## POLITECNICO DI TORINO

## Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica e Nucleare

## Tesi di Laurea Magistrale

# Studio dell'utilizzo del PLA nel settore automobilistico in sostituzione dei polimeri tradizionali



Relatore

prof. Vittorio Verda

Candidato

Luciano Franzini

Correlatore

dott.ssa Sofia Russo

Anno Accademico 2021-2022

## **Abstract**

I temi dell'impatto ambientale e dell'inquinamento, correlati a quello della sostenibilità, sono sempre più centrali nella società attuale, anche nel settore automobilistico.

Alcuni studi stimano che, solamente in Europa, all'anno vengano dispersi nell'ambiente circa 2 milioni di tonnellate di plastica a causa del settore automobilistico che corrispondono a quasi 4 kg a persona; per confronto, la produzione annuale di plastica a persona in Europa è pari a 31 kg [1].

Per tali motivazioni, è necessario trovare delle alternative da percorrere per poter salvaguardare il nostro pianeta. Uno degli scenari ipotizzati è la sostituzione dei polimeri tradizionali sintetici di origine petrolchimica all'interno dei veicoli con i biopolimeri, polimeri prodotti da risorse rinnovabili. L'utilizzo dei biopolimeri permetterebbe un abbassamento delle emissioni di CO<sub>2</sub>, un alleggerimento del peso del veicolo con conseguente diminuzione di combustibile utilizzato e la biodegradabilità come opzione per i componenti a fine vita.

L'obiettivo di questa tesi è lo studio della sostituzione dei principali polimeri sintetici di origine petrolchimica nel settore automobilistico con un biopolimero di origine naturale e biodegradabile, ovvero l'acido polilattico (PLA).

Lo studio è stato suddiviso in diverse fasi. Nella prima fase è stata analizzata la scelta del PLA, richiamando le proprietà fisiche e meccaniche e confrontandole con quelle dei polimeri tradizionali.

In seguito, sono state descritte le fasi di produzione e riciclo del biopolimero, concentrando l'analisi sulla valutazione dell'exergia investita nel processo, la cosiddetta 'embodied exergy', per un confronto con quella dei polimeri da sostituire. Infine, è stata effettuata un'analisi qualitativa e quantitativa di sostituzione del PLA ai polimeri tradizionali. In questa fase è stato proposto dapprima uno studio di sostituzione analizzando la totalità dei polimeri presenti nel veicolo; successivamente la sostituzione con il PLA è stata eseguita sulle singole componenti di un veicolo, nello specifico il paraurti, il cruscotto, il tettuccio, i sedili e il rivestimento del fondo dell'automobile.

# Sommario

Abstract	III
Indice Tabelle	V
Indice Figure	VI
1. Stato dell'arte	1
2. Biopolimeri	4
2.1 Biopolimeri nel settore automobilistico	9
2.2 Acido polilattico	13
2.2.1 Produzione	14
2.2.2 Riciclo	20
2.2.2.1 Riciclo meccanico	20
2.2.2.2 Riciclo chimico	21
2.2.2.3 Compost	23
2.2.3. Blend	25
3. Metodologia	27
3.1 Analisi exergetica	27
3.2 Embodied exergy	31
3.3 Applicazioni calcolo embodied exergy	32
3.4 Scenari di sostituzione	32
4. Risultati	33
4.1 Embodied exergy produzione	33
4.2 Embodied exergy riciclo	36
4.3 Sostituzione PLA	39
4.3.1 Sostituzione totale veicolo	39
4.3.2 Sostituzione componenti	41
5. Conclusioni	43
Nomenclatura	45
Bibliografia	
Ringraziamenti	48

## **Indice Tabelle**

Tabella 1. Proprietà dei principali polimeri e PLA	13
Tabella 2. Proprietà principali biopolimeri e PLA	14
Tabella 3. Coefficienti di Szargut per i principali combustibili [5]	29
Tabella 4. Flussi exergetici e materiali nella produzione del PLA	33
Tabella 5. Composizione EE produzione del PLA	34
Tabella 6. Processi di riciclo del PLA	36
Tabella 7. Composizione EE ricicli del PLA	36
Tabella 8. Sostituzione PLA ed EE risparmiata	39
Tabella 9. Sostituzione PLA nei componenti e EE risparmiata	41

# **Indice Figure**

Figura 1. Composizione dei veicoli dal 1970 al 2020 [2]	1
Figura 2. Tipologie di biopolimeri [10]	5
Figura 3. Produzione bioplastiche nel 2018 [12]	6
Figura 4. Produzione bioplastiche nel 2023 [12]	6
Figura 5. Produzione bioplastiche biodegradabili e non biodegradabili in Europa [	<u>13]</u>
	7
Figura 6. Applicazioni bioplastiche [13]	8
Figura 7. Produzione (%) globale bioplastiche [13]	8
Figura 8. Parti in biopolimeri in una Lexus CT200h [15]	10
Figura 9. Schema sedile [14]	11
Figura 10. Interno tettuccio veicolo [14]	11
Figura 11. Interno di un veicolo [14]	12
Figura 12. Schema portiera di un veicolo [14]	12
Figura 13. Produzione PLA da amido [12]	15
Figura 14. Produzione PLA da zucchero [12].	15
Figura 15. Requisiti produzione PLA [12]	16
Figura 16. Processo di produzione del PLA da amido di mais [15]	17
Figura 17. Produzione acido lattico [15]	18
Figura 18. Produzione del lattide e processo di polimerizzazione [15]	19
Figura 19. Consumo energia rinnovabile [15]	19
Figura 20. Produzione e riciclo del PLA [16]	20
Figura 21. Riciclo meccanico del PLA [16]	21
Figura 22. Processo di idrolisi nel riciclo chimico del PLA [16]	22
Figura 23. Processo di polimerizzazione nel riciclo chimico del PLA [16]	22
Figura 24. Processo di compostaggio del PLA [16]	23
Figura 25. Confronto tra i processi di riciclo del PLA [16]	24
Figura 26. Consumi di energia: a) riciclo meccanico, b) riciclo chimico [16]	24
Figura 27. Rappresentazione schematica di un sistema [4]	30
Figura 28. Distribuzione percentuale EE della produzione del PLA	34
Figura 29. Confronto tra EE dei principali polimeri tradizionali e PLA	35
Figura 30. Distribuzione percentuale EE del riciclo: a) meccanico, b) chimico	37
Figura 31. Confronto tra EE riciclo meccanico dei polimeri tradizionali e del PLA .	38
Figura 32. Confronto tra EE riciclo meccanico dei polimeri tradizionali e del PLA .	38
Figura 33. EE risparmiata in relazione alla percentuale di PLA sostituita	40
Figura 34. EE risparmiata nei singoli componenti	42

## 1. Stato dell'arte

Il settore automobilistico è un settore in continua evoluzione e ciò comprende anche i materiali utilizzati. È un settore continuamente sotto pressione per diminuire le emissioni di CO<sub>2</sub> e i consumi di carburante riducendo il peso del veicolo ma mantenendo i requisiti di sicurezza.

Un veicolo è composto da migliaia di componenti realizzate con diversi materiali, come acciaio, alluminio, plastica, gomme e vetro. È importante che la scelta del materiale sia corretta in quanto deve sottostare a specifiche richieste del settore, come una maggiore efficienza del carburante, riduzione al minimo del peso e minori emissioni. Una tipica composizione in peso del veicolo è 70% acciaio (pannelli, carrozzeria), 15% ghisa (parti del motore, cambio) ed il resto suddiviso tra alluminio, zinco, rame, plastiche e gomme [2].

Per questi motivi negli ultimi anni l'utilizzo della plastica è aumentato notevolmente perché permette il risparmio sul peso, la resistenza e la versatilità richieste dall'industria senza sacrificarne la qualità.

Come illustrato in Figura 1, l'utilizzo della plastica è passato da un 6% nel 1970 ad un circa 18% nel 2020 [2]; mentre l'uso dei metalli è progressivamente diminuito nel corso degli anni a discapito di plastiche, gomme e altri materiali.

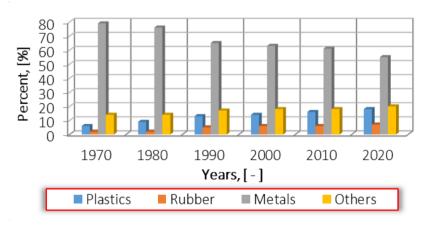


Figura 1. Composizione dei veicoli dal 1970 al 2020 [2]

Come detto in precedenza, i principali materiali impiegati nella produzione di automobili sono al momento acciaio, alluminio, magnesio, rame, plastica e fibra di carbonio. Questi materiali vengono scelti per alcuni fattori che riguardano la resistenza termica, la facilità di fabbricazione e la durabilità.

Un requisito a cui devono sottostare i materiali è rappresentato dalla leggerezza, in quanto un minor peso comporta minor consumo di carburante e di conseguenza minor emissioni; un altro aspetto importante riguarda il costo del materiale, il quale deve

essere competitivo nel mercato. La sicurezza è uno dei requisiti di maggior importanza, vista come capacità di assorbire l'energia d'urto e di protezione dei passeggeri. Un requisito che negli ultimi anni sta acquisendo sempre più rilevanza, spinto dalle politiche di sostenibilità e rispetto dell'ambiente, è il riciclo del componente a fine vita.

Una riduzione del peso è possibile tramite la sostituzione dei materiali ad alto peso specifico con materiali a densità minore senza perdere rigidità, ad esempio sostituire l'acciaio con l'alluminio. I motivi dell'utilizzo dell'alluminio [3] nel veicolo sono dati dalla capacità di assorbire gli urti in una situazione di incidente, da una bassa densità e da una buona resistenza; queste caratteristiche hanno permesso una crescita notevole dell'impegno nelle strutture dei veicoli. Recenti studi [2] hanno dimostrato che è possibile ottenere un risparmio del 50% del peso sostituendo l'acciaio con l'alluminio nella carrozzeria, nel telaio, nelle portiere o nei cofani.

Un altro metallo leggero utilizzato con maggior frequenza nell'industria automobilistica è il magnesio che presenta un peso inferiore del 33% rispetto all'alluminio e del 75% ai componenti in acciaio/ghisa [3], nonostante una maggiore lavorabilità rispetto all'alluminio difetta nella resistenza alla corrosione e all'usura.

In seconda battuta, per ridurre il peso, si può procedere con l'ottimizzazione del design degli elementi portanti e degli attacchi esterni senza perdite di rigidità e funzionalità; infine, si può operare sul processo di produzione ottimizzandolo.

L'ostacolo principale all'uso di materiali più leggeri è senza dubbio di natura economica, in quanto presentano un costo più elevato.

Oltre alla sostituzione di metalli con altri metalli più leggeri, una via percorsa dall'industria automobilistica è stata la sostituzione con materiali in plastica. In alcuni casi le plastiche sostituiscono i materiali ferrosi più pesanti mentre, in altri casi, sono aggiunte per migliorare il comfort del consumatore. La plastica presenta numerosi vantaggi, quali un elevato rapporto resistenza/peso, una buona rigidità e una buona resistenza alla corrosione. Tuttavia, uno degli aspetti più critici riguardante le plastiche è rappresentato dal riciclo.

La riciclabilità della plastica è influenzata dalla natura del polimero, ad esempio il materiale non è riciclabile o il riciclo porterebbe ad un deterioramento delle sue proprietà, o dall'assenza di un sistema di riciclaggio adeguato. Vi sono dunque dei limiti nel riciclo [4], sia tecnologici che economici, che dovranno essere superati tramite innovazione tecnologica e progettuale. Il primo limite riguarda la compatibilità dei polimeri, combinando plastiche incompatibili tra loro otteniamo un materiale riciclato con proprietà inferiori che non può essere riutilizzato per lo scopo iniziale; un esempio sono, per l'appunto, le parti del veicolo ottenute unendo diversi tipi di plastiche, spesso per motivi estetici.

Un ulteriore limite, collegato direttamente al precedente, è l'utilizzo di additivi che vengono associati ai polimeri per migliorarne le proprietà meccaniche, come la

resistenza. Gli additivi ostacolano il processo di riciclaggio perché possono contenere rischi per la salute dovuti alla presenza di metalli pesanti e alogeni; inoltre le fibre, di vetro o naturali, non è possibile separarle, ad esempio un'alta concentrazione di fibre di vetro (>10%) [4], di fibre vegetali, di nanoparticelle, di pigmenti con metalli pesanti o di ritardanti di fiamma non è accettata, in quanto renderebbe impossibile il riciclo.

Il processo di riciclo dev'essere supportato da volumi di materiale adeguati affinché l'investimento nelle operazioni di riciclo sia compensato dai ricavi derivati dalla vendita di plastica riciclata.

Infine, il limite maggiore è la mancanza di un mercato ben sviluppato per i materiali riciclati, infatti il basso costo della plastica rappresenta un limite per lo sviluppo di un'economia circolare, in quanto i costi per l'installazione di un impianto di riciclo non sono bilanciati dai ricavi; di conseguenza le aziende non optano per l'utilizzo di materiale riciclato per la paura di non avere un rifornimento adeguato.

Le soluzioni proposte [4] sono quelle di limitare il più possibile il numero di plastiche diverse all'interno del veicolo, per permettere una facile rilevazione, smantellamento e maggiori volumi; inoltre è consigliabile utilizzare plastiche compatibili tra loro. Anche i rivestimenti, come tessuti e vernici, devono rispettare le regole di compatibilità ed essere separabili dopo la triturazione.

