

Politecnico di Torino

Corso di Laurea Magistrale in
Ingegneria Energetica e Nucleare

Caratterizzazione e LCA di resine epossidiche realizzate con bio-olio prodotto dalla pirolisi del canapulo

Relatore:

Prof. Andrea Carpignano

Correlatrici:

Dott.ssa Raffaella Gerboni

Dott.ssa Donatella Duraccio

Candidata:

Federica Vaccaro

Novembre 2022

Sommario

Le resine epossidiche sono polimeri termoindurenti costituiti da due componenti: la resina base e l'indurente, entrambi derivati dal petrolio. L'esaurimento delle risorse fossili e l'emissione di inquinanti causati dal loro utilizzo alimentano il bisogno di realizzare materiali alternativi, capaci di sostituire i materiali realizzati con i processi standard. Nel presente lavoro di tesi l'indurente è stato sostituito parzialmente con bio-olio ottenuto dalla pirolisi del canapulo, uno dei sottoprodotti della filiera della canapa. Si sono studiate le proprietà termiche, dinamico-meccaniche e tribologiche di tali materiali in funzione della percentuale di bio-olio utilizzata. I risultati sperimentali relativi alle analisi di caratterizzazione hanno dato prova che le bio-resine hanno caratteristiche simili a quelle della resina presente in commercio.

Successivamente è stata effettuata un'analisi del ciclo di vita (LCA) comparativa tra la resina epossidica commerciale e le bio-resine, dapprima valutando solo la fase di produzione ed in seguito, ampliando i confini del sistema, è stata inclusa anche la fase di utilizzo dei prodotti.

L'analisi di inventario ha mostrato che la produzione delle bio-resine coinvolge un consumo maggiore di energia, dovuto ai processi di prima lavorazione della canapa e di pirolisi. L'analisi degli impatti relativa alla sola fase di produzione, ha rivelato che la parziale sostituzione dell'indurente amminico, derivante dal petrolio, con il bio-olio prodotto dal canapulo, implica benefici ambientali legati ad alcune categorie d'impatto a scapito di altre.

D'altra parte, l'LCA effettuata sulle fasi di produzione e di utilizzo dei prodotti ha permesso di osservare che l'impiego di bio-resine determina una netta riduzione degli impatti legati a tutte le categorie analizzate.

Abstract

Epoxy resins are thermosetting polymers consisting of two components: the base resin and the hardener, both derived from petroleum. Fossil resources depletion and pollutants emission caused by their use are increasing the need to create alternative materials, able to replace the ones derived from standard processes.

In this thesis work, the hardener has been partially replaced by bio-oil obtained from the pyrolysis of hurd, one of the by-products of the hemp industry. The thermal, dynamic-mechanical and tribological properties of these materials have been studied as a function of the percentage of bio-oil used. The experimental results of the characterisation analysis showed that bio-resins have similar characteristics to resins available on the market.

Then, a comparative life cycle assessment (LCA) was carried out between commercial epoxy resin and bio-resins: at first, by assessing only the production phase; later on, the product use phase has been also included by expanding the boundaries of the system. The inventory analysis showed that the production of bio-resins involves a higher consumption of energy, due to the hemp manufacturing and pyrolysis processes.

The life cycle impact analysis (LCIA) related to the production phase revealed that the amine hardener partial replacement with the hemp bio-oil, involves environmental benefits related to some impact categories, at the expense of others.

On the other hand, the LCA carried out on the production and use phases of the products pointed out that the use of bio-resins leads to a significant reduction in the impacts related to all the selected categories.

Indice

Sommario.....	1
Abstract.....	2
1. Introduzione	6
1.1. Contesto.....	6
1.2. Obiettivo	7
2. Materiali e metodi.....	8
2.1. Materiali.....	8
2.1.1. Resine epossidiche.....	8
2.1.2. Canapa	11
2.1.2.1. Pirolisi del canapulo.....	13
2.1.2.2. Caratterizzazione dell'olio pirolitico: GC-MS.....	16
2.1.2.3. Preparazione della bio-resina.....	20
2.2. Metodi.....	21
2.2.1. Tecniche di caratterizzazione	21
2.2.1.1. Calorimetria differenziale a scansione – DSC	21
2.2.1.2. Analisi termica dinamico-meccanica – DMTA	22
2.2.1.3. Analisi tribologica	24
2.2.1.4. Profilometria.....	26
2.2.2. Analisi del ciclo vita – LCA	27
2.2.2.1. Fasi dell'LCA	28
3. Risultati sperimentali	29
3.1. Proprietà termiche	29
3.2. Proprietà dinamico-meccaniche	31
3.3. Proprietà tribologiche	33
3.3.1. Coefficiente d'attrito	33
3.3.2. Profili d'usura.....	38
4. LCA del caso studio.....	42
4.1. Definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione	42
4.1.1. Obiettivo dello studio.....	43
4.1.2. Unità funzionale	43
4.1.3. Confini del sistema	43

4.1.4.	Categorie dei dati	44
4.2.	Analisi di inventario.....	44
4.2.1.	Diagramma di flusso	45
4.2.2.	Raccolta dati	46
4.2.3.	Procedure di allocazione	55
4.2.4.	Risultati	55
4.3.	Valutazione degli impatti	60
4.3.1.	Selezione delle categorie di impatto.....	61
4.3.2.	Classificazione e caratterizzazione	62
4.3.2.1.	LCIA – produzione della resina epossidica	62
4.3.2.2.	LCIA – produzione e utilizzo della resina epossidica	79
4.4.	Interpretazione dei risultati e miglioramento	85
5.	Conclusioni.....	87
6.	Bibliografia	90
7.	Allegati	94
	Ringraziamenti.....	108

1. Introduzione

1.1. Contesto

È ormai noto come l'utilizzo di prodotti derivanti dal petrolio abbia un forte impatto ambientale, legato sia all'esaurimento delle risorse fossili, sia alle conseguenti emissioni inquinanti. Questi presupposti alimentano la necessità di realizzare materiali alternativi, derivanti da risorse rinnovabili, che abbiano caratteristiche simili a quelle dei prodotti realizzati con i materiali standard. [1]

Questo è uno dei tanti obiettivi perseguiti dai ricercatori del Consiglio Nazionale delle Ricerche – CNR, il più grande ente pubblico di ricerca italiano, che, collaborando con enti nazionali e internazionali, realizza progetti che favoriscono lo sviluppo sostenibile.

Il CNR è impegnato in svariati settori scientifici e tecnologici, tra cui ambiente ed energia, sistemi di produzione, alimentazione e agricoltura sostenibile, intelligenza artificiale. [2]

Tra i diversi dipartimenti del CNR si colloca il CNR-STEMS, Istituto di Scienze e Tecnologie per l'Energia e la Mobilità Sostenibili, che si occupa, tra le diverse attività, della progettazione, dell'esecuzione e della caratterizzazione di materiali innovativi, affinché rendano il sistema industriale più sostenibile. [3]

Uno dei progetti in corso riguarda le resine epossidiche, materiali derivanti dal petrolio; grazie alle loro ottime proprietà, esse ricoprono un ruolo fondamentale nel campo dei polimeri termoindurenti. Ricercatori di tutto il mondo hanno proposto soluzioni alternative, impiegando materiali derivanti da risorse rinnovabili. Tuttavia, la sostituzione di composti derivanti da fonti fossili con materiali di origine biologica, non comporta una ovvia riduzione dell'impatto ambientale e richiede, in ogni caso, la verifica che le caratteristiche fisiche dei nuovi materiali siano almeno pari a quelle dei materiali sostituiti.

È necessario, quindi, effettuare prove sui materiali e adoperare strumenti che permettano di indagare sugli impatti ambientali legati alla produzione delle bio-resine, come quelle realizzate presso il CNR-STEMS di Torino.

Uno degli strumenti più pratici e completi per valutare l'impatto ambientale di un processo o di un prodotto è l'LCA, Life Cycle Assessment (Analisi del ciclo di vita).

1.2. Obiettivo

L'obiettivo del presente progetto è quello di valutare la possibilità di sostituire le resine epossidiche commerciali con bio-resine realizzate a partire dalla resina commerciale sostituendo parzialmente uno dei suoi componenti, derivante dal petrolio, con olio prodotto dalla pirolisi di biomassa.

La possibilità sarà determinata sia dalle caratteristiche fisiche di tali composti, sia dai risultati dell'analisi del ciclo vita relativa al loro processo di produzione.

In dettaglio, si effettueranno analisi sperimentali per valutare se le caratteristiche termiche, dinamico-meccaniche e tribologiche delle bio-resine realizzate siano comparabili a quelle della resina commerciale; successivamente, attraverso la metodologia LCA, verrà effettuata un'analisi comparativa per confrontare l'impatto legato alla produzione delle bio-resine e quello legato a quella delle resine commerciali. Si confronteranno, quindi, i consumi energetici, i materiali impiegati, le emissioni in ambiente e i conseguenti impatti legati ai loro processi produttivi.

2. Materiali e metodi

2.1. Materiali

Nei seguenti sotto-paragrafi sono descritti i materiali utilizzati e i processi adoperati per la preparazione delle resine epossidiche successivamente caratterizzate. In particolare sono riportate: i) una descrizione delle resine epossidiche maggiormente utilizzate in commercio; ii) informazioni relative alla filiera della canapa e le caratteristiche di quest'ultima; iii) il processo eseguito per ottenere il bio-olio e i composti chimici da cui è costituito; ed infine iv) il procedimento adottato per la preparazione delle resine epossidiche utilizzate nel presente lavoro.

2.1.1. Resine epossidiche

Le resine epossidiche sono polimeri termoindurenti costituiti da due componenti: una resina base, precursore della resina epossidica e un indurente. Devono essere miscelati meticolosamente nel rapporto d'uso indicato dal produttore, in questo caso tale rapporto è di 2:1 rispettivamente.

Tale miscela, attraverso il processo di curing (reticolazione), si solidifica dando origine ad un materiale vetrificato lucido. Nella pratica, si indicano come resine epossidiche tutti i sistemi epossidici polimerizzati, ma per definizione rigorosa, le resine epossidiche sono monomeri non reticolati o oligomeri contenenti gruppi epossidici.

Le resine epossidiche sono caratterizzate dalla presenza di più di un gruppo epossidico, chiamato anche epossido o ossirano. Il nome deriva dalle parole greche "ep", che significa tra, e "oxy", la forma combinata dell'ossigeno; infatti, l'eossido è un anello a tre termini (Figura 1), di cui un atomo è l'ossigeno. La sua formula chimica è $\text{CH}_2(\text{O})\text{CH}_2$.

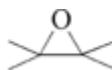


Figura 1. Struttura dell'eossido

Introdotti in commercio negli anni '40, ma scoperti già alla fine del 1890, oggi i composti epossidici sono fondamentali nel settore dei polimeri industriali.

Più del 75% delle resine epossidiche attualmente utilizzate derivano dal bisfenolo A diglicidil etere (*DGEBA*), un liquido viscoso prodotto dalla reazione dell'epicloridrina e del bisfenolo A.

Da questi reagenti si ottiene un prepolimero, mostrato in Figura 2, a basso peso molecolare alle cui estremità sono presenti due gruppi epossidici.

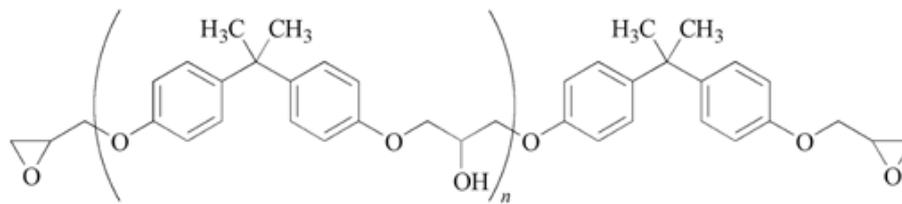


Figura 2. Struttura chimica dell'oligomero epossidico ottenuto dal DGEBA

L'alta percentuale di utilizzo del DGEBA è dovuta alle sue ottime proprietà, legate ai suoi costituenti: la rigidità, la tenacità e le prestazioni a temperature elevate derivano dalla presenza del bisfenolo A, la resistenza chimica dai legami eterei, le proprietà adesive e la reattività con un'ampia gamma di agenti indurenti chimici a diverse temperature dai gruppi idrossile ed epossidico. [4]

Il polimero termoindurente è ottenuto attraverso il processo di indurimento della resina epossidica, che può essere realizzato mediante l'utilizzo di agenti reticolanti o catalizzatori.

Le resine presenti in commercio sono perlopiù polimerizzate con agenti indurenti coreattivi; tra i più importanti rientrano i composti caratterizzati dalla presenza di atomi di idrogeno attivo, come ammine primarie e secondarie, fenoli, acidi carbossilici.

Il tipo di indurente ha un'influenza sulle le proprietà chimiche, meccaniche e termiche finali. Ovviamente tali proprietà dipendono anche dalle condizioni operative adottate per il processo di reticolazione.

Le ammine primarie, le ammine secondarie e i loro derivati sono gli agenti indurenti più utilizzati. Per questo motivo la reticolazione delle resine epossidiche oggetto del presente studio, è stata realizzata tramite l'uso di ammine, composti organici derivati dall'ammoniaca in cui uno o più atomi di idrogeno sono sostituiti da altrettanti radicali idrocarburici. [5]

In Figura 3, è riportata, come esempio, la reazione di un'ammina primaria con un epossido:

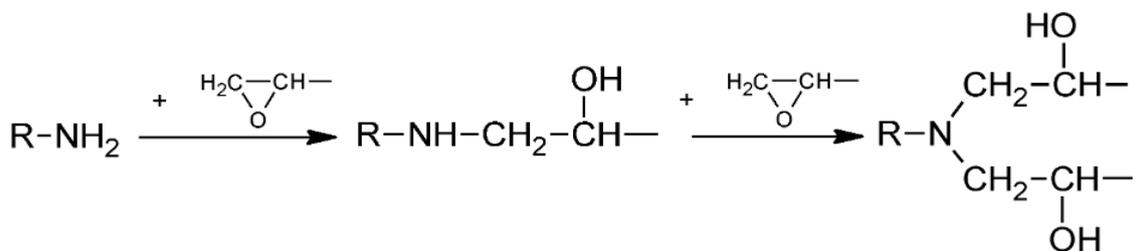


Figura 3. Meccanismo di reticolazione della resina epossidica con ammina [6]

In prima battuta, la reazione dell'epossido e dell'ammina produce un alcol secondario e un'ammina secondaria; quest'ultima reagisce con un altro epossido generando un'ammina terziaria e due gruppi ossidrilici secondari. La reazione di poliaddizione del gruppo amminico con l'anello epossidico genera reti termoindurenti tridimensionali solide, infusibili e insolubili.

Le resine epossidiche indurite sono caratterizzate da resistenza meccanica, resistenza all'umidità e agli agenti chimici, buone proprietà termiche ed elettriche, stabilità dimensionale, eccellente adesione a molti substrati e facilità di lavorazione. Questo fa sì che siano preferite ad altri materiali plastici in diverse applicazioni: sono molto utilizzate come vernici e rivestimenti protettivi. Ad esempio, sono adoperate per il rivestimento di pavimentazioni ad alte prestazioni (Figura 4 (a)), o rivestimenti per lattine e contenitori metallici per prevenire la ruggine.

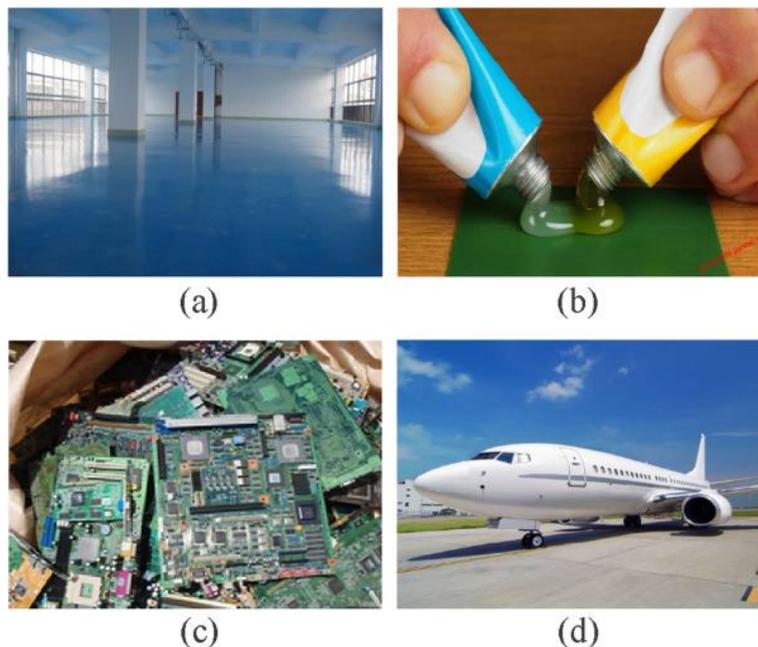


Figura 4. Impieghi della resina epossidica: vernici e rivestimenti (a), adesivi (b), materiali elettronici (c), industria aerospaziale (d) [7]

Spesso sono impiegate in applicazioni strutturali come incapsulanti per semiconduttori, rivestimenti protettivi per materiali elettronici (Figura 4 (c)), come adesivi strutturali nell'industria aerospaziale (Figura 4 (d)) e in applicazioni che richiedono legami ad alta resistenza. [7]

2.1.2. Canapa

Le bio-resine epossidiche oggetto di studio sono state realizzate con olio pirolitico ottenuto da un sottoprodotto della filiera della canapa: il canapulo.

La canapa è una pianta appartenente alla famiglia delle Cannabaceae; la sua classificazione è soggetta ad una controversia filogenetica: alcuni studiosi sostengono che le diverse varietà di canapa facciano parte di un'unica specie, la *Cannabis sativa*, altri invece, che esistano tre differenti specie, la *Cannabis sativa*, la *Cannabis indica* e la *Cannabis ruderalis*. [8]

I principali prodotti della canapa industriale sono i semi e il fusto, costituito da una corteccia esterna composta dalle fibre e da un nucleo legnoso, il cosiddetto canapulo. Nella gran parte dei casi, i semi vengono lavorati per ottenere un olio utilizzato perlopiù nei settori alimentare e cosmetico; il sottoprodotto dei semi viene sfruttato per l'alimentazione animale, proteine in polvere e produzione di birra. La filiera della canapa considera come prodotto pregiato la fibra, utilizzata soprattutto in campo tessile, e come sottoprodotto la parte residua, composta dal nucleo legnoso, polvere e fibre corte, utilizzata perlopiù per lettiere e materiali da costruzione. [9]

Originaria dell'Asia e poi diffusa in Europa e America, la canapa è stata utilizzata fin dal Neolitico, prima come sostanza psicoattiva e terapeutica, in seguito per uso tessile.

In Italia la coltivazione della canapa si è diffusa con l'espandersi delle Repubbliche marinare, era utilizzata per ottenere corde e vele per le proprie flotte di guerra. [8]

Negli anni a venire ha sempre fatto parte della tradizione colturale italiana, difatti il nostro Paese, fino agli anni '40, con 100 mila ettari coltivati, era il secondo produttore di canapa al mondo, dopo l'Unione Sovietica.

In seguito c'è stato il declino della coltura della canapa, causato da due motivi: l'arrivo di fibre sintetiche sul mercato e l'introduzione di leggi e normative che ne vietavano la coltivazione a causa del suo utilizzo come sostanza stupefacente. Ciò ha causato la perdita del germoplasma di alcune antiche varietà.

Successivamente, nel 1997, l'Amministrazione italiana ha avviato un programma per la reintroduzione della coltivazione della canapa nel Paese. [9] [10]

Ad oggi, in Italia la legge stabilisce che "dalla canapa coltivata sia possibile ottenere:

- alimenti e cosmetici prodotti esclusivamente nel rispetto delle discipline dei settori;
- semilavorati di cannabis, come ad esempio la fibra, il canapulo, le polveri, gli oli, il cippato, i carburanti, per fornire alle industrie e alle attività artigianali di diversi settori, compreso quello energetico;
- materiale organico da destinare alla pratica del sovescio;

- materiale organico destinato ai lavori di bioingegneria o prodotti utili per la bioedilizia;
- materiale finalizzato alla fitodepurazione per la bonifica di siti inquinati;
- coltivazioni dedicate alle attività didattiche e dimostrative nonché di ricerca da parte di istituti pubblici o privati;
- coltivazioni destinate al florovivaismo.” (L.n. 242/2016, Art.1)

Negli ultimi anni la coltivazione della canapa è stata oggetto di una grande crescita: i terreni coltivati in Italia nel 2013 ricoprivano 400 ettari, ad oggi superano i 4000 ettari e si estendono dal Piemonte alla Puglia, dal Veneto alla Basilicata, comprendendo Lombardia, Friuli Venezia Giulia, Sicilia e Sardegna. [5]

In Europa sono registrate 66 varietà di canapa e possono essere legalmente coltivate in Italia, con il limite del contenuto di THC (*tetraidrocannabinolo*), principio attivo responsabile degli effetti psicoattivi della Cannabis, dello 0,2%. Le varietà di canapa si distinguono in dioiche e monoiche: le prime generano piante maschili e piante femminili. Dopo la fioritura le piante maschili muoiono e seccano, mentre le piante femminili, in genere i 2/3 della coltura, portano a maturazione i semi; le seconde si dicono monoiche poiché presentano infiorescenze di entrambi i sessi. Queste varietà sono il frutto di una selezione che intende aumentare la produzione di seme. Bisogna a questo punto distinguere la destinazione della coltura: se si coltiva per raccogliere gli steli, per ottenerne fibra e canapulo, biomassa cellulosica, allora è preferibile usare varietà dioiche come la Carmagnola, la Carmagnola Selezionata e la Fibranova o ad esempio la Tiborszallasi. Se invece si intende raccogliere anche il seme bisogna utilizzare varietà monoiche, e tra queste, quelle oggi più utilizzate nel nostro Paese ci sono: Futura, Felina e Uso 31. [11]

La varietà di canapa da cui è stato estratto il canapulo, successivamente pirolizzato e utilizzato per la realizzazione delle resine epossidiche studiate, fornita da Assocanapa è la Carmagnola.

Dopo la raccolta, è lasciata macerare e successivamente stoccata in rotoballe.

La rotoballa è lavorata con una macchina sfibratrice, un prototipo realizzato nel 2007 dall'Istituto per le Macchine Agricole e Movimento Terra (IMAMOTER) del CNR (attualmente STEMS) in collaborazione con Assocanapa. [12]

L'impianto di trasformazione, progettato per un'elevata produzione oraria (10 q/h) e una buona qualità dei prodotti ottenuti, si trova a Carmagnola (TO) ed è composto da tre sezioni:

- modulo di alimentazione, il cui ruolo è fornire un dosaggio continuo al settore successivo. Le rotoballe sono sfaldate grazie a degli uncini metallici posizionati sulle traverse di una catenaria estesa in altezza, in modo da ottenere materiale omogeneo, composto da bacchette frantumate. Questo modulo è fondamentale poiché un'eventuale disfunzione causa l'ingolfamento della macchina;
- modulo di separazione, composto da tre rotori co-rotanti, che lavorano il materiale in fasi consecutive rispettivamente a 800, 900 e 1000 giri/min. La forte azione meccanica dei rotori comporta la separazione del canapulo dalla fibra. Il canapulo, contenuto all'interno dello stelo della pianta, è raccolto nel settore sottostante la macchina ed è trasportato alle successive lavorazioni; la fibra, che foderà lo stelo della pianta, dopo questa fase contiene ancora una modesta percentuale di canapulo residuo, è quindi convogliata nell'ultima sezione;
- modulo di pulizia, costituito da un vaglio rotante lungo 5 metri munito di uncini, che permettono l'ulteriore separazione del canapulo dalla fibra. Dalla bocca centrale è recuperata la fibra ripulita, mentre il canapulo è raccolto nella parte sottostante da un nastro trasportatore.

Le rotoballe utilizzate possono pesare dai 250 ai 350 kg e la loro lavorazione tramite la macchina sfibratrice permette di ottenere circa il 70% di canapulo, il 25% di fibra e il 5% di scarto.

Nel presente lavoro è stato utilizzato il canapulo, la cui composizione chimica è stata analizzata da Gandolfi et al: il canapulo della varietà Carmagnola contiene il 44% di cellulosa, il 25% di emicellulosa, il 23% di lignina, il 4% di estratti (oli, proteine, amminoacidi e pectina), l'1,2% di ceneri. [13]

2.1.2.1. Pirolisi del canapulo

La pirolisi è un processo di decomposizione termica della biomassa realizzato in un'atmosfera non reattiva. Il termine *pirolisi* deriva dalle parole greche "*pyro*" e "*lysis*", la cui traduzione è rispettivamente *fuoco* e *decomposizione*.

La pirolisi nasce più di 5500 anni fa in Europa e Medio Oriente come processo per produrre carbone, ma solo negli ultimi tempi sono stati svolti studi per lo sviluppo di questa tecnologia, poiché è un metodo efficiente per convertire la biomassa in biocombustibile e in composti chimici per l'industria, con il fine di sostituire i combustibili fossili non rinnovabili.

La biomassa è composta da molecole caratterizzate da lunghe catene formate prevalentemente da carbonio, ossigeno e idrogeno. Il riscaldamento della biomassa in assenza di ossigeno induce reazioni simultanee tra i suoi componenti, portando alla formazione di tre prodotti finali: biogas, bio-olio e biochar.

In generale la biomassa è composta da tre componenti principali: cellulosa, emicellulosa e lignina. Durante la pirolisi, a causa delle diverse caratteristiche chimico-fisiche di questi componenti, la loro decomposizione avviene con tempi differenti ed incide sulle percentuali dei prodotti finali. La pirolisi dell'emicellulosa è la più facile, seguita da quella della cellulosa, che favorisce la produzione di bio-olio. Infine è pirolizzata la lignina, dalla quale deriva il residuo solido (biochar).

Tuttavia, la composizione dei prodotti di pirolisi non dipende solamente dalle caratteristiche della biomassa, bensì dalle condizioni sperimentali del processo. A tal proposito, la pirolisi viene solitamente classificata in pirolisi convenzionale, veloce e flash.

La pirolisi convenzionale, detta anche lenta, avviene a basse temperature (280-680°C), basse velocità di riscaldamento (0.1-1°C/s) e lunghi tempi di residenza (5-30min). Questo tipo di pirolisi produce, generalmente, il 30% di bio-olio, 35% di biochar e il 35% di gas. La pirolisi veloce è realizzata ad elevate temperature (580-980°C), elevate velocità di riscaldamento (10-200°C/s) e brevi tempi di permanenza (0.5-10s).

Queste condizioni operative, a seconda della natura della biomassa di partenza, portano alla produzione di circa il 50% di prodotti in fase liquida, il 20% di biochar e la restante percentuale di gas.

La pirolisi flash, invece, prevede temperature (780-1030°C) e velocità di riscaldamento (1000°C/s) superiori rispetto alle precedenti tipologie di pirolisi e tempi di permanenza dei gas estremamente brevi (<0.5s). Tipicamente la pirolisi flash può generare all'incirca il 75% di olio, il 12% di residuo solido e il 13% di gas.

La biomassa introdotta nel pirolizzatore deve essere caratterizzata da un contenuto di umidità inferiore al 10% in peso, per questo solitamente è sottoposta ad essiccazione. Per quanto riguarda la biomassa utilizzata per il caso studio, tale passaggio non è eseguito poiché il canapulo utilizzato ha un basso contenuto di umidità.

Il bio-olio, derivante dalla condensazione del vapore prodotto dalla reazione di pirolisi, consiste in una complessa miscela di centinaia di composti ossigenati.

Può essere utilizzato come sostituto dei combustibili fossili per generare calore, energia e sostanze chimiche per applicazioni industriali, come nel nostro caso. [14]

Il bio-olio di canapulo utilizzato nel presente lavoro è stato prodotto per mezzo di un reattore pirolitico presente presso il DISAT del Politecnico di Torino (Figura 5). Tale reattore è un prototipo, che assorbe nominalmente 2 kW, con un tempo di lavoro di circa 57 min.



Figura 5. Reattore pirolitico (DISAT)

È un forno tubulare a flusso laminare: consiste in un cilindro cavo orizzontale, scaldato attraverso resistenze elettriche, all'interno del quale sono inseriti dei contenitori di forma semicilindrica in acciaio contenenti il canapulo. Quest'ultimo si presenta come sottile truciolo la cui lunghezza è inferiore ad 1 cm.

Nel processo sono state adoperate una velocità di riscaldamento di $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ed una temperatura del reattore di 550°C .

La pirolisi è realizzata in ambiente inerte, dunque, attraverso un flusso di azoto prelevato da una bombola in pressione, il reattore è privato dell'ossigeno.

Adottando le condizioni operative descritte, è stata ottenuta la seguente composizione dei prodotti in uscita: il 24% in massa di bio-olio, il 32% di biochar e la restante percentuale consiste in componenti in fase gassosa, costituiti da una miscela di vapore acqueo e anidride carbonica, in proporzione 2:1.

2.1.2.2. Caratterizzazione dell'olio pirolitico: GC-MS

La tecnica adoperata per conoscere la composizione del bio-olio prodotto dalla pirolisi del canapulo è la gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa (*gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS*).

Il gascromatografo serve per separare tutti i composti presenti, mentre lo spettrometro di massa permette l'identificazione degli stessi.

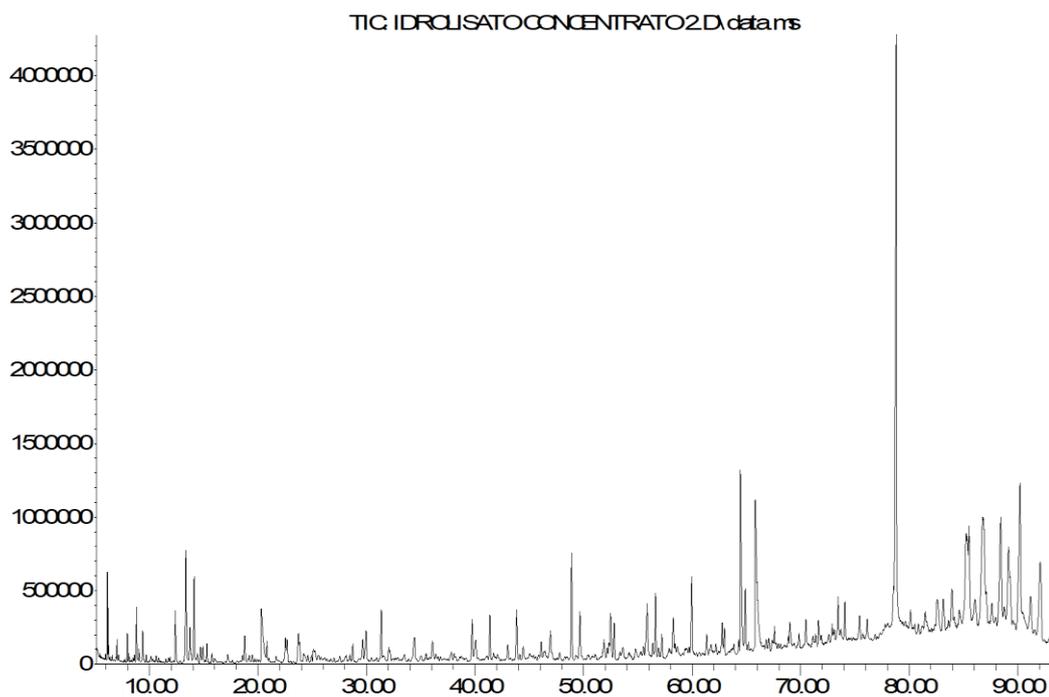
Il composto da analizzare è vaporizzato e convogliato in una colonna capillare, la cui parete interna è rivestita di un materiale solido, solitamente silice fusa, chiamato *fase stazionaria*. Per far fluire all'interno di tale colonna il composto, è utilizzato un gas di trasporto, di solito elio o idrogeno, chiamato *fase mobile*.

Durante il passaggio all'interno della colonna, i vari componenti del composto sono trattenuti all'interno della fase stazionaria con tempi diversi, a seconda della loro affinità del solido presente; in seguito, i componenti presenti nel gas di trasporto sono indirizzati in uno spettrometro di massa. Tale strumento, che può essere utilizzato indipendentemente dal primo, in primo luogo ionizza le molecole neutre dell'analita; esistono differenti tecniche di ionizzazione, di cui quella elettronica è la più comune: avviene tramite l'impatto di un fascio di elettroni altamente energetici (70eV), che eccitano le molecole del composto, causandone la perdita di un elettrone e la conseguente frammentazione. Gli ioni positivi generati sono poi separati da campi elettrici in base al loro rapporto massa/carica: in questo caso è stato utilizzato un analizzatore di massa a quadruplo, costituito da 4 aste disposte ad angolo retto l'una rispetto all'altra, su ciascuna delle quali è applicata una tensione continua. Le barre adiacenti hanno i segni della tensione opposti; questi ultimi sono invertiti nel giro di nanosecondi e nel contempo è applicata una radiofrequenza. In base al campo elettrico risultante da questa interazione, solo gli ioni con un determinato rapporto massa/carica passano attraverso le barre e colpiscono la superficie del rivelatore, che, mediante segnali elettrici, genererà uno spettro. [15] [16]

L'accoppiamento gascromatografo/spettrometro di massa permette di ottimizzare l'identificazione dei composti: il primo li separa, il secondo analizzerà flussi scanditi nel tempo.

Il risultato è un grafico nel tempo, chiamato cromatogramma (Figura 6), nel quale si possono osservare dei picchi (ognuno relativo ad una diversa molecola), che rappresentano la percentuale relativa delle diverse molecole.

Abundance



Time->

Figura 6. Cromatogramma del bio-olio

Il cromatogramma è molto complesso e dà un'idea di quanto lo sia anche la composizione del bio-olio. Infatti, non è possibile identificare in maniera chiara e completa tutte le molecole presenti; ciò è causato dalla mancanza di corrispondenze esatte nelle librerie impiegate. (Database: mass spectral library - NIST 14)

In Tabella 1 sono riportate tutte le sostanze che sono state identificate, esse ricoprono circa il 66% del totale presente:

Tabella 1. Composizione del bio-olio

nome	Qual %	RT	%
4-metil2-undecene	46	6.111	0.6%
2-metil-3-eptene	46	6.197	0.4%
2,3-Dimetil-3-eptene	62	6.996	0.2%
Piridina	91	7.95	0.3%
3-metil-1-butanol	90	8.792	0.6%
1-Idrossi-2-propanone	80	12.381	0.8%
4-Isopropil-1,3-cicloesanedione	60	14.107	1.4%
2-Ciclopenten-1-one	91	14.691	0.2%
2-metil-2-ciclopenten-1-one	90	15.292	0.3%

3,4-dimetil-3-Cicloepten-1-one -	49	18.77	0.5%
Acido acetico	91	20.294	1.8%
2-Propanone	46	20.81	0.3%
1-(2-furanil)-etanone	70	22.528	0.4%
3-metil-2-Ciclopenten-1-one	94	22.668	0.4%
1,2,4-trimetil-cicloesano	49	23.724	0.6%
2,3-dimetil-2-Ciclopenten-1-one	90	23.829	0.3%
Butirrolattone	80	28.735	0.3%
1,8-mentandien-4-ol	43	29.646	0.4%
Acetofenone	91	29.956	0.7%
2-Furanmetanol	94	31.367	0.8%
2-Idrossi-3-metil-2-Ciclopenten-1-one	96	39.727	0.8%
1,2,4-Trimetil-4-isopropilcicloesane	50	40.069	0.6%
2-methossifenolo	95	41.362	0.8%
Feniletil alcol	94	43.83	1.0%
Creosol	95	46.102	0.3%
Bifenile	95	46.943	0.6%
Feniletil Alcol	94	48.884	2.0%
4-etil-2-metossi-Fenolo	76	49.667	0.9%
Ciclobutanolo	53	51.877	0.5%
p-cresolo	95	52.48	1.2%
3-etilfenolo	96	52.826	0.7%
Caprolattame	95	55.852	1.4%
4-etilfenolo	91	56.629	1.0%
Vinilguaiacolo	95	57.214	0.5%
Metil Esadecanoato	92	58.262	0.7%
2,6-dimetossi- Fenolo	96	59.961	1.5%
Fluorene	93	61.348	0.4%
isoeugenol	97	62.768	0.7%
3,5-Dimetossi-4-Idrossitoluene	93	62.982	0.5%
1,4:3,6-Dianidro glucosio	94	64.309	0.3%
Etil succinato	83	64.452	4.2%
2,3,5-Trimetossitoluene	90	64.896	1.3%
Acido benzoico	95	65.824	5.6%
Acido dodecanoico	99	67.582	0.2%
acido 4-metil- Benzoico	97	69.002	0.6%
1,2,3,5-tetrametilcicloesano	47	70.485	0.5%

Acido Etilbenzoico	96	71.635	0.5%
Antracene	89	72.909	0.2%
Acido Tetradecanoico	98	73.453	0.8%
(E)-2,6-Dimetossi-4-(prop-1-en-1-il)fenolo	94	74.079	0.7%
Acidopentanoico	99	76.138	0.5%
Tetradecane	86	78.557	0.7%
Acido esaadecanoico	99	78.806	13.8%
1,1,3,5-tetrametilcicloesano	47	80.131	0.4%
Idrochinone	45	82.573	1.3%
N-butil- Benzenesulfonammide	91	83.146	0.9%
Acido Ottadecanoico	99	85.516	2.2%
Acido 9,12-Octadecadienoico	99	89.155	3.7%

Nella prima colonna sono elencati i nomi dei composti, nella seconda colonna la percentuale di affidabilità del dato rilevato, nella terza appare il tempo di ritenzione tipico di ogni specie, mentre nell'ultima colonna la concentrazione della rispettiva sostanza. I colori e le diverse sfumature utilizzati nella seconda colonna vogliono evidenziare l'affidabilità dei dati ricavati: per percentuali >80% il dato è certo, tra 70-80% il dato è probabile e al di sotto del 70% è incerto.

In breve, possiamo concludere che l'olio pirolitico è composto principalmente da:

- *composti furanici*, derivati dalla degradazione delle catene di cellulosa e dalle brevi catene non aromatiche della struttura della lignina;
- *composti aromatici*, ottenuti dalla degradazione primaria delle strutture aromatiche della lignina stessa;
- *acido acetico*, formatosi attraverso reazioni di decomposizione avanzata di molecole furaniche e dei pendagli delle strutture aromatiche, principalmente in fase vapore;
- *acidi grassi* a lunga catena, realisticamente estratti in corrente di vapore nei primi stadi della pirolisi che ne evitano la degradazione decarbossilativa (la perdita del carbonile) durante la pirolisi;
- *composti azotati*, dovuti alla degradazione del materiale proteico residuo, tramite reazioni di ciclizzazione radicalica ed inclusione in composti aromatici (piridina).

2.1.2.3. Preparazione della bio-resina

Come descritto precedentemente, le resine epossidiche sono costituite da due componenti: la resina base, precursore della resina epossidica, e l'indurente, che di solito è un'ammina. Per la realizzazione delle resine epossidiche preparate e studiate in questo lavoro, la proporzione utilizzata tra questi due componenti è sempre di 2:1 (2 di resina base ed 1 di indurente).

La prima parte del progetto riguarda la preparazione e la caratterizzazione di resine epossidiche in cui l'ammina è parzialmente sostituita da olio prodotto dalla pirolisi del canapulo. Dunque, l'indurente è composto da una miscela di ammina e bio-olio.

Per capire come variano le proprietà di tali resine in relazione al contenuto di bio-olio, sono state realizzate cinque tipologie di resine epossidiche: una, che verrà chiamata resina commerciale, realizzata con i materiali tradizionali, fondamentale per confrontare le restanti quattro, che verranno chiamate bio-resine, realizzate con differenti percentuali di olio pirolitico.

Mantenendo invariata la proporzione resina base/indurente 2:1, le proporzioni di olio pirolitico/ammina commerciale adottate sono le seguenti: 1:8, 1:4, 1:2, 1:1.

Nella Tabella 2 sono riassunti i nomi che saranno utilizzati per identificare le differenti tipologie di resina epossidica realizzate e le rispettive proporzioni di resina base, bio-olio e ammina adoperate.

Tabella 2. Tipologie di resina epossidica e relative proporzioni dei composti presenti. In parentesi sono riportate le percentuali relative alla composizione dell'indurente

NOME	RESINA BASE	INDURENTE	
		BIO-OLIO	AMMINA
Resina commerciale	$\frac{2}{3}$	/	$\frac{1}{3}$ (100%)
EP bio 1:8	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{27}$ (11.1%)	$\frac{8}{27}$ (88.9%)
EP bio 1:4	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{15}$ (20.0%)	$\frac{4}{15}$ (80.0%)
EP bio 1:2	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{9}$ (33.3%)	$\frac{2}{9}$ (66.7%)
EP bio 1:1	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{6}$ (50.0%)	$\frac{1}{6}$ (50.0%)

Il procedimento per la preparazione delle resine (resina commerciale e bio-resine) è il seguente: l'olio pirolitico e l'ammina, dopo essere state pesate con una bilancia analitica, sono state introdotte in un becher e miscelate accuratamente a temperatura ambiente; successivamente, la miscela, che ricopre la funzione di agente polimerizzante, è stata aggiunta alla resina base a temperatura ambiente ed agitata per qualche minuto. Il prodotto è stato versato in stampi di silicone di due forme differenti, a seconda del tipo di analisi a cui le resine verranno sottoposte. In seguito, gli stampi sono stati disposti in forno alla temperatura di 80°C per 16 ore e poi alla temperatura di 110°C per ulteriori 4 ore.

2.2. Metodi

In seguito è riportata la descrizione dei metodi e dei relativi strumenti utilizzati per la caratterizzazione dei materiali preparati. Inoltre, è presente un'introduzione alla metodologia LCA, l'analisi del ciclo vita.

2.2.1. Tecniche di caratterizzazione

2.2.1.1. Calorimetria differenziale a scansione – DSC

La calorimetria differenziale a scansione (Differential Scanning Calorimetry – DSC) è un tipo di analisi termica che registra le transizioni di fase di un materiale quando è sottoposto a flussi termici, in funzione della temperatura o del tempo. Attraverso le transizioni di fase, dovute alle proprietà chimico-fisiche del materiale, la DSC permette di determinare la temperatura di transizione vetrosa, quella di fusione e cristallizzazione, l'entalpia di fusione e di cristallizzazione.

Esistono due tipologie di calorimetri a scansione differenziale, chiamati calorimetro a flusso di calore e calorimetro a compensazione di potenza. In entrambi i casi viene misurata la differenza di calore (assorbito o rilasciato) tra un crogiolo di riferimento e un crogiolo contenente il campione che si vuole analizzare.

Il crogiolo è una capsula rigorosamente chiusa e tarata, realizzata con materiale resistente alle temperature raggiunte durante l'analisi, solitamente è realizzato in alluminio; come crogiolo di riferimento è adoperato un crogiolo vuoto, in modo che non possa subire transizioni di fase. I crogioli sono inseriti in una cella riscaldante, dove, grazie ad un flusso di azoto, vengono riscaldati in modo uniforme in un ambiente inerte. Nella DSC a flusso di calore, il campione e il crogiolo vuoto sono collocati nella stessa fornace e ciascuno di essi è munito di una propria termocoppia; dunque, è registrato il differenziale di temperatura, che sarà poi utilizzato per calcolare il flusso di calore.

Nella DSC a compensazione di potenza, detta anche a doppia fornace, il crogiolo di riferimento e quello con il materiale che si vuole studiare, sono riscaldati indipendentemente e mantenuti alla medesima temperatura. È registrata la differenza tra le quantità di calore necessarie ad incrementare la temperatura dei due crogioli. Nel caso in cui, durante il riscaldamento, si verificasse un fenomeno termico, il calore richiesto per mantenere le due temperature uguali sarà maggiore o minore a seconda che il processo sia rispettivamente endotermico o esotermico. [17]

I dati registrati durante il processo sono utilizzati per ottenere un grafico che mette in relazione il flusso di calore specifico (W/g) richiesto e la temperatura dei crogioli (°C).

Dalla lettura di tale grafico, chiamato termogramma, è possibile risalire alle grandezze che si vogliono conoscere; nel presente lavoro l'obiettivo è quello di confrontare le temperature di transizione vetrosa (*glass transition*, T_g) delle diverse tipologie di resina epossidica realizzate e valutare l'eventuale presenza di picchi esotermici, indice del fenomeno del post-curing.

2.2.1.2. Analisi termica dinamico-meccanica – DMTA

I polimeri, come le resine epossidiche realizzate, sono definiti materiali viscoelastici, cioè materiali in grado di comportarsi sia come un solido elastico, che come un fluido viscoso. L'analisi termica, dinamico-meccanica (Dynamic Mechanical Thermal Analysis – DMTA) permette di risalire alle proprietà meccaniche dei materiali, descritte attraverso il modulo conservativo (*storage modulus*), il modulo dissipativo (*loss modulus*) e l'angolo di fase (*phase angle*).

I dati risultanti forniscono informazioni relative alle transizioni delle macromolecole, difatti la DMTA effettua una misura sensibile della mobilità delle macromolecole all'interno dei materiali.

Durante l'analisi, sul provino è applicata una sollecitazione meccanica sinusoidale:

$$\sigma(t) = \sigma_{max} \sin \omega t$$

Dove, $\sigma(t)$ è la sollecitazione al tempo t , σ_{max} è l'ampiezza della sollecitazione massima e ω è la velocità angolare di oscillazione.

La sollecitazione applicata porta alla deformazione del materiale, anch'essa sinusoidale:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{max} \sin(\omega t + \delta)$$

Dove, $\varepsilon(t)$ è la deformazione al tempo t , ε_{max} è la massima deformazione e δ è l'angolo di fase.

Nei materiali puramente elastici, sollecitazione e deformazione sono in fase, quindi l'angolo δ è nullo, in quelli puramente viscosi le fasi differiscono di 90° .

Per quanto riguarda i materiali viscoelastici invece, essi sono caratterizzati da un angolo di fase compreso tra i due precedenti valori. Tali grandezze vengono messe in relazione per definire il modulo conservativo E' , indice dell'energia accumulata dal materiale in seguito allo sforzo applicato, e il modulo dissipativo E'' (Pa), che invece rappresenta l'energia dissipata, rispettivamente:

$$E' = \frac{\sigma_{max}}{\varepsilon_{max}} \cos\delta$$

$$E'' = \frac{\sigma_{max}}{\varepsilon_{max}} \sin\delta$$

Il primo rappresenta la parte elastica ed è correlato alla rigidità del campione, il secondo rappresenta la parte viscosa ed è correlato alla capacità del campione di dissipare energia meccanica attraverso il movimento molecolare.

La tangente dell'angolo di fase, detta fattore di perdita, quantifica il comportamento viscoelastico: si parla di materiale puramente elastico se l'angolo di fase è nullo, puramente viscoso se l'angolo è pari a 90° . [18] [19]

In breve, la DMTA consente di descrivere il comportamento di un materiale in funzione della temperatura e della frequenza di sollecitazione a cui è sottoposto.

Per effettuare l'analisi è stato utilizzato il *DMA Q800 (TA Instruments)*, analizzatore dinamico-meccanico, grazie al quale è possibile applicare differenti modalità di sollecitazione utilizzando differenti morsetti per campioni, a seconda della natura del materiale che si vuole analizzare.

La modalità adoperata per la caratterizzazione delle resine epossidiche realizzate si chiama dual cantilever bending ed è raffigurata nella Figura 7.



Figura 7. Provino inserito nel dual cantilever bending

Il campione è bloccato su un supporto ad entrambe le estremità, nel mezzo sarà sollecitato da un cantilever. Contemporaneamente alla sollecitazione, il campione è riscaldato a velocità costante nell'intervallo di temperatura desiderato.

2.2.1.3. Analisi tribologica

La tribologia è la scienza che studia l'interazione di superfici solide in moto relativo tra loro. La parola deriva dal greco *tribos*, che significa strofinare. Essa si occupa dello studio di lubrificanti, attrito ed usura.

La trattazione dello studio dei lubrificanti esula dallo scopo del presente progetto, poiché non è stato usato nessun tipo di lubrificante durante le analisi.

La tribologia riveste un ruolo fondamentale per la crescita sostenibile dell'industria: valori elevati di attrito e usura implicano un elevato consumo di materiali ed energia, oltre a rappresentare la principale causa del fine vita dei materiali. La realizzazione di materiali caratterizzati da bassi valori di attrito e usura favorisce la riduzione del consumo di materie prime ed energie, portando un vantaggio per l'economia e per l'ambiente. [20]

Uno dei precursori della tribologia è Leonardo da Vinci, il quale alla fine del XV secolo svolse studi sperimentali relativi all'attrito e realizzò schemi ingegnosi per la sua misurazione. Il suo lavoro, che riveste ancora tutt'oggi un ruolo scientifico importante, fu divulgato solo nel XX secolo, grazie allo studio sulla tribologia svolto da Dowson.

La tribologia è un campo in continuo sviluppo, soprattutto perché le variabili che influenzano le proprietà tribologiche dei materiali e la loro misurazione sono numerose. Le prime dipendono dal tipo di materiale, dalla geometria, dalle condizioni della superficie e dalla sua topografia; la loro misurazione, invece, è influenzata dalle condizioni di lavoro, quali: la distribuzione della pressione presente all'interfaccia di contatto, la velocità relativa, la distanza di scorrimento, la temperatura e l'umidità relativa. [21]

Il COF (*Coefficient Of Friction*, coefficiente di attrito) è definito "come il rapporto tra due forze che agiscono, rispettivamente, perpendicolarmente e parallelamente a un'interfaccia tra due corpi in moto relativo o in procinto di esserlo"; è una grandezza adimensionale e descrive la facilità con cui i materiali scivolano l'uno sull'altro. Nel corso dei secoli sono stati numerosi gli scienziati che si sono dedicati allo studio del fenomeno dell'attrito, tra i più importanti spiccano da Vinci, Coulomb e Amontons. A quest'ultimo sono attribuite le leggi sull'attrito:

- i. la forza d'attrito è direttamente proporzionale al carico applicato;
- ii. la forza d'attrito è indipendente dall'area apparente di contatto.

Esistono due tipi di coefficiente d'attrito: statico e dinamico. Il primo descrive l'attrito che si oppone all'inizio del moto relativo e il secondo l'attrito che si oppone alla continuazione di tale moto. Essi sono quindi definiti dai rapporti:

$$\mu_s = \frac{F_s}{N}$$

$$\mu_k = \frac{F_k}{N}$$

Dove F_s è la forza necessaria per impedire il movimento tra i due corpi, F_k quella necessaria per mantenere il moto relativo e N la forza normale all'interfaccia dei due corpi; la forza d'attrito agisce sempre tangenzialmente all'area di contatto.

L'energia associata alla forza d'attrito può essere immagazzinata nel materiale o dissipata in modalità differenti: una parte può essere convertita in calore, una parte causare vibrazioni, una parte può portare alla deformazione del materiale e una parte può causare la creazione di nuove superfici, quindi l'usura. [22]

L'usura, processo che porta alla perdita di materiale da una superficie solida, può verificarsi in più modi, che dipendono dalla natura del materiale delle superfici che interagiscono e dalle condizioni operative.

I tipi di usura sono diversificati in: usura abrasiva, usura adesiva, fatica superficiale, usura da sfregamento ed usura erosiva.

L'usura abrasiva si verifica quando una superficie dura e ruvida scivola su una superficie relativamente morbida.

L'usura adesiva descrive il fenomeno in cui le asperità subiscono una deformazione plastica, vengono saldate assieme a causa di alte temperature locali e causano la rimozione del materiale quando i legami che si sono formati si rompono.

La fatica superficiale comporta l'indebolimento e la successiva nascita di crepe che possono causare la perdita di materiale; l'usura da sfregamento invece, è causata da un movimento relativo oscillatorio tra le due superfici; infine, l'usura erosiva riguarda particelle dure che colpiscono una superficie solida provocando la rimozione del materiale. È improbabile che l'usura sia provocata da uno solo dei meccanismi descritti. [20]

Per comprendere al meglio i fenomeni tribologici, negli ultimi secoli sono stati progettati e realizzati numerosi strumenti, chiamati tribometri. Essi sono utilizzati per studiare i fenomeni di attrito di svariate tipologie di materiali, ma l'interesse è rivolto specialmente ai materiali viscoelastici, caratterizzati da proprietà vantaggiose che vengono sfruttate in numerosi campi applicativi.

Esistono differenti tipologie di tribometro, essi possono essere classificati in base al meccanismo di contatto tra materiale testato e contro-faccia (contatto puntuale, lineare o di zona), in base al tipo di movimento della parte mobile (lineare, rotatorio o combinato). [21]

Lo strumento utilizzato per studiare l'attrito e l'usura delle resine epossidiche oggetto del presente studio è un tribometro *HT CSEM* del tipo *Pin on Disc*.

Il cuore del tribometro è costituito da un disco rotante, sul quale è fissato il campione in esame, e da una sfera inserita in una leva rigida collegata ad un supporto.

La leva è caricata applicando dei pesi, il disco è posto in rotazione ed il campione è dunque usurato. Il tribometro quindi fornisce un carico di contatto normale tra il perno fisso munito di sferetta e il disco rotante, misura la forza di attrito risultante e calcola il coefficiente d'attrito; mentre la velocità di usura è dedotta dal volume di materiale perso durante la prova, misurato successivamente grazie ad un profilometro.

2.2.1.4. Profilometria

L'analisi profilometrica è una tecnica utilizzata per studiare la superficie dei materiali. Per analizzare in dettaglio la morfologia delle tracce d'usura, con l'obiettivo di calcolare la velocità di usura delle diverse tipologie di resina epossidica, è stato utilizzato un profilometro a contatto (*Form Talysurf 120*), presente presso il CNR-STEMS di Torino.

Esso è dotato di uno stilo conico in diamante montato su un braccio che scorre sulla superficie del provino da analizzare.

Seguendo eventuali irregolarità della superficie, il braccio subisce degli spostamenti, che sono registrati da un trasduttore che amplifica i segnali elettrici.

La punta si muove parallelamente alla superficie, misurando la profondità dei picchi e delle valli. Sono effettuate molteplici scansioni parallele che, una volta combinate, forniscono una mappa 3D del profilo.

La velocità di usura, misurata in $\text{mm}^3/(\text{m}\cdot\text{N})$ è calcolata attraverso l'equazione di Archard [20]:

$$k_w = \frac{V}{s \cdot N} \quad (\text{eq 2. 1})$$

dove, V rappresenta il volume di materiale asportato, s la lunghezza di scorrimento, quindi ottenuta dalla circonferenza tracciata dal *pin* per il numero di giri effettuati ed N il carico applicato.

2.2.2. Analisi del ciclo vita – LCA

L'ultimo passaggio del presente progetto prevede la valutazione dell'impatto ambientale ed il consumo di energia legati alla realizzazione delle bio-resine.

Lo strumento utilizzato per svolgere questo tipo di analisi è il Life Cycle Assessment (LCA), definito come "processo che consente di valutare gli oneri ambientali associati ad un prodotto, a un processo o ad un'attività, identificando e quantificando l'energia e i materiali utilizzati e i rifiuti rilasciati nell'ambiente, identificando e valutando le opportunità di apportare miglioramenti ambientali. La valutazione include l'intero ciclo vita del prodotto, del processo o dell'attività, che comprende l'estrazione e la lavorazione delle materie prime, la produzione, il trasporto e la distribuzione, l'uso, il riutilizzo, la manutenzione, il riciclaggio e lo smaltimento finale." (SETAC, 1991).

In breve, l'LCA è uno strumento indispensabile per raggiungere lo sviluppo sostenibile, poiché permette di stimare, in modo oggettivo, il consumo di energia e materiali e il rilascio dei rifiuti in ambiente in ogni fase del ciclo vita del sistema analizzato; grazie a tali informazioni, è possibile comprendere quali modifiche apportare per migliorarne le prestazioni.

L'idea dell'analisi del ciclo vita trova le sue radici negli anni '60, in seguito alla volontà, da parte delle industrie, di comprendere nozioni relative al risparmio di energia e al controllo strumentale delle emissioni in ambiente. Un ruolo fondamentale è stato ricoperto dalla SETAC (*Society of Environmental Toxicology and Chemistry*) che, oltre a coniare il termine LCA, pubblicò una raccolta di linee guida per l'analisi.

Solo a partire dal 1997 sono stati elaborati standard internazionali per definire in modo univoco uno strumento per effettuare l'analisi del ciclo vita [23]; oggi le norme in vigore sono: la EN ISO 14040:2006 (*Environmental management – Life cycle assessment – Principles and framework*) e la EN ISO 14044:2006 (*Environmental management – Life cycle assessment – Requirements and guidelines*).

La prima descrive in modo generale i “principi e il quadro di riferimento”; la seconda, invece, fornisce i “requisiti e linee guida” per la sua esecuzione.

2.2.2.1. Fasi dell’LCA

La EN ISO 14040 suddivide il quadro metodologico dell'analisi del ciclo vita in 4 fasi:

- I. definizione degli obiettivi e degli ambiti (*Goal and scope definition*): descrive in modo inequivocabile l'applicazione prevista, comprese le ragioni per cui lo studio è effettuato e il pubblico a cui è destinato. Indica quale sia l'unità funzionale, cioè la grandezza rispetto alla quale verrà effettuata l'intera analisi, i processi da includere nel ciclo vita del prodotto, i confini geografici e temporali. Questa fase pone le basi dell'intero studio.
- II. analisi d'inventario (*Life Cycle Inventory – LCI*): è la fase più corposa, consiste nella raccolta di tutti i flussi in ingresso e in uscita dai confini del sistema, rapportandosi all'unità funzionale precedentemente descritta. Fornisce, quindi, una descrizione dettagliata di tutte le risorse energetiche, i materiali, i semi-lavorati, i prodotti, le emissioni e i rifiuti coinvolti nel sistema studiato;
- III. valutazione degli impatti (*Life Cycle Impact Assessment – LCIA*): ha il compito di tradurre i flussi elementari in impatti sull'ambiente;
- IV. interpretazione e miglioramento (*Life Cycle Interpretation*): i risultati dell'inventario e quelli relativi agli impatti vengono interpretati per fornire una risposta agli obiettivi prefissati nella prima fase.

Ciascuna fase è costituita da diversi passaggi, che saranno descritti nel dettaglio nel capitolo 4, dedicato all'applicazione dell'LCA al caso studio.

Per eseguire l'analisi sono stati utilizzati il software openLCA 1.10.3 e il database Ecoinvent 3.8.

3. Risultati sperimentali

3.1. Proprietà termiche

La caratterizzazione termica delle bio-resine realizzate è stata effettuata tramite il calorimetro a scansione differenziale a compensazione di potenza descritto in precedenza. Nello specifico, è stato utilizzato il calorimetro *DSC Q20 (TA instruments)*, presente presso il laboratorio di caratterizzazione dei materiali polimerici del Politecnico di Torino ad Alessandria.

Per ognuna delle 5 tipologie di resina epossidica realizzate è stata prelevata la quantità necessaria da introdurre nel crogiolo: circa 6 mg, misurata per mezzo di una bilancia analitica ad alta precisione.

Successivamente il crogiolo nel quale è stato riposto il campione e il crogiolo vuoto, ossia quello di riferimento, entrambi chiusi ermeticamente, sono stati introdotti nel calorimetro a scansione differenziale.

Per il presente studio, si è utilizzata la DSC per verificare anzitutto se, durante la fase di sintesi delle resine epossidiche, il processo di curing sia stato completo, e in secondo luogo determinare la temperatura di transizione vetrosa che caratterizza ciascuna delle 5 tipologie di resina studiate.

In Figura 8 è riportato il grafico che rappresenta le curve, chiamate termogrammi, risultanti dalla 1^a corsa (*1st run*), che consiste nel riscaldamento dei campioni da 10 °C a 120 °C a 10 °C/min.

Dunque, le curve descrivono l'andamento del flusso di calore per unità di massa in funzione della temperatura dