148.
- [43] M. A. Curran; *Life Cycle Assessment Handbook: A Guide for Environmentally Sustainable Products*; John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, and Scrivener Publishing LLC, Salem, Massachusetts, 2012.
- [44] Nexant; *Biobutanol: The Next Big Biofuel*; February 2008.
- [45] R. D. Chirico, W. V. Steele; *Xylene Isomerization Equilibria from Thermodynamic Studies and Reconciliation of Calculated and Experimental Product Distributions*; J. Chem. Eng., 1997, 42, 784-790.
- [46] Y. T. Shah (2014). Water for Energy and Fuel Production. Boca Raton. CRC Press.
- [47] F. Á. Rodrigues, R. Guirardello (2012). *Techno-Economic Evaluation of Large Scale 2.5-Dimethylfuran Production from Fructose*. Advances in Chemical Engineering, InTech.
- [48] D. Cespi, F. Passarini, G. Mastragostino, I. Vassura, S. Larocca, A. Iaconi, A. Chierigato, J.-L. Duboise, F. Cavani; *Glycerol as feedstock in the synthesis of chemicals: a life cycle analysis for acrolein production*; Green Chem., 2015, 17, 343.
- [49] Y. Akanuma, S.E.M. Selke, R. Auras; *A preliminary LCA case study: comparison of different pathways to produce purified terephthalic acid suitable for synthesis of 100 % bio-based PET*; Int. J. Life Cycle Assess., 2014, 19, 1238–1246.
- [50] N. Cao, E. Chang, M. Kaufman; *New Terephthalic Acid Process*; 2011, University of Pennsylvania ScholarlyCommons.

- [51] J. A. Dávila, M. Rosenberg, C. A. Cadorna; *Techno-economic and Environmental Assessment of p-Cymene and Pectin Production from Orange Peel*; *Waste Biomass Valor*, 2015, 6, 253–261.
- [52] Thompson M. (2000), *Understanding Environmental Values: A Cultural Theory Approach*.
- [53] <https://www.epa.gov/energy/greenhouse-gas-equivalencies-calculator>, accessed on February 2017.
- [54] B. P. Weidema, M. S. Wesnæs; *Dataquality management for life cycle inventories-an example of using data quality indicators*; *J. Cleaner Prod.*, 1996, 4 (3-4), 167-174.