Una possibile soluzione per ottimizzare il processo di smontaggio dei pezzi può essere quella di marcare le varie componenti con le caratteristiche del polimero di cui sono realizzate, indicando le compatibilità e le eventuali presenze di additivi.

Inoltre, il riciclo di materiai sintetici, utilizzati per la parte tessile del veicolo, è complicato, in quanto questi materiali non possono essere riutilizzati, devono essere rimossi manualmente e riciclati chimicamente.

Una soluzione interessante potrebbe essere quella di realizzare dei cicli chiusi di riciclo, in cui il produttore di automobili partecipi direttamente al riciclo dei materiali plastici, in modo di ridurre il costo del materiale riciclato e aumentarne la fornitura.

Per ultimo, è stato proposto un ulteriore scenario che contempla l'uso dei biopolimeri al posto delle plastiche tradizionali. Sulla base delle considerazioni effettuate l'obiettivo della tesi è quello di indagare lo scenario dell'utilizzo dei biopolimeri in sostituzione dei polimeri tradizionali, analizzando dapprima i biopolimeri presenti sul mercato e successivamente concentrando lo studio su un biopolimero in particolare, l'acido polilattico (PLA), valutandone i possibili impieghi nel veicolo.

## 2. Biopolimeri

L'uso delle plastiche a base di petrolio ha permesso un notevole sviluppo economico e grandi vantaggi per la storia dell'umanità. I dati riportano che la produzione annua di plastica nel mondo sia passata da 1,5 milioni di tonnellate negli anni '50 a circa 400 milioni di tonnellate nel 2018 e si stima che nel 2050 la produzione possa raggiungere i 1800 milioni di tonnellate [4].

Questa crescita è dovuta al fatto che si tratta di un materiale a basso costo con un'ottima lavorabilità e può essere utilizzato per moltissimi impieghi dal settore alimentare a quello automobilistico. Tuttavia, a fronte di evidenti vantaggi, vi sono degli aspetti negativi che riguardano lo smaltimento di questi rifiuti, infatti solo il 18% viene riciclato, il restante viene disperso nell'ambiente con ingenti danni [5]. Ogni anno circa 8 milioni di rifiuti vengono riversati negli oceani, dove si scompongono in microplastiche causando problemi alla flora marina e di conseguenza anche all'uomo [5].

A tutto ciò si aggiunge il problema legato all'inquinamento atmosferico e al riscaldamento globale dato dall'emissione di CO<sub>2</sub> durante la produzione di questi materiali.

Questi problemi hanno portato alla ricerca di materiali alternativi come le plastiche a base biologica, dette anche bioplastiche o biopolimeri, a differenza delle tradizionali plastiche a base di petrolio. Queste plastiche hanno il vantaggio di poter ridurre le emissioni di CO<sub>2</sub> ed alcune di esse sono anche biodegradabili permettendo così di ridurre l'inquinamento ambientale potendo garantire un tempo di degradazione molto inferiore a quello delle plastiche tradizionali.

Per poter essere definite bioplastiche, i materiali plastici devono essere a base biologica, biodegradabili o presentare entrambe le caratteristiche, secondo European Bioplastics [6].

Le bioplastiche possono essere divise, vedi Figura 2, in tre grandi gruppi: le bioplastiche di derivazione da risorse rinnovabili biodegradabili, quelle di derivazione da risorse rinnovabili ma non biodegradabili e quelle biodegradabili di derivazione petrolifera.

Il primo gruppo comprende biopolimeri che possono essere prodotti da microrganismi, piante o animali, o sintetizzati chimicamente da materie prime biologiche, come amido, mais e zucchero. Fanno parte di questo gruppo: i biopolimeri sintetici da risorse rinnovabili come il PLA, quelli prodotti da microrganismi come i poliidrossialcanoati (PHA) e i biopolimeri naturali come amido o proteine.

Il secondo gruppo è formato da biopolimeri prodotti da biomassa o risorse rinnovabili ma non biodegradabili. Sono biopolimeri sintetici da risorse rinnovabili, come il biopolietilene (bio-PE), il biopolipropilene (bio-PP), il biopolivinileloruro (bio-PVC) oppure biopolimeri naturali come la gomma naturale e l'ambra.

L'ultimo gruppo racchiude i biopolimeri prodotti da combustibili fossili, petrolio o gas naturale, che sono biodegradabili e compostabili, come il policaprolattone (PCL), il polibutilene succinato (PBS) e il polibutirrato (PBAT).

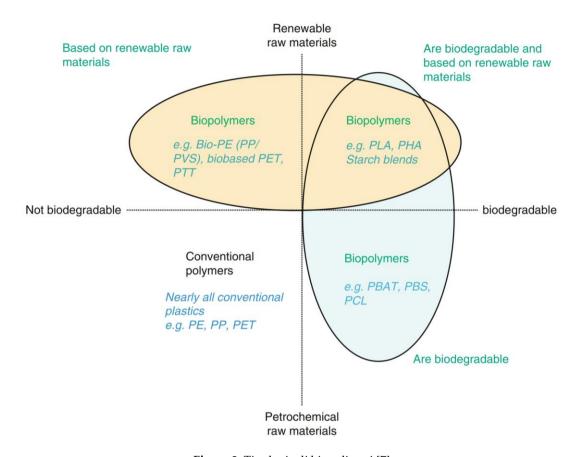


Figura 2. Tipologie di biopolimeri [7]

Più semplicemente si tende a suddividere i biopolimeri in due macrocategorie: biodegradabili e non biodegradabili, oppure in base alla loro origine: a base biologica e a base fossile. Attualmente esistono più biopolimeri non biodegradabili a base biologica rispetto a biopolimeri biodegradabili sempre a base biologica.

Inoltre, nonostante la classificazione, esistono biopolimeri che possono essere ricavati da entrambe le risorse citate, come il PLA, il PBS, il politrimetilentereftalato (PTT). Per esempio, il PLA può essere sintetizzato da combustibili fossili, oltre che dalla classica fermentazione da amido o canna da zucchero.

Un'ulteriore modalità per dividere i biopolimeri può essere rappresentata dal modo in cui rispondono al calore e si avranno biopolimeri termoplastici, termoindurenti o elastomeri.

Sovente i biopolimeri vengono distinti in base alla loro composizione, come miscele, compositi o laminati.

Analizzando la produzione mondiale di bioplastiche, nel 2018 [8], come illustrato in Figura 3 sono stati prodotti 2,61 milioni di tonnellate di bioplastiche, di cui il 69,4% in

Asia, l'11,8% in Europa, il 10,7% in Nord America, il 7,8% in Sud America e il restante 0,3% in Australia/Oceania.

La previsione nel 2023 [8], come illustrato in Figura 4, vede raddoppiare la produzione di bioplastiche, fino a 4,35 milioni di tonnellate, con l'Asia che continua ad esserne il maggior produttore e l'Europa che raddoppia la sua produzione a discapito degli altri continenti.

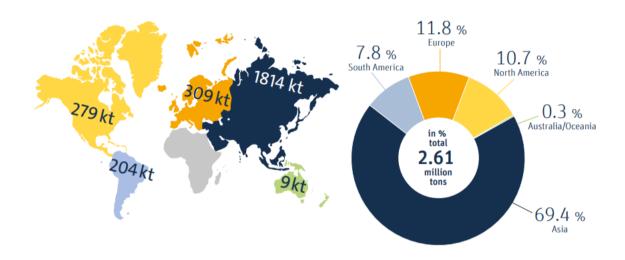


Figura 3. Produzione bioplastiche nel 2018 [8]

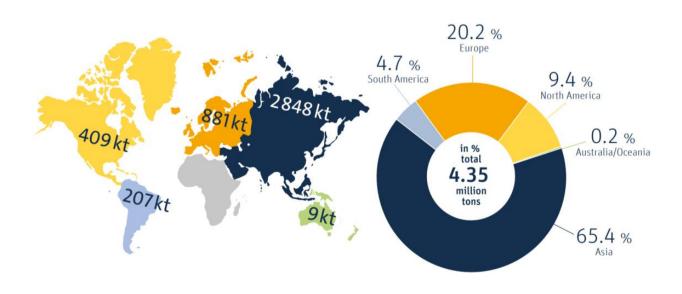


Figura 4. Produzione bioplastiche nel 2023 [8]

In Europa la produzione di bioplastiche nel 2024 [9] raggiungerà circa le 2,4 milioni di tonnellate, come riportato in Figura 5. Dal grafico è possibile notare come la produzione di biopolimeri biodegradabili supera quella dei non biodegradabili e questa differenza si protrae negli anni; inoltre, la produzione di bioplastiche biodegradabili presenta una tendenza di crescita maggiore rispetto a quello delle bioplastiche non biodegradabili, dato dal maggiore interesse verso questa tipologia a discapito dell'altra.

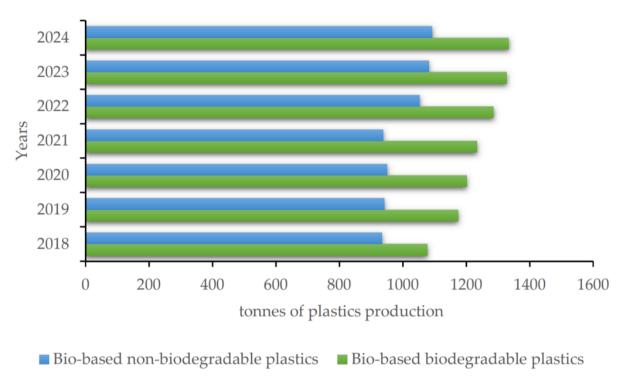


Figura 5. Produzione bioplastiche biodegradabili e non biodegradabili in Europa [9]

Nella Figura 6 le produzioni globali dei singoli biopolimeri sono rapportate tra loro. I biopolimeri non biodegradabili contribuiscono al 45% della produzione totale, mentre i biopolimeri biodegradabili per il 55%.

Attualmente il settore nel quale vi è un maggior uso di bioplastiche è quello del confezionamento, sia rigido (contenitori, lattine, bottiglie) sia leggero (buste, nastri, pellicole), come è illustrato in Figura 7; si tratta dell'unico settore in cui l'uso delle bioplastiche è affermato, raggiungendo all'incirca le 2000 tonnellate di produzione in un anno [8]. Gli altri settori in cui vi è un impiego di biopolimeri sono quello tessile, dei beni di consumo, dell'agricoltura, dell'automobile e del trasporto; in minima parte vengono utilizzati anche nel settore delle costruzioni e in quello elettrico ed elettronico.

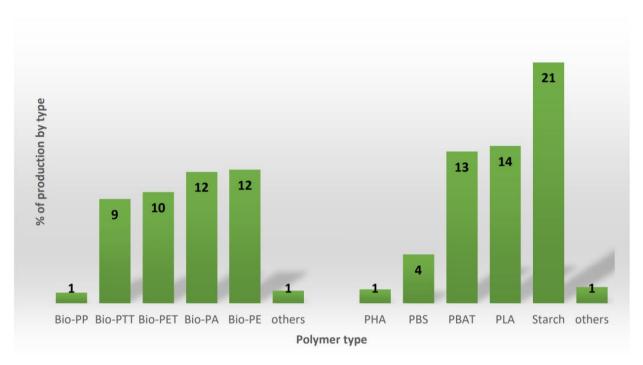


Figura 7. Produzione (%) globale bioplastiche [9]

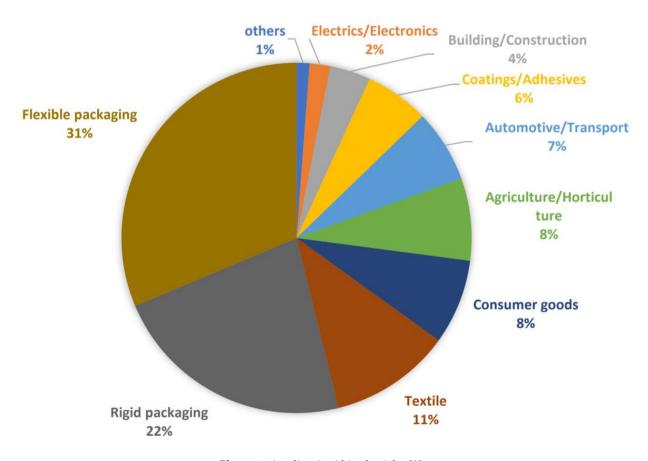


Figura 6. Applicazioni bioplastiche [9]

## 2.1 Biopolimeri nel settore automobilistico

L'utilizzo delle plastiche ha trovato ampio utilizzo nel settore automobilistico riuscendo a soddisfare le richieste relative alla sicurezza e permettendo la sostituzione di materiali pesanti come i metalli con materiali più leggeri, per l'appunto le plastiche, riducendo così il peso complessivo del veicolo, al fine di ridurre il consumo di carburante.

Anche nel settore automobilistico si è alla ricerca di materiali a basso impatto ambientale, che abbattano l'inquinamento atmosferico e siano ricavati da risorse rinnovabili. Questa tendenza sta spingendo le varie case automobilistiche a proporre alternative alle tradizionali plastiche di origine petrolifera.

Grande interesse stanno trovando le bioplastiche, in quanto riescono a soddisfare i principali requisiti del settore automobilistico, per produrre automobili più leggere, più ecologiche e a basso costo.

Non stupisce che il mercato automobilistico stia diventando uno dei maggiori campi di applicazione per l'industria delle bioplastiche.

I principali requisiti a cui deve sottostare un biopolimero per poter essere utilizzato nell'industria automobilistica sono i seguenti:

- i componenti realizzati devono essere competitivi dal punto di vista del costo
- prestazioni, spesso i biopolimeri offrono miglioramenti in termini di prestazioni come l'isolamento acustico
- peso, i materiali a base di biopolimeri possono richiedere un peso maggiore per fronteggiare una minor resistenza
- durabilità
- sicurezza, devono rispettare gli standard di sicurezza
- biodegradabilità
- sostenibilità
- disponibilità, con un mercato in crescita questo valore aumenterà nel tempo
- riciclabilità

Attualmente diverse case automobilistiche, come Toyota, Mazda, Renault, Lexus, stanno investendo sui biopolimeri ed esistono già diversi componenti del veicolo realizzati in bioplastiche [10]. Questi componenti comprendono sia la parte interiore che esteriore del veicolo.

In Figura 8, sono riportate le componenti di un veicolo, in questo caso una Lexus CT200h, prodotte tramite biopolimeri. Alcune di queste parti comprendono le portiere, i rivestimenti del bagagliaio, il portaoggetti e i sedili.

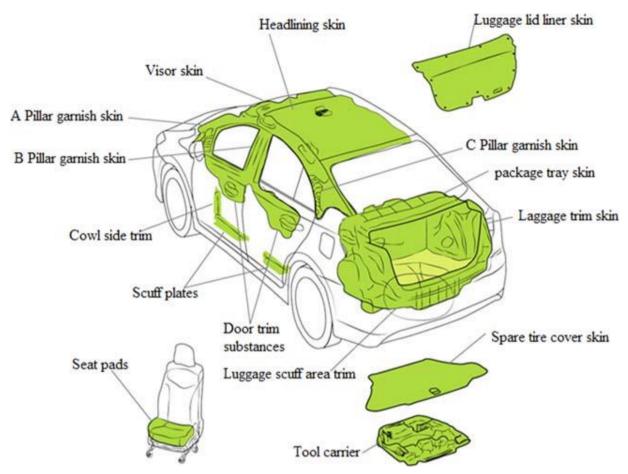


Figura 8. Parti in biopolimeri in una Lexus CT200h [11]

In seguito, sono riportati alcuni esempi, come in Figura 9, in cui è rappresentato un sedile in cui la parte strutturale è formata da polipropilene e la parte del cuscino è composta di poliuretano a base di soia.

Successivamente è raffigurato un tettuccio, Figura 10, in cui lo strato di base è costituito da un materiale composto da fibre: una fibra di bambù, una fibra di cotone e canapa e una fibra polimerica, preferibilmente di PBS. Lo strato superficiale è invece realizzato con una fibra di polietilene tereftalato (PET) e con una fibra di materiale naturale.

In Figura 11, è rappresentato il rivestimento interno di un veicolo, formato da vari strati. Gli strati sono composti da polioli a base di olio, fibre di rinforzo di origine agricola ed un materiale derivato da risorse agricole.

Infine, è rappresentata una pellicola impermeabile per la portiera di un veicolo, Figura 12. La pellicola è posta tra il pannello interno ed il rivestimento della portiera ed è costituita da PBS e da PBAT. La pellicola deve garantire la resistenza alle temperature a cui è sottoposto un veicolo e un'adeguata riduzione del rumore.

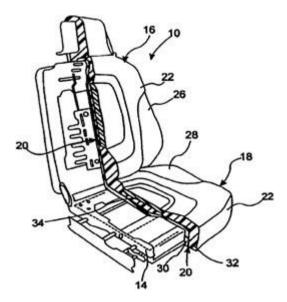
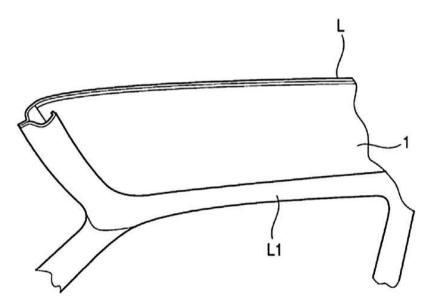


Figura 9. Schema sedile [10]



**Figura 10.** Interno tettuccio veicolo [10]

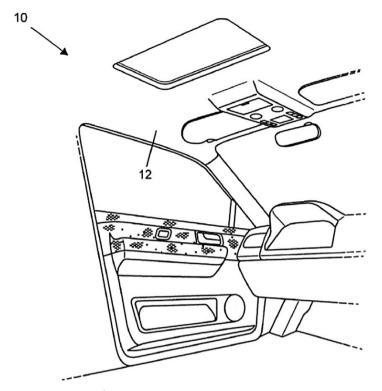


Figura 11. Interno di un veicolo [10]

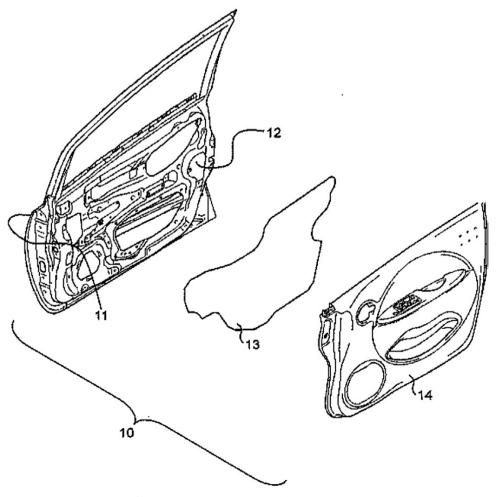


Figura 12. Schema portiera di un veicolo [10]

## 2.2 Acido polilattico

L'acido polilattico, detto PLA, appartiene a quel gruppo di biopolimeri che hanno origine da risorse rinnovabili e sono biodegradabili. È uno dei biopolimeri più commercializzato grazie alla sua buona lavorabilità e alle proprietà meccaniche. Come detto in precedenza, deriva da risorse rinnovabili, come l'amido e lo zucchero, attraverso la fermentazione. Nel 2019 la produzione mondiale ha raggiunto le 190000 tonnellate e i settori in cui è principalmente utilizzato sono quelli del confezionamento per prodotti a breve durata, come imballaggi alimentari e articoli monouso [5].

Se confrontato con gli altri principali biopolimeri, il PLA presenta caratteristiche meccaniche, durabilità e trasparenza migliori. Si decompone solamente sotto determinate condizioni ambientali, come una temperatura intorno ai 58 °C, tipiche del compostaggio industriale.

Dopo aver analizzato la grande famiglia dei biopolimeri, il PLA è stato scelto come oggetto di studio, per le caratteristiche appena enunciate ma anche per il fatto che viene considerato come una delle più valide alternative in commercio alle plastiche a base di petrolio [12]. Inoltre, il PLA ha un costo di produzione tra i più bassi tra i biopolimeri, circa 2 USD/kg, ed è confrontabile con quello dei polimeri tradizionali, come si può vedere nella Tabella 1 e Tabella 2.

Grazie alla buona lavorabilità, il PLA può essere lavorato tramite stampaggio ad iniezione, estrusione e termoformatura ed è una delle poche materie plastiche adatte alla stampa 3D. Questa nuova tecnologia è molto importante per il futuro dell'industria automobilistica perché permette la realizzazione di pezzi anche complessi e pezzi di ricambio su richiesta.

Tabella 1. l	Proprietà	dei	principa	li po	limeri	e I	PLA	١

	PP	PA	PMMA	ABS	PC	PU	PVC	PE	PET	PLA
Modulo di	0,896	2,62-	2,24-	1,1-	2-2,44	1,31-	2,14-	1,07-	2,0-	3,55-
Young (GPa)	-1,55	3,2	2,8	2,9	2-2, <del>44</del>	2,07	4,14	1,09	4,0	3,75
Resistenza alla	27,6-	90-	48,3-	28-	60-	31-	40,7-	22,1-	22-	65-
trazione (Mpa)	41,4	165	79,6	55	72,4	62	65,1	31,7	95	70
Resistenza	26,7-	53,4-	21,4-	53,4	640,8-	900	21,4-	40	13-	19-
all'urto (J/m)	106,8	160,2	26,7	-534	961,2	800	160,2	40	35	26
HDT (°C) a 1,8	67	75	97	100	143	46-	6.1	46	80	50-
Mpa	67	73	97	100	143	96	64	40	00	57
Donaità (a/am2)	0,89-	1,12-	1,16-	1,1-	1,14-	1,12-	1,3-	0,95-	1,3-	1.05
Densità (g/cm3)	0,91	1,14	1,22	1,2	1,21	1,24	1,58	0,96	1,4	1,25
Drogge (LICD/Ice)	1,2-	3,3-	2,6-	2,1-	274	4,1-	0,93-	1 74	1,5	~2
Prezzo (USD/kg)	1,3	3,6	2,8	2,5	3,7-4	5,6	1	1,74	2	~2

Tabella 2. Proprietà principali biopolimeri e PLA

	PLA	PBAT	PCL	PHB	bio PET
Densità (kg/m3)	1250	1230	1110	1180	1300
Modulo di Young (GPa)	3,55- 3,75	0,25	0,21	3,5	0,77
Resistenza alla trazione (Mpa)	65-70	26,3	20,7	40	50,7
Allungamento (%)	3	>500	>500	5	378
Temperatura di fusione (°C)	170	115	58	168	250
Prezzo (USD/kg)	~2	2,4-5,5	6,5	5,58	2,55

Infine, confrontando le proprietà del PLA con quelle dei principali polimeri tradizionali, si nota che il PLA puro ha un'ottima rigidità ma non riesce a soddisfare tutti i requisiti per poter essere utilizzato nel settore automobilistico, a causa della fragilità e della bassa resistenza termica. Devono necessariamente essere attuate delle misure per superare questi limiti, che saranno descritte successivamente.

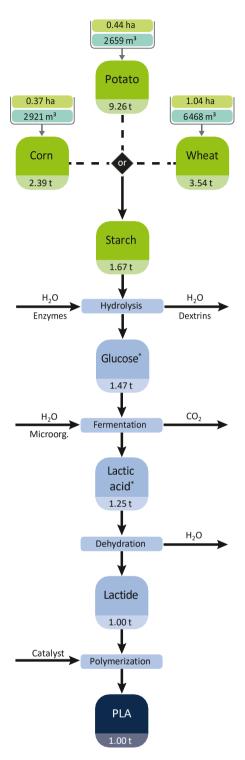
Attualmente il PLA viene già impiegato in alcuni componenti [10] del veicolo sotto forma di fibra, nei rivestimenti interni e nei tappetini, oppure sotto forma di schiuma in componenti interni, come il cruscotto e il bracciolo, e in componenti esterni, quali il paraurti. Vi sono anche altre applicazioni in cui viene miscelato con fibre o altri polimeri per rivestimenti interni o protezioni esterne.

#### 2.2.1 Produzione

Per la produzione di PLA possono essere utilizzati principalmente due processi [8], che differiscono a seconda della sostanza da cui si ricava il biopolimero, lo zucchero o l'amido.

Nella Figura 14 è illustrato il processo di produzione del PLA tramite zucchero, che viene raccolto dalle canne e dalle barbabietole. La fase successiva è la fermentazione, ottenuta con l'aggiunta di microorganismi e conseguente formazione di CO<sub>2</sub>, in cui lo zucchero viene trasformato in acido lattico; in seguito, l'acido lattico subisce un processo di disidratazione che trasforma l'acido in lattide. Infine, attraverso una fase di polimerizzazione con un catalizzatore, si ottiene il PLA.

Il processo di produzione attraverso l'amido, Figura 13, presenta alcune similitudini con quello dello zucchero, come la fermentazione, la disidratazione dell'acido lattico e la polimerizzazione finale. L'amido, ricavato dal mais, dal grano o dalle patate, affronta un processo di idrolisi, attuato con la presenza di enzimi, per dare origine al glucosio. Dopo questa fase, il processo è identico a quello per lo zucchero.



0.18 ha 0.16 ha 2370 m<sup>3</sup> 1215 m<sup>3</sup> Sugar Sugar beet cane 11.31 t 9.19 t Sugar 1.47 t CO<sub>2</sub> Fermentation Microorg. Lactic acid\* 1.25 t  $H_2O$ Dehydration Lactide 1.00 t Catalyst Polymerization PLA 1.00 t

Figura 14. Produzione PLA da zucchero [8]

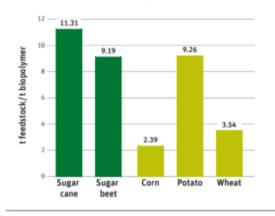
Figura 13. Produzione PLA da amido [8]

Confrontando i due processi di produzione descritti, si possono notare le differenze in termini di requisiti richiesti, per quanto riguarda il feedstock, lo sfruttamento del terreno e l'utilizzo dell'acqua. Dalla Figura 15, si nota che il rapporto tra risorse richieste e prodotto finale per il mais ed il grano risulta conveniente se confrontato con quello dello zucchero, sia di canna che di barbabietola, e delle patate.

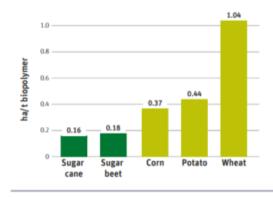
Riguardo allo sfruttamento del terreno, la produzione di amido necessita mediamente di superfici coltivate maggiori, in particolare il grano, rispetto alla produzione di zucchero.

Infine, confrontando la richiesta di acqua, i volumi richiesti sono simili per lo zucchero e l'amido tranne per il grano. Questi dati, riportati in Figura 15, sono importanti sotto il punto di vista della sostenibilità e rispetto dell'ambiente.

#### PLA – Feedstock requirements in t (different feedstocks)



#### PLA – Land use in ha (different feedstocks)



PLA - Water use in m³ (different feedstocks)

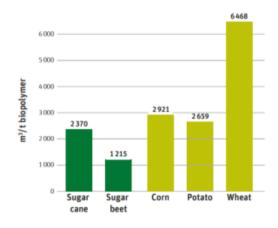


Figura 15. Requisiti produzione PLA [8]

Nello studio proposto si è scelto di analizzare la produzione di PLA derivante da mais, le varie fase del processo sono illustrate nel diagramma sottostante (Figura 16), in cui vengono evidenziati i flussi in entrata e in uscita del processo.

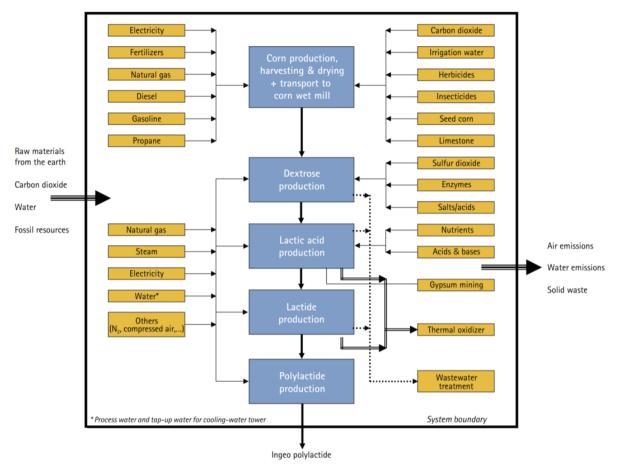


Figura 16. Processo di produzione del PLA da amido di mais [13]

Il processo parte dalla materia prima, il mais, fino al prodotto finale, il PLA, ed è suddiviso in cinque fasi:

- 1. Produzione del mais e trasporto nel luogo di lavorazione
- 2. Lavorazione del mais e conversione del mais in destrosio
- 3. Conversione del destrosio in acido lattico
- 4. Conversione dell'acido lattico in lattide
- 5. Polimerizzazione del lattide in pellet di PLA

La produzione del biopolimero inizia con la raccolta del mais e il successivo trasporto dei chicchi di mais presso l'impianto di lavorazione dove l'amido viene separato dagli altri componenti, come proteine, grassi, fibre ed acqua.

Successivamente l'amido viene completamente idrolizzato tramite enzimi e acidi per produrre destrosio, noto più comunemente come glucosio. Il destrosio può essere utilizzato sotto forma liquida o cristallizzato, nel caso in esame sotto forma liquida.

La soluzione contenente destrosio viene inviata all'impianto di fermentazione dove viene prodotto l'acido lattico. In realtà l'intero processo si suddivide in miniprocessi, come illustrato in Figura 17.

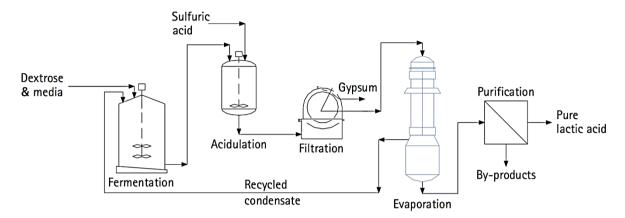


Figura 17. Produzione acido lattico [13]

Dopo la fermentazione in cui viene prodotto acido lattico ancora grezzo, questo viene acidificato con l'aggiunta di acido solforico; l'acidificazione comporta la formazione di gesso che dev'essere rimosso tramite filtrazione. In seguito, l'acido lattico viene concentrato tramite l'evaporazione e purificato per ottenere il prodotto finale pronto per lo step successivo.

La presenza del gesso rappresenta un problema, in quanto è un prodotto di scarto che dev'essere eliminato. Negli anni la ricerca e lo studio hanno permesso l'introduzione di nuove tecnologie che permettono il funzionamento della fermentazione a pH più basso, riducendo così l'utilizzo di acido solforico nel processo con conseguente diminuzione anche del gesso. Nonostante le migliorie, una parte di gesso rimane, ma l'impatto è limitato.

In Figura 18 sono illustrati gli ultimi step per la produzione di PLA. Nella prima fase viene rimossa l'acqua tramite condensazione per produrre un prepolimero a basso peso molecolare; successivamente il prepolimero viene trasformato tramite catalizzatori in lattide e vaporizzato. Nella fase successiva la miscela di lattidi è purificata tramite distillazione.

Infine, nel reattore avviene la polimerizzazione che permette di ottenere un PLA ad elevato peso molecolare; il prodotto finale si presenta come PLA sotto forma di pellet. Eventuali residui di lattide, come mostrato in Figura 18, vengono rimossi e rimessi nel processo.

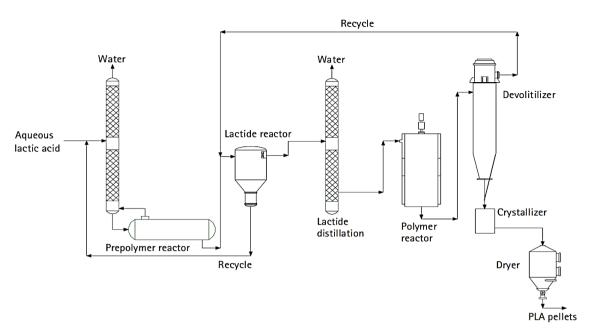


Figura 18. Produzione del lattide e processo di polimerizzazione [13]

Il consumo di energia non rinnovabile nell'intero processo, Figura 19, attualmente è 42,2 MJ/kg<sub>pol</sub>; l'obiettivo nei prossimi anni è quello di abbassare tale valore, grazie allo sviluppo di nuove tecnologie e di nuovi investimenti, fino a 35 MJ/kg<sub>pol</sub>.

Nel confronto, Figura 19, con i polimeri tradizionali derivati da fonti non rinnovabili, risulta evidente il vantaggio dell'uso del PLA. Il consumo di energia risulta inferiore a quello del propilene o del polietilene; questa differenza è interessante dal punto di vista di un'eventuale sostituzione dei polimeri tradizionali con il PLA.

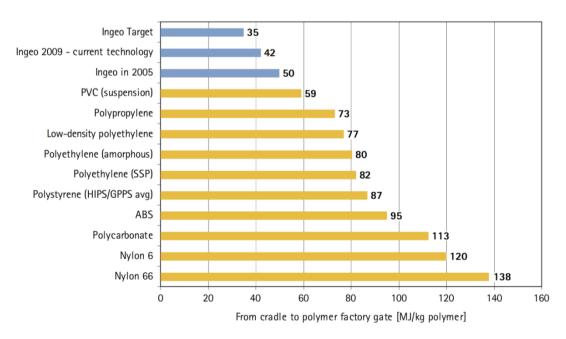


Figura 19. Consumo energia non rinnovabile [13]

#### 2.2.2 Riciclo

In futuro la produzione di PLA aumenterà e di conseguenza anche la quantità di rifiuti. Assume sempre più importanza la tematica del riciclo di questi prodotti, che dovrà andare di pari passo con l'evoluzione delle tecnologie nella produzione del biopolimero.

Come nei polimeri tradizionali, Figura 20, sono presenti due tipologie di riciclo, quello meccanico e quello chimico. In aggiunta a queste due, vi è una terza modalità relativa al fine vita, propria dei biopolimeri biodegradabili, che è il compostaggio.

Il riciclo meccanico rappresenta l'unica tecnologia che viene realmente utilizzata nell'industria, in quanto il riciclo chimico viene studiato a livello di laboratorio senza una reale applicazione su scala industriale.

Si ipotizza un flusso di riferimento di 1 kg di PLA residuo per confrontare tra di loro le varie tipologie.

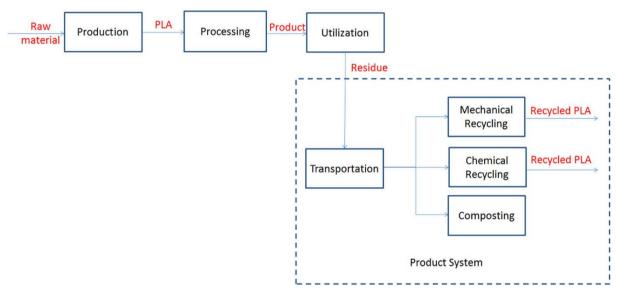


Figura 20. Produzione e riciclo del PLA [15]

#### 2.2.2.1 Riciclo meccanico

Il riciclo meccanico per il PLA segue la base di quello dei polimeri tradizionali.

È suddiviso nei seguenti passaggi: separazione, macinazione, lavaggio, asciugatura, estrusione, raffreddamento, granulazione e setacciatura, come illustrato in Figura 21. Si ipotizza che il PLA riciclato mantenga le stesse proprietà meccaniche di quello all'inizio del processo [15]; quest'ipotesi è confermata da diversi studi [15], non riportati in questa tesi, che hanno evidenziato che l'aggiunta di una "chain extender", con una percentuale dello 0,6% del peso (1 kg), durante la fase di estrusione permette di migliorare le proprietà meccaniche del biopolimero, ottenendo un PLA riciclato avente le stesse proprietà meccaniche di uno appena prodotto.

Alla fine dell'intero processo, si verifica una perdita del 4% in peso del PLA; inoltre, si ipotizza che il biopolimero sia riciclato solo una volta, per semplificare l'analisi.

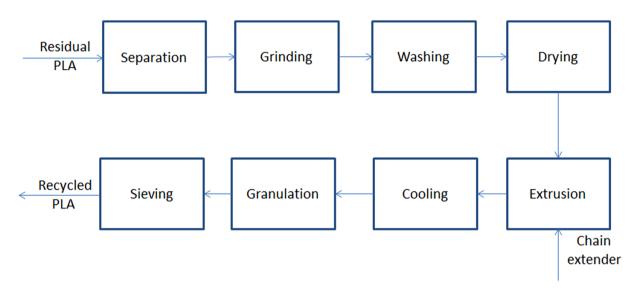


Figura 21. Riciclo meccanico del PLA [15]

#### 2.2.2.2 Riciclo chimico

Il riciclo chimico si divide in due fasi: idrolisi e polimerizzazione.

Il processo di idrolisi consiste all'inizio in: separazione, macinazione e lavaggio del PLA, come descritto in Figura 22.

In seguito al lavaggio, un 40% in peso di PLA viene inviato ad un reattore con acqua distillata e, senza l'uso di catalizzatori, si ottiene, dopo averlo raffreddato, una soluzione di acido lattico che presenta delle impurità.

Queste impurità, principalmente biopolimero non reagito ed etanoato di stagno, vengono eliminate grazie ad una fase di decantazione e di filtraggio. L'etanoato di stagno è solubile in acqua, di conseguenza può essere rimosso tramite un agente precipitante; successivamente la soluzione di acido lattico subisce un processo di evaporizzazione per ottenere acido lattico concentrato.

Dopo questa fase, si passa alla fase di polimerizzazione, illustrata dalla Figura 23, che è divisa in tre fasi: produzione del prepolimero, produzione del lattide e polimerizzazione finale per ottenere il PLA. Nella produzione del lattide viene riutilizzato l'etanoato di stagno, rimosso in precedenza, come catalizzatore.

Anche in questa tipologia di riciclo, non si ricicla il 100% di PLA residuo, ma, ipotizzando 1 kg di biopolimero in entrata, se ne ottengono 0,97 kg.

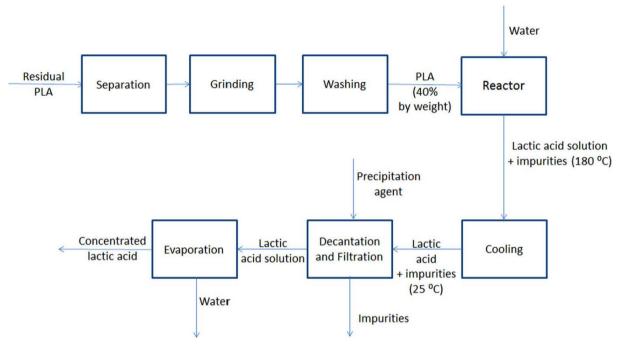


Figura 22. Processo di idrolisi nel riciclo chimico del PLA [15]

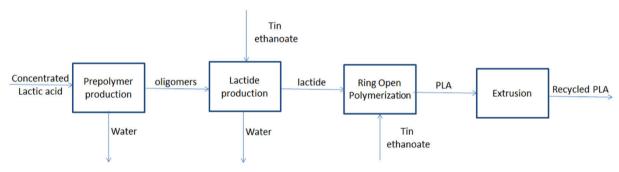


Figura 23. Processo di polimerizzazione nel riciclo chimico del PLA [15]

#### **2.2.2.3 Compost**

È la via più semplice tra quelle descritte, ma è anche quella che non permette un riutilizzo del prodotto.

Come illustrato in Figura 24, il compostaggio prevede la separazione dei residui, la macinazione dei componenti compostabili e la successiva degradazione.

Innanzitutto, servono delle condizioni ambientali adatte [16] affinché il PLA si decomponga in natura, serve una temperatura intorno ai 50-60 °C, un'umidità adatta e la presenza di microbi specifici. Il tempo è di circa 90 giorni, nel quale il biopolimero si trasforma completamente in CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>0.

La biodegradabilità nel suolo e nell'acqua è ben diversa da quella desiderata, per esempio dopo un anno in ambiente marino il PLA si biodegrada solamente di circa 8%, nel suolo il tasso di perdita di peso è ancora inferiore [16].

Sarà fondamentale in futuro preparare dei compositi di PLA che possano aumentare la sua biodegradabilità.

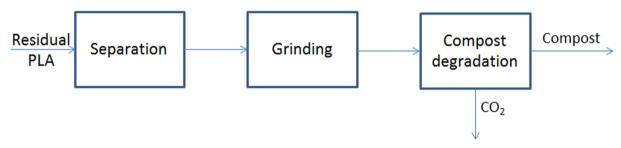


Figura 24. Processo di compostaggio del PLA [15]

#### 2.2.2.4 Confronto tra ricicli

In entrambe le modalità di riciclo non tutto il PLA residuo viene riciclato, sarà quindi necessario aggiungere la quantità mancante, 0,04 kg per il riciclo meccanico e 0,03 kg per quello chimico di materiale nuovo, Figura 25.

Dal punto di vista dell'impatto ambientale, il riciclo meccanico registra il minor impatto, in quanto si utilizza meno energia. Riguardo l'energia, sicuramente il riciclo chimico è quello più energivoro, perché presenta un sistema più complesso con numerosi sottoprocessi.

Il consumo energetico per il riciclo meccanico equivale a 2649 kJ [15], riferita sempre al riciclo di 1 kg di PLA, mentre il riciclo chimico, come detto in precedenza, presenta un valore superiore, corrispondente a 11211 kJ [15].

Il processo di estrusione rappresenta l'87% del consumo elettrico del riciclo meccanico, per quello chimico la fase che richiede il maggior contribuito di elettricità è quella della polimerizzazione con il 50%, segue l'idrolisi con il 44%, come illustrato in Figura 26.

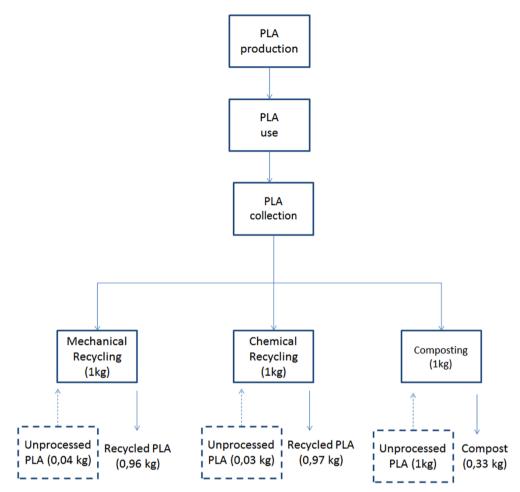


Figura 25. Confronto tra i processi di riciclo del PLA [15]

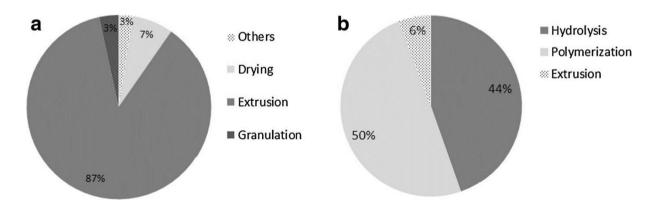


Figura 26. Consumi di energia: a) riciclo meccanico, b) riciclo chimico [15]

#### 2.2.3. Blend

Come detto in precedenza, il PLA presenta delle ottime possibilità di rimpiazzare i principali polimeri tradizionali nelle loro applicazioni. Con il passare degli anni, la produzione di PLA sta aumentando e con essa migliorano le tecnologie impiegate, di conseguenza diminuisce il costo di produzione. Nonostante gli aspetti positivi, esistono tuttora delle criticità, che ne limitano le applicazioni, legate ad alcune proprietà, quali bassa duttilità, bassa stabilità termica e fragilità; risulta necessario ricorrere a delle soluzioni per poter aumentare, in particolare, la resistenza termica e meccanica del biopolimero.

La soluzione proposta attualmente sul mercato è quella di miscelare il PLA con altri polimeri o fibre.

La miscelazione del PLA con polimeri tradizionali è favorevole in quanto permette di avere dei prodotti più sostenibili rispetto a prodotti composti interamente da polimeri a base di petrolio, perché nella matrice la parte sintetica viene sostituita da biopolimeri da fonti rinnovabili; inoltre, permette di superare i limiti derivanti dall'uso del biopolimero puro.

Le miscele PLA/PS (polistirene) sono interessanti dal punto di vista economico in quanto hanno un costo competitivo e proprietà intermedie tra quelle del PLA e del PS; inoltre, la degradabilità del PS viene aumentata dalla presenza del biopolimero. Recenti studi [17] ne hanno investigato la riciclabilità, tramite un riciclo meccanico; si nota che, all'aumentare dei processi di riciclo, la viscosità del materiale diminuisce mentre il modulo di tensione non subisce importanti variazioni. Dopo numerosi cicli di riciclo le probabilità di rottura aumentano, infatti i dati riportano che dopo quattro cicli il modulo elastico diminuisce del 26%, la resistenza alla rottura del 79% e la deformazione alla rottura del 73% [17].

Ulteriori tipologie di miscele sono quelle PLA/PC (policarbonato) e PLA/PE (polietilene); entrambe presentano delle conseguenze da ricicli multipli, ma se nella miscela PLA/PE la deformazione aumenta proporzionalmente al numero di estrusioni, nella miscela PLA/PC avviene l'opposto. Inoltre, nel caso della miscela PLA/PE il degrado termomeccanico può portare alla scissione della catena polimerica e ad una diminuzione della deformazione a rottura; tuttavia, potrebbe succedere che più fasi di riciclo possano migliorare l'omogeneità della fase dispersa, portando così ad una minore tensione interfacciale e ad un aumento dell'allungamento a rottura. Al contrario per la miscela PLA/PC, più fasi di riciclo e la conseguente rottura della catena polimerica comportano una diminuzione dell'allungamento a rottura.

Alcune considerazioni sono state effettuate anche per il riciclo chimico di queste miscele. Analizzando una miscela PLA/PET si nota che i due polimeri, aventi peso specifico simile, non possono essere facilmente separati con le abituali tecniche del riciclo meccanico; di conseguenza, per poter separare efficacemente il PLA dal PET, dovrebbe essere utilizzata una tecnologia ad infrarossi ad alti costi, aumentando così

il costo dell'operazioni di riciclaggio. In questo caso, metodi alternativi come il riciclo chimico potrebbe rappresentare una valida soluzione.

Una soluzione alternativa per separare i due polimeri è quella basata sulla depolimerizzazione del PLA in liquido e il recupero del PET solido tramite filtraggio; questa tecnica risulta essere molto promettente per il riciclo chimico sia del PLA che delle sue miscele.

In conclusione, è possibile affermare che per le miscele formate da un polimero tradizionale ed il PLA la via più logica ed economica è quella del riciclo meccanico.

In futuro sarà necessario sviluppare delle tecnologie specifiche per il riciclo di queste miscele per superare le limitazioni, come l'introduzione di bioplastiche nel processo di riciclo dei polimeri tradizionali che ne compromette l'efficienza degli impianti. Risolvendo i problemi di compatibilità tra polimeri tradizionali e biodegradabili e di degradazione termica delle bioplastiche durante il trattamento, si amplierebbe l'uso di queste tecnologie su scala industriale. In alcuni casi, anche l'applicazione di specifici processi di riciclo chimico potrebbe essere utile per selezionare i rifiuti di plastica e per recuperare sostanze chimiche preziose.

In alternativa alle miscele con polimeri tradizionali, sono presenti delle miscele di PLA con fibre, queste fibre utilizzate per rinforzare il PLA possono essere di origine naturale o sintetica. Le fibre naturali rispetto a quelle sintetiche hanno un basso impatto ambientale, ma mostrano una bassa resistenza.

Tra le fibre sintetiche utilizzate ci sono le fibre di vetro, le fibre di carbonio e i nanotubi di carbonio; queste fibre sono più robuste rispetto alle precedenti e producono effetti positivi se legate al PLA. La tipologia di fibra sintetica più utilizzata è quella di vetro, grazie ad ottime proprietà meccaniche e basso costo; le fibre di carbonio e i nanotubi sono potenzialmente degli ottimi materiali ma tuttora vi sono difficoltà nel disperderli nella matrice polimerica, che ne limitano l'impiego a livello industriale.

È stato osservato [18] che sia la resistenza alla trazione che il modulo a trazione aumentino proporzionalmente all'aggiunta di fibre di vetro. Inoltre, la presenza di fibre, comporta un aumento anche della resistenza e della rigidità; diversamente dall'allungamento a rottura che diminuisce gradualmente, dovuto alla rigidità delle fibre che diminuiscono la duttilità del PLA e limitano la deformazione del biopolimero prima della rottura.

I dati [18] dimostrano che le fibre di vetro in una percentuale del 20% sul peso della miscela, garantiscono un aumento della resistenza e della rigidità di quasi 2 volte e più di 3 volte per la resistenza agli urti; inoltre, le fibre contribuiscono ad aumentare la resistenza termica del PLA e l'HDT (heat deflection temperature).

Nonostante gli aspetti positivi, una delle più grandi limitazioni è rappresentata dal riciclo, infatti un'alta concentrazione di fibre (>10%), sia sintetiche che naturali, non è ammessa nel processo di riciclo e ciò rende la miscela di PLA e fibre non riciclabile; il composto può essere riciclato solamente se contiene una piccola percentuale di fibre (<5%) [4].

## 3. Metodologia

## 3.1 Analisi exergetica

Per poter confrontare i polimeri tradizionali con il PLA, sono state effettuate dell'analisi di tipo exergetico.

L'exergia è un parametro che permette il confronto tra forme differenti di energia [19]; l'exergia combina insieme il primo e il secondo principio della termodinamica, fornendo una valutazione delle qualità delle diverse forme di energia.

L'exergia associata ad una determinate forma di energia è il lavoro massimo ottenibile [19] da una macchina ideale, ossia tutte le trasformazioni all'interno e con l'ambiente esterno sono reversibili, che interagisce solamente con la biosfera e realizzando trasformazioni che portano la macchina allo stato di equilibrio termodinamico con quest'ultima.

Se le trasformazioni non fossero reversibili, allora il lavoro ottenuto non sarebbe quello massimo ma inferiore.

Il lavoro massimo è descritto dall'Equazione (1).

$$L = Q_1 \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right) \tag{1}$$

Questa equazione rappresenta il lavoro massimo ottenibile da una quantità di calore  $Q_1$  nelle condizioni ideali, descritte sopra.  $T_1$  rappresenta la temperatura del termostato che cede la quantità di calore  $Q_1$ , mentre  $T_0$  è la temperatura dell'ambiente esterno, ossia la biosfera.

Il primo principio della termodinamica per sistemi aperti è descritto dall'Equazione (2).

$$\sum_{j=1}^{N} \Phi_{j} - W_{t} - W_{0} = \left(\frac{\partial (U + E_{c} + E_{p})}{\partial t}\right)_{VC} + \sum_{k=1}^{NC} G_{k} (h + e_{c} + e_{p})_{k}$$
 (2)

Dove  $\Phi_j$  corrisponde al flusso termico scambiato con la j-esima sorgente o pozzo alla temperatura  $T_j$ ; N è il numero di sorgenti o pozzi termici;  $W_t$  è la potenza tecnica;  $W_0$  è la potenza di dilatazione, legata alla variazione del volume del dispositivo; U è l'energia interna del volume di controllo (VC);  $E_c$  è l'energia cinetica del volume di controllo;  $G_k$  è la portata uscente o entrante dal k-esimo condotto che collega il volume di controllo con l'esterno; NC è il numero di aperture della superficie di controllo attraverso le quali sono scambiati

flussi di massa;  $h_k$ ,  $e_{ck}$ ,  $e_{pk}$  corrispondono rispettivamente all'entalpia specifica, l'energia cinetica specifica e l'energia potenziale specifica del k-esimo flusso di massa.

L'equazione (3) descrive il secondo principio della termodinamica per un sistema aperto.

$$\sum_{j=1}^{N} \frac{\Phi_j}{T_j} + \Sigma_i = \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{VC} + \sum_{k=1}^{NC} G_k \, s_k \tag{3}$$

Dove S indica l'entropia del volume di controllo;  $s_k$  è l'entropia specifica del k-esimo flusso di massa;  $\Sigma_i$  è il tasso di entropia generata nella trasformazione.

La generazione di entropia descritta dal secondo principio indica che una parte del lavoro si trasforma in energia interna; dato che l'exergia è la capacità di un sistema di produrre lavoro, si può affermare che l'exergia non è conservativa, tranne per processi ideali e reversibili. Di conseguenza, l'irreversibilità porta ad un'inefficienza del processo.

Combinando linearmente il primo e il secondo principio si ottiene l'equazione dell'energia utilizzabile, Equazione (4), ossia una equazione di bilancio dell'exergia.

$$\sum_{j=1}^{N} \Phi_{j} \left( 1 - \frac{T_{0}}{T_{j}} \right) - W_{t}$$

$$= \left( \frac{\partial \left( U + E_{c} + E_{p} + p_{0}V - T_{0}S \right)}{\partial t} \right)_{VC} + \sum_{k=1}^{NC} G_{k} \left( h + e_{c} + e_{p} - T_{0}S \right)_{k}$$

$$+ T_{0} \Sigma_{i}$$

$$(4)$$

Quest'equazione evidenzia il comportamento exergetico di quel sistema, ossia tutti gli scambi che il sistema va ad effettuare. Per ogni flusso di massa si deve valutare lo scostamento dalle condizioni in cui si trova il flusso e le condizioni dell'ambiente circostante, in termini di entalpia ed entropia, ottenendo due componenti dell'exergia, quella fisica e quella chimica.

L'exergia fisica viene definita come il lavoro necessario per portare un flusso del suo stato iniziale (T, p) allo stato di equilibrio con l'ambiente  $(T_0, p_0)$ . Si calcola tramite l'Equazione (5).

$$b = h - h_0 - T_0(s - s_0) = c_p \left( T - T_0 - T_0 \ln \frac{T}{T_0} \right) + T_0 R^* \ln \frac{p}{p_0}$$
 (5)

Dove h e  $h_0$  rappresentano rispettivamente l'entalpia specifica del sistema e dell'ambiente; s e  $s_0$  sono l'entropia del sistema e dell'ambiente;  $c_p$  è il calore specifico della sostanza e  $R^*$  è la costante universale dei gas specifica.

Per l'exergia chimica è importante definire il concetto di energia libera di Gibbs illustrato dall'Equazione (6).

$$G = H - TS \tag{6}$$

Questa grandezza è associata a trasformazioni che avvengono a pressione e temperatura costante ed il suo valore è calcolato in condizioni standard; dato che in una trasformazione isoterma e isobara, in assenza di passaggi di stato, le condizioni fisiche del sistema non cambiano, l'energia coinvolta corrisponde ad una variazione della composizione chimica.

Per una reazione chimica, la variazione di energia libera di Gibbs in condizioni standard è pari alla differenza tra la sommatoria dell'energia libera dei prodotti e quella dei reagenti.

Nel caso di combustibili, il calcolo dell'exergia chimica è più complesso, in quanto frequentemente i combustibili presentano delle composizioni chimiche articolate e non possono essere ricondotti a semplici sostanze.

Per questo motivo si assume che l'exergia chimica del combustibile sia quella prevalente e che i prodotti e i reagenti abbiano exergia nulla.

Per i combustibili industriali l'exergia chimica  $b_{ch}$  si può calcolare utilizzando il coefficiente di Szargut ( $\varphi$ ) [20], specifico per ogni combustibile, attraverso l'Equazione (7).

$$b_{ch} = \varphi \cdot LHV \tag{7}$$

Dove LHV è il potere calorifero inferiore del combustibile considerato. Per alcuni combustibili il coefficiente  $\varphi$  è noto, come riportato in Tabella 3.

**Tabella 3.** Coefficienti di Szargut per i principali combustibili [5]

Combustibile	φ
Carbone	1,05
Differenti tipi di carbone	1,06-1,10
Torba	1,16
Legno	1,15-1,30
Differenti oli combustibili e petrolio	1,04-1,08
Gas naturale	1,04±0,5%
Gas di città	1,00±1%
Gas d'altoforno	0,98±1%

Idrogeno	0,985
Monossido di carbonio	0,973
Zolfo	2,017

Per i combustibili organici, il coefficiente di Szargut viene calcolato secondo l'Equazione (8).

$$\varphi = 1,0437 + 0,1882 \frac{h}{c} + 0,0610 \frac{o}{c} + 0,0404 \frac{n}{c}$$
 (8)

Nella quale c,o,h e n sono le frazioni massiche di carbonio, ossigeno, idrogeno e azoto, rispettivamente.

Qualora la frazione massica o/c fosse compresa tra 0,667 e 2,67, come nel caso del PLA, si deve utilizzare l'Equazione (9).

$$\varphi = \frac{1,0438 + 0,1882 \frac{h}{c} - 0,2509 \left(1 + 0,7256 \frac{h}{c}\right) + 0,0383 \frac{n}{c}}{1 - 0,3035 \frac{o}{c}}$$
(9)

L'analisi exergetica permette di ottenere informazioni relative al comportamento di un sistema e di conseguenza consente il confronto tra le prestazioni di un impianto energetico rispetto ad un altro, il confronto tra le diverse risorse impiegate, la scelta della soluzione migliore per l'utilizzo di una risorsa energetica, la valutazione delle prestazioni delle diverse componenti di un impianto e l'individuazione delle perdite nel processo che causano una diminuzione dell'efficienza.

Per l'analisi di un sistema è necessario stabilire una rappresentazione produttiva del sistema, combinando tra loro i flussi entranti e quelli uscenti, in modo da definire i prodotti, le risorse e i reflui, come illustrato in Figura 27.

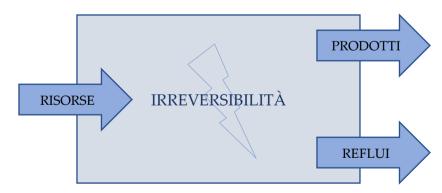


Figura 27. Rappresentazione schematica di un sistema [19]

I prodotti rappresentano l'effetto utile del processo e sono costituiti dai flussi in uscita dal volume di controllo. Qualora il sistema preveda di incrementare l'exergia di flussi in entrata, il prodotto è definito come la differenza tra i flussi in uscita e quelli in entrata.

Le risorse sono i flussi di exergia utilizzati per compiere il processo e rappresentano flussi di entrata nel sistema; anche in questo caso se il sistema non utilizza tutta l'exergia disponibile nei flussi di entrata, i flussi in uscita sono compresi nella valutazione delle risorse, vista come differenza tra flussi in ingresso e flussi in uscita. I reflui sono flussi in uscita dal sistema, che vengono dispersi nell'ambiente senza venir utilizzati.

### 3.2 Embodied exergy

Nello studio proposto l'analisi exergetica è stata utilizzata per la valutazione delle risorse impiegate nel processo di produzione ed in quello di riciclo. Per lo studio è stato introdotto il concetto di 'Embodied Exergy'(EE) o exergia investita, ossia la somma dell'exergia di un sistema più l'exergia impiegata per la produzione e la fornitura delle risorse [21]. In alternativa, l'EE è stata definita come la quantità totale di energia, comprendente l'energia fossile, rinnovabile e nucleare, che viene utilizzata per estrarre, elaborare e produrre un prodotto e trasportarlo al luogo di utilizzo, sottraendo la parte associata alle perdite.

Essendo un'exergia, l'EE comprende l'exergia fisica o chimica presente all'interno del materiale e l'exergia investita per il processo, inclusa anche la parte di raccolta delle risorse, come il trasporto.

Esistono diversi tipi di approccio per effettuare questa tipologia di analisi. Nello studio proposto si è scelto di effettuare un'analisi basata sul processo, ossia l'intera filiera di quel determinato prodotto, nel caso in studio il PLA, definendo un volume di controllo. Il volume di controllo selezionato racchiude l'intera filiera del PLA, dalla coltivazione della materia prima fino al prodotto finale, il PLA stesso. Nell'analisi non è stato considerato il contributo legato al trasporto nelle varie fasi, in quanto i dati erano di difficile reperibilità e per un confronto con le EE dei polimeri tradizionali, anch'esse calcolate senza il contributo del trasporto.

Tale analisi considera tutti i flussi uscenti ed entranti nelle varie fasi del processo.

In alternativa, si può adottare un procedimento a ritroso; individuato il prodotto finale da analizzare, si ripercorre la filiera analizzando gli input energetici o i materiali impiegati fino all'inizio del processo. In questa metodologia viene calcolato un 'Replacement cost' [21], ovvero il costo nascosto legato al bonus di avere materiale fossile all'interno del polimero al posto di essere disperso nella crosta terrestre. Quest'approccio è stato adottato per la valutazione dell'EE dei polimeri tradizionali [21].

### 3.3 Applicazioni calcolo embodied exergy

Nello studio proposto sono state calcolate le EE dei flussi entranti per la produzione e il riciclo del PLA.

Per i combustibili, l'EE è stata calcolata dall'Equazione 7, ricavando i coefficienti di Szargut dalla Tabella 3.

Per i materiali, l'EE partendo dall'exergia, fisica o chimica, dei singoli materiali e moltiplicandola per i chilogrammi di quella sostanza impiegati nella produzione o riciclo di 1 kg di PLA.

L'EE dell'acqua è stata ricavata dall'exergia chimica ( $b_{H20\_ch} = 50 \text{ kJ/kg}$ ) moltiplicata per la quantità d'acqua necessaria nel processo.

Infine, per il calcolo dell'exergia di feedstock del PLA, è stata utilizzata l'Equazione 9 per composti organici per ottenere il coefficiente di Szargut ed in seguito l'Equazione 7.

#### 3.4 Scenari di sostituzione

In seguito alla valutazione dell'EE del PLA, è stata analizzata la possibile sostituzione del biopolimero ai polimeri tradizionali in un veicolo.

Prima di procedere alla sostituzione, sono state effettuate delle premesse. Il PLA è stato sostituito solamente con polimeri con proprietà fisiche e meccaniche simili, in quanto si è tentato di effettuare una sostituzione qualitativamente e quantitativamente più realistica possibile. Inoltre, nelle sostituzioni non sono stati presi in considerazione eventuali additivi legati ai polimeri, ma si è sostituito il polimero puro.

Il primo scenario studiato è stato quello di una sostituzione su larga scala effettuata valutando le quantità di polimeri tradizionali presenti in un veicolo e selezionando un polimero alla volta.

La sostituzione è stata proposta a fasi; nella prima fase si è deciso di sostituire interamente, in termini di peso, il polimero selezionato con il PLA. Successivamente la sostituzione è stata parziale, dapprima un 75% in peso e poi un 50% in peso di PLA. Nel secondo scenario la sostituzione ha riguardato delle parti specifiche del veicolo,

nel nostro caso sono stati presi in considerazione il tettuccio, il paraurti, i sedili, il cruscotto e il rivestimento del fondo del veicolo.

La composizione polimerica dei singoli componenti è stata presa da [8]; inoltre la sostituzione non è stata frazionata, come nello scenario precedente, ma ha riguardato la totalità del peso del polimero.

In questo scenario la sostituzione è stata suddivisa in due fasi. In una prima fase è stato sostituito con il PLA solamente il polimero presente in maggior quantità nel componente; in una seconda fase sono stati sostituiti anche gli altri polimeri costituenti il componente in studio.

## 4. Risultati

# 4.1 Embodied exergy produzione

Tabella 4. Flussi exergetici e materiali nella produzione del PLA

Combustibili			
_	φ [-]	LHV [MJ/kgpla]	Consumo di exergia [MJex/kgpl.A]
Petrolio	1,06	1,883	2,00
Gas	1,04	9,410	9,79
Carbone	1,08	7,850	8,48
Carbone metallurgico	1,08	7,850	8,48
Lignite	1,05	0,571	0,60

Materiali					
	Peso [mg]	b <sub>ch</sub> [kJ/mol]	PM [g/mol]	b <sub>ch</sub> [MJ/kg]	Consumo di exergia [MJex/kgpla]
Argilla	28593	12,72	258,16	0,049	1,4E-03
Barite	73	28,53	233,39	0,122	8,9E-06
Bauxite	7	1,06	78,00	0,014	9,5E-08
Bentonite	6	17,80	366,77	0,049	2,9E-07
Calcare	35108	18,53	100,09	0,185	6,5E-03
Cloruro di potassio	14802	19,24	74,55	0,258	3,8E-03
Cloruro di sodio	81716	14,31	58,44	0,245	2,0E-02
Dolomite	6	28,19	184,40	0,153	9,2E-07
Ferro	451	376,99	55,85	6,750	3,0E-03
Fosfato	7454	382,94	141,94	2,698	2,0E-02
Gesso	101703	18,01	100,09	0,180	1,8E-02
Ghiaia	4	0,82	60,08	0,014	5,5E-08
Olivina	2	93,57	153,31	0,610	1,2E-06
Piombo	3	232,41	207,20	1,122	3,4E-06
Sabbia	10289	0,82	60,08	0,014	1,4E-04
Zolfo	40794	607,05	32,07	18,929	7,7E-01

Acqua	Peso	$b_{ch}$	Consumo di exergia
	[kg]	[kJ/kg]	[MJex/kgPla]
	48,79	50	2,44

Feedstock	φ	LHV	Consumo di exergia
	[-]	[MJ/kgpla]	[MJex/kgPLA]
	1,09	17,9	19,48

Tabella 5. Composizione EE produzione del PLA

	Embodied exergy [MJex/kgpla]						
PLA	Combustibile	Materiale	Acqua	Feedstock			
	29,34	0,85	2,44	19,48			

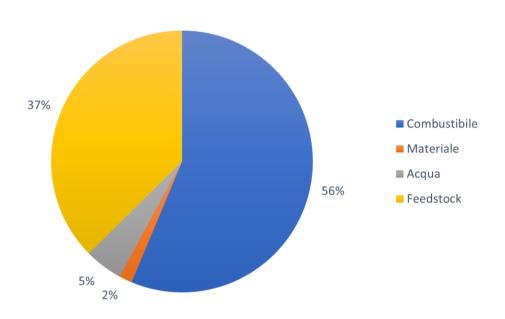


Figura 28. Distribuzione percentuale EE della produzione del PLA

In Tabella 4, sono riportati i contributi exergetici dei combustibili e dei materiali impiegati nella produzione del PLA. I dati dei flussi in entrata sono ricavati da [13] e sono rapportati alla produzione di 1 kg di PLA, come anche i valori del potere calorifero inferiore per i combustibili tratti da [14].

La Figura 28 mostra i contributi percentuali all'EE per la produzione del PLA; il contributo maggiore è dato dai combustibili, in particolare, analizzando i singoli contributi, dal gas e dal carbone, come si vede in Tabella 4. Il secondo maggior contributo è rappresentato dall'exergia di feedstock, ossia l'exergia immagazzinata nel

prodotto e riutilizzabile in futuro; minori contributi da parte dei materiali e dell'acqua impiegati.

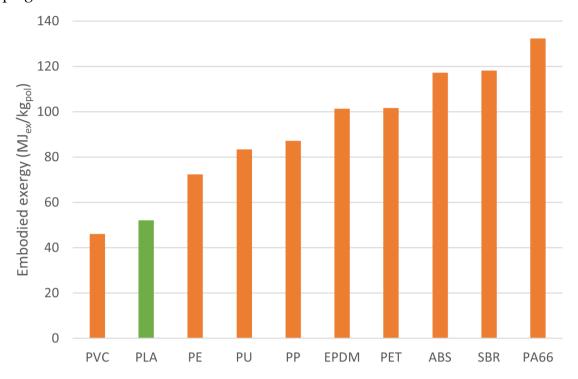


Figura 29. Confronto tra EE dei principali polimeri tradizionali e PLA

In Figura 29, sono riportate le EE dei principali polimeri tradizionali impiegati nel settore automobilistico e del PLA. Il PLA presenta un valore inferiore alla maggior parte dei polimeri tradizionali, se si prende in considerazione il PET il valore risulta dimezzato, tale differenza cresce se si considera l'acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS) e la poliammide 66 (PA66).

Queste valutazioni risultano interessanti dal punto di vista della sostituzione del PLA ai polimeri derivati da risorse non rinnovabili, che è stata affrontata successivamente, in quanto permetterebbe un risparmio in termini di exergia.

# 4.2 Embodied exergy riciclo

Tabella 6. Processi di riciclo del PLA

	Materiali	Peso [g]	b <sub>ch</sub> [MJ/kg]	Consumo di exergia [MJex/kgpla]
	Calce	1,7	1,740	0,003
	Solfato di alluminio	2,05	1,007	0,002
Riciclo	Acqua	Peso	bch	Consumo di exergia
meccanico		[kg]	[MJ/kg]	[MJex/kgPLA]
		0,169	50	0,008
	Elettricità	Consumo di exergia		
		[MJex/kgPLA]	=	
		2,65		
	Materiali	Peso	$\mathbf{b}_{\mathrm{ch}}$	Consumo di exergia
		[g]	[MJ/kg]	[MJex/kgpla]
	Calce	1,7	1,740	0,003
	Solfato di alluminio	1502	1,007	1,512
Riciclo	Acqua	Peso	b <sub>ch</sub>	Consumo di exergia
chimico		[kg]	[MJ/kg]	[MJex/kgpla]
		0,049	50	0,002
	Elettricità	Consumo di exergia		
	Elettricità	Consumo di exergia [MJex/kgpla]	-	

Tabella 7. Composizione EE ricicli del PLA

	Embodied exergy [MJex/kgPLA]							
	Elettricità							
Riciclo meccanico	2,649	0,005	0,008					
Riciclo chimico	11,211	1,515	0,002					

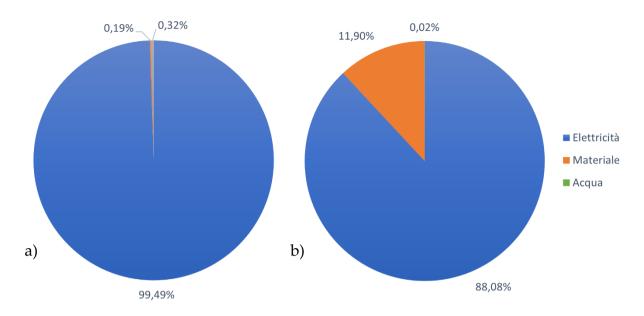


Figura 30. Distribuzione percentuale EE del riciclo: a) meccanico, b) chimico

Nella Tabella 6, sono illustrate le exergie dei processi di riciclo, sia quello meccanico che quello chimico. Il compostaggio non è stato preso in considerazione in quanto rappresenta un'alternativa diversa rispetto ai processi di riciclo e non sarebbe stato opportunamente confrontabile. Come per il processo di produzione, i dati sono stati estrapolati da [15].

Come per il caso precedente, i dati fanno riferimento al processo di riciclo di 1 kg di PLA, come descritto nei capitoli prima.

Confrontando le due tipologie di riciclo, Tabella 7 e Figura 30, si evidenzia un contributo maggiore, in entrambi i casi, legato alla componente dell'elettricità; nel caso del riciclo chimico la componente dell'elettricità è circa cinque volte superiore rispetto al valore del riciclo meccanico. Come conclusione, si può affermare che il riciclo chimico richiede un'EE maggiore del riciclo meccanico, dovuta ad una maggior complessità del processo con conseguente maggior richiesta di energia, come spiegato nei precedenti capitoli.

In Figura 31 e Figura 32, sono state rapportate le EE del riciclo del PLA, rispettivamente meccanico e chimico, con le EE dei polimeri tradizionali; la scelta dei polimeri per il confronto ha tenuto conto della tipologia di riciclo utilizzata per ciascun polimero. In merito al riciclo meccanico, l'EE del PLA è simile a quella dei polimeri, come il PE e il PP, ed è considerevolmente inferiore a quella del PET.

Per il riciclo chimico, l'EE del PLA si attesta a valori simili al PA66, allo stirenebutadiene (SBR) e al monomero etilene-propilene diene (EPDM), ma risulta superiore al PE e al polipropilene (PP); rispetto al PET presenta un'EE più bassa, dovuto al fatto che nel riciclo chimico del polimero è presente una richiesta elevata di combustibili e metanolo [22].

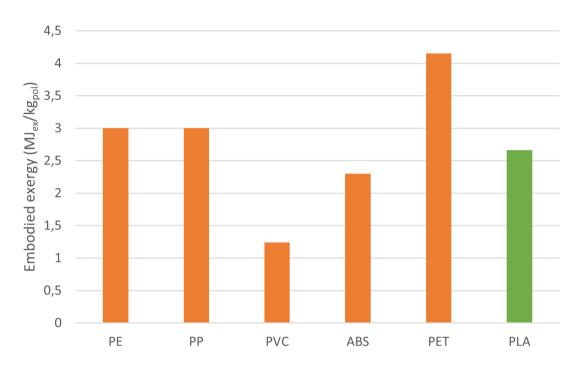


Figura 31. Confronto tra EE riciclo meccanico dei polimeri tradizionali e del PLA

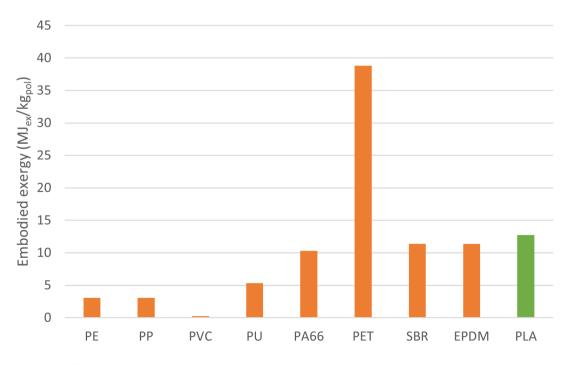


Figura 32. Confronto tra EE riciclo meccanico dei polimeri tradizionali e del PLA

#### 4.3 Sostituzione PLA

In seguito ad aver analizzato e calcolato l'EE del PLA per il processo produttivo e per il riciclo meccanico e chimico, è stata studiata la possibilità di sostituire i polimeri tradizionali impiegati nei veicoli con il PLA.

Innanzitutto, sono stati presi in considerazione polimeri con proprietà meccaniche e fisiche confrontabili con quelle del PLA e polimeri che assumessero uno stato di forma comune al PLA, per questa ragione sono stati scartati EPDM e SBR, in quanto elastomeri; come accennato nei precedenti capitoli, il PLA nei veicoli viene solitamente utilizzato in forma solida, come fibra o schiuma e non presenta le caratteristiche di un elastomero.

#### 4.3.1 Sostituzione totale veicolo

Tabella 8. Sostituzione PLA ed EE risparmiata

	% PLA	Peso polimero [kg]	Peso PLA [kg]	EE polimero [toe/kg]	EE PLA [toe/kg]	EE veicolo [toe/kg]	EE risparmiata [toe/kg]
	0	72,3	0	0,119	0	1,774	0
	50	36,2	36,2	0,060	0,045	1,759	0,015
PP	75	18,1	54,2	0,030	0,067	1,752	0,022
	100	0	72,3	0	0,090	1,745	0,029
	0	15,0	0,0	0,315	0	1,774	0
DET	50	7,5	7,5	0,158	0,009	1,626	0,148
PET	75	3,8	11,3	0,079	0,014	1,552	0,222
	100	0	15,0	0	0,019	1,478	0,296
	0	22,9	0	0,202	0	1,774	0
DAGG	50	11,5	11,5	0,101	0,014	1,687	0,087
PA66	75	5 <i>,</i> 7	17,2	0,051	0,021	1,644	0,130
	100	0	22,9	0	0,028	1,600	0,174
	0	17,2	0	0,097	0	1,774	0
PU	50	8,6	8,6	0,049	0,011	1,736	0,038
PU	75	4,3	12,9	0,024	0,016	1,717	0,057
	100	0	17,2	0	0,021	1,698	0,076
	0	12,1	0	0,069	0	1,774	0
PE	50	6,1	6,1	0,035	0,008	1,747	0,027
ГE	75	3,0	9,1	0,017	0,011	1,734	0,040
	100	0	12,1	0	0,015	1,720	0,054
	0	4,8	0	0,036	0	1,774	0
PVC	50	2,4	2,4	0,018	0,003	1,759	0,015
rvc	75	1,2	3,6	0,009	0,004	1,751	0,023
	100	0	4,8	0	0,006	1,744	0,030
	0	10,9	0	0,285	0	1,774	0
ABC	50	5,5	5,5	0,143	0,007	1,638	0,136
ABS	75	2,7	8,2	0,071	0,010	1,570	0,204
	100	0	10,9	0	0,014	1,503	0,271

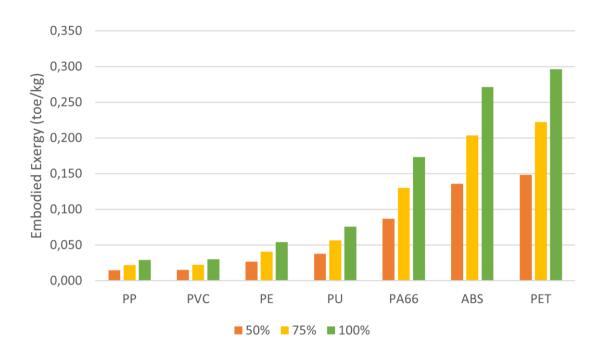


Figura 33. EE risparmiata in relazione alla percentuale di PLA sostituita

Come descritto in Tabella 8, il processo di sostituzione è stato effettuato considerando singolarmente ogni polimero; successivamente, la sostituzione con il PLA del polimero sotto esame è stata parziale e totale.

La composizione in peso di un veicolo riferita ai polimeri è stata ricavata da [8] e nell'analisi di sostituzione si è scelto di mantenere lo stesso peso anche per il PLA una volta rimpiazzato.

Il PLA è stato sostituito inizialmente per un 50% in peso, poi un 75% in peso e alla fine il polimero tradizionale è stato interamente rimpiazzato dal biopolimero. Al termine della procedura, sono state evidenziate le EE risparmiate rispetto alla configurazione iniziale, intendendo come EE risparmiate la differenza tra l'EE globale del veicolo iniziale, ricavata da [22], e la nuova EE globale del veicolo con la presenza del PLA. Si è optato per una sostituzione parziale per il fatto che, come descritto in precedenza,

attualmente il PLA non garantisce i requisiti necessari per essere impiegato come biopolimero puro e di conseguenza è interessante indagarne un impiego parziale in relazione ad eventuali miscele con altri polimeri.

In Figura 33, sono confrontate le exergie risparmiate nelle sostituzioni dei diversi polimeri a seconda della percentuale di PLA presente. Come è possibile notare dal grafico, i migliori vantaggi in termini di exergia risparmiata riguardano PET e ABS, al contrario PP, PVC, PE e il poliuretano (PU) presentano minori benefici.

### 4.3.2 Sostituzione componenti

In seguito alla sostituzione del PLA sopra descritta, è stata effettuata una sostituzione più specifica riguardante i singoli componenti di un veicolo.

Per l'analisi sono stati scelti i seguenti componenti: paraurti, cruscotto, sedili, tettuccio e rivestimento del fondo; la composizione plastica dei componenti è stata tratta da [22]. Come nel caso precedente, sono stati studiati due scenari di sostituzione. In un primo momento è stato sostituito il polimero presente in maggior quantità nel componente; successivamente la sostituzione ha riguardato tutti i polimeri presenti, attenendosi alle premesse già fatte per la sostituzione del capitolo precedente. In entrambi gli scenari il PLA è stato sostituito interamente al polimero selezionato, in quanto si è deciso di non ripartire la sostituzione in più fasi come nel caso precedente.

Tabella 9. Sostituzione PLA nei componenti e EE risparmiata

Componente	Polimeri	Peso [g]	EE polimero [MJex/kg]	Polimero in quantità maggiore	Tutti polimeri
				EE PLA [MJex/kg]	EE PLA [MJex/kg]
	PP	2627,3	228,88	136,88	136,88
	EPDM	1409,0	142,87	-	-
	PET	39,6	4,02	-	2,06
Paraurti	ABS	26,8	3,14	-	1,40
	PE	18,9	1,37	-	0,98
	PA66	3,3	0,44	-	0,17
			EE risparmiata [MJex/kg]	91,99	96,35
	PP	3228,6	281,26	168,21	168,21
	PE	618,2	44,79	-	32,21
Cruscotto	PU	611,2	50,94	-	31,84
Cruscotto	PVC	511,6	23,58 -		26,65
	PET	6,6	0,67 -		0,34
			EE risparmiata [MJex/kg]	113,05	141,98
	PET	1808,4	183,81	94,22	94,22
	PP	581,3	50,64 -		30,29
Rivestimento	PE	219,1	15,87 -		11,42
del fondo	SBR	48,6	5,74 -		-
	PA66	23,9	3,16	-	1,25
			EE risparmiata [MJex/kg]	89,59	116,32
	PU	943,2	78,60	49,14	49,14
	PET	639,2	64,97	-	33,30
Tettuccio	PA66	11,0	1,46	-	0,57
	ABS	17,0	1,99	-	0,89
			EE risparmiata [MJex/kg]	29,46	63,12
	PU	3194,0	266,19	166,41	166,41
C - 4:1:	PET	249,9	25,40	-	13,02
Sedili	SBR	3,2	0,37	-	-
			EE risparmiata [MJex/kg]	99,78	112,16

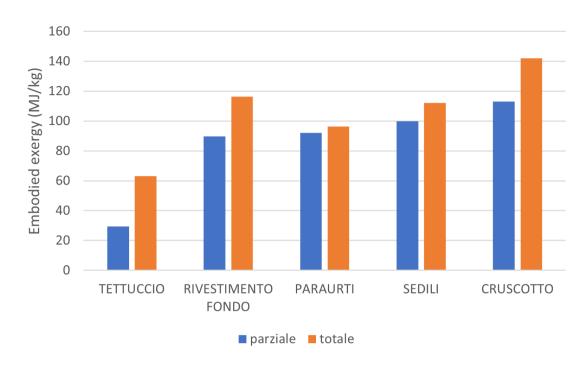


Figura 34. EE risparmiata nei singoli componenti

In Tabella 9, è possibile osservare la sostituzione dei polimeri tradizionali con il PLA partendo dalle composizioni plastiche dei componenti in esame. Nel primo scenario, in base al componente analizzato, la sostituzione è stata applicata ad un polimero diverso, nel paraurti e nel cruscotto il PP, nel tettuccio e nei sedili il PU e nel rivestimento del fondo il PET.

Nelle sostituzioni non sono stati considerati gli additivi, usati per rinforzare le plastiche e migliorarne le proprietà, in quanto si è optato per considerare solamente i polimeri puri e perché, in un calcolo di exergie, gli additivi avrebbero prodotto un contributo molto basso, quasi trascurabile.

L'exergia risparmiata nei vari componenti a seconda dello scenario, è stata rappresentata in Figura 34.

Nei componenti considerati il risparmio di exergia è stato notevole, in particolar modo nel cruscotto, dove il secondo scenario ha garantito il risparmio maggiore.

Nei sedili e nel paraurti, la differenza tra i due scenari di sostituzione è stata minima per ragioni differenti. Se nel caso dei sedili è data dal fatto che il PU rappresenta quasi la totalità del peso del componente; il discorso è diverso nel paraurti, in quanto dei due polimeri presenti in maggior quantità, PP e EPDM, solo il primo è stato rimpiazzato dal PLA e di conseguenza la differenza tra i due scenari è data dai restanti polimeri, presenti però in quantità nettamente inferiori.

Il tettuccio presenta i valori minori di exergia risparmiata a causa del peso inferiore e di conseguenza, le relative sostituzioni garantiscono minori guadagni.

### 5. Conclusioni

L'obiettivo di questa tesi è stato quello di indagare uno scenario di sostituzione delle plastiche tradizionali con bioplastiche all'interno del settore automobilistico; lo scenario nasce come soluzione all'aumento dell'utilizzo della plastica nei veicoli e il conseguente problema dei rifiuti e del riciclo.

In una prima fase sono stati studiati i biopolimeri presenti sul mercato e le eventuali applicazioni nel settore automobilistico già presenti.

Dopo questa fase, lo studio si è focalizzato sul PLA, un biopolimero tra i più utilizzati come alternativa ai polimeri tradizionali, impiegato principalmente nel settore del confezionamento. Analizzando il biopolimero sono stati evidenziati gli aspetti positivi, come ad esempio un costo competitivo e una buona lavorabilità, e i limiti rappresentati da una bassa resistenza e dalla fragilità.

Per superare queste limitazioni, il PLA può essere miscelato ad altri polimeri, come PET, PE e PC, o a fibre naturali o sintetiche. Queste miscele portano vantaggi nell'utilizzo del PLA, tuttavia da un punto di vista del riciclo rimangono delle problematiche, legate al fatto che devono essere sviluppate ancora delle tecnologie adatte per queste miscele, poiché attualmente sono riciclate nei processi tradizionali con alcune limitazioni.

Successivamente per effettuare un confronto con i principali polimeri tradizionali impiegati nell'industria automobilistica, sono state calcolate le EE della produzione e delle varie tipologie di riciclo del PLA. Sia per la produzione che per il riciclo sono stati ottenuti valori simili o, in alcuni casi, inferiori a quelli dei polimeri tradizionali, rendendo in questo modo interessante uno scenario di sostituzione.

Infine, è stata effettuata un'analisi qualitativa e quantitativa di sostituzione, divisa in due fasi dapprima una sostituzione prendendo in considerazione la composizione totale in plastiche di un veicolo e in un secondo momento una sostituzione più dettagliata, considerando dei componenti di un veicolo, quali il paraurti, il cruscotto, i sedili, il tettuccio e il rivestimento del fondo.

In quest'analisi non sono stati considerati additivi ed altre eventuali sostanze con cui potrebbero legarsi i polimeri, ma che andrebbero esaminati nella valutazione del riciclo dei polimeri e biopolimeri. In una visione più realistica serve tenere conto di questi fattori, ad esempio se durante lo smantellamento di un pezzo una parte degli additivi rimane legata al materiale, lo contamina e ne rende difficile il riciclo; nel caso delle fibre di vetro è sufficiente una bassa percentuale in peso per impedire il riciclo del materiale.

Valutando i dati ottenuti dagli scenari di sostituzione, si può affermare che la sostituzione del PLA ai polimeri tradizionali porterebbe dei benefici al settore automobilistico, in quanto garantirebbe dei risparmi in termini di risorse impiegate notevoli, migliorando l'impatto ambientale e la sostenibilità. In particolare, sono molto

incoraggianti i dati riferiti alle EE del riciclo, sia meccanico che chimico, e una caratteristica peculiare dei biopolimeri, ossia la biodegradabilità.

È opportuno sottolineare che l'impiego del PLA nel campo automobilistico è ancora in una fase iniziale, nonostante questo biopolimero sia largamente utilizzato nell'industria in altri ambiti; tuttavia, l'interesse delle case automobilistiche verso il PLA è in continuo aumento, attirate dai vantaggi offerti.

Nei prossimi anni sarà quindi necessario investire nella ricerca, nello studio di nuove tecnologie e nel miglioramento di quelle esistenti per aumentare l'impiego di PLA e superare le limitazioni attuali, in modo da ottenere veicoli sempre meno inquinanti e più rispettosi dell'ambiente.

### Nomenclatura

ABS - Acrilonitrile-Butadiene-Stirene

BIO-PE - Biopolietilene

BIO-PP - Biopolipropilene

BIO-PVC - Biopolivinilcloruro

EPDM - Monomero Etilene-Propilene Diene

EE - Embodied exergy

HDT - Heat Deflection Temperature

LHV - Potere Calorifero Inferiore

PA66 - Poliammide66

PBAT - Polibutirrato

PBS - Polibutilene Succinato

PC - Policarbonato

PCL - Policaprolattone

PE - Polietilene

PET - Polietilene Tereftalato

PHA – Poli-idrossialcanoati

PLA - Acido Polilattico

PP - Poliporopilene

PS - Polistirene

PTT - Politrimetilentereftalato

PU - Poliuretano

PVC - Polivinilcloruro

SBR - Stirene-Butadiene

# Bibliografia

- [1] Eurostat. PackagingWaste Statistics. 2018. Available online: <a href="https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-">https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-</a>
- explained/index.php/Packaging waste statistics
- [2] Fentahun M. A., Savas M. A., 2018, Materials used in automotive manufacture and material selection using ashby charts
- [3] Mishra A., 2020, Automotive materials: an overview
- [4] Russo S., Eco-design for recycling: suggestions and vehicle components assessment
- [5] Jim Jem K., Tan B., The development and challenges of poly (lactic acid) and poly (glycolic acid)
- [6] European Bioplastics, 2020, Bioplastics facts and figures
- [7] Lackner M., 2017, Biopolymers
- [8] Institute for Bioplastics and Biocomposites, 2019, Biopolymers facts and statistics
- [9] Siracusa V., Blanco I., 2020, Bio-polyethylene (bio-pe), bio-polypropylene (bio-pp) and bio-poly(ethylene terephthalate) (bio-pet): recent developments in bio-based polymers analogous to petroleum-derived ones for packaging and engineering applications
- [10] Niaounakis M., 2015, Biopolymers: applications and trends, Cap. 6
- [11] Akampumuza O., Wambua P. M., Ahmed A., Li W., Qin X., 2016, Review of the applications of biocomposites in the automotive industry
- [12] Madival S., Auras R., Singh S. P., Narayan R., 2009, Assessment of the environmental profile of PLA, PET and PS clamshell containers using LCA methodology
- [13] Vink E. T.H., Davies S., Kolstad J. J., 2010, The eco-profile for current Ingeo® polylactide production
- [14] Vink E. T.H., Davies S., 2015, Life cycle inventory and impact assessment data for 2014 Ingeopolylactide production
- [15] Cosate de Andrade M. F., Souza P. M. S., Cavalett O., Morales A. R., 2016, Life cycle assessment of poly(lactic acid) (PLA): comparison between chemical recycling, mechanical recycling and composting
- [16] Lamberti F. M., Román-Ramírez L. A., Wood J., 2020, Recycling of bioplastics: routes and benefits
- [17] Dorigato A., 2021, Recycling of polymer blends
- [18] Wang G., Zhang D., Wan G., Li B., Zhao G., 2019, Glass fiber reinforced PLA composite with enhanced mechanical properties, thermal behavior, and foaming ability
- [19] Verda V., Guelpa E., 2015, Metodi termodinamici per l'uso efficiente delle risorse energetiche
- [20] Kotas T. J., 1985, The exergy method of thermal plant analysis

- [21] Russo S., Exergoeconomic analysis and optimization of solid waste treatment plants with uncertainty inclusion
- [22] Russo S., Valero A., Valero A., Iglesias-Émbil M., 2021, Exergy-based assessment of polymers production and recycling: an application to the automotive sector

# Ringraziamenti

A conclusione di questa tesi, desidero menzionare tutte le persone, senza le quali questo lavoro non sarebbe stato possibile.

Ringrazio il relatore Vittorio Verda e la dott.ssa Sofia Russo, che in questi mesi di lavoro, hanno saputo guidarmi, con suggerimenti pratici, nelle ricerche e nella stesura dell'elaborato; in particolare la dott.ssa Sofia Russo che, con la sua infinita disponibilità, mi ha seguito in ogni step della realizzazione della tesi, fin dalla scelta dell'argomento.

Ringrazio di cuore i miei genitori per avermi sempre sostenuto in questo percorso e permesso di portare a termini gli studi universitari. Voglio ricordare in modo particolare mio padre che, anche se non c'è più, sarà sicuramente orgoglioso di questo suo figlio e ringraziarlo per tutti gli insegnamenti che mi ha lasciato.

Ringrazio gli amici per esserci sempre stati anche nei momenti difficili, per avermi ascoltato e supportato durante questi anni e che, credo, aspettassero questo momento più del sottoscritto.

Ringrazio i compagni del Poli, con i quali si è studiato molto ma si è sempre trovato un momento per ridere e scherzare.

Ringrazio GVNSM, presenza costante nella mia vita a cui ho dedicato tante ore che avrei dovuto impiegare nello studio ma ciò è stato fatto con serenità, consapevole di tutto il bene che mi sarebbe tornato indietro.

Infine, vorrei dedicare questo traguardo a me stesso, che nonostante le difficoltà incontrate sono riuscito a portare a termine, che possa essere l'inizio di un nuovo e brillante capitolo della mia vita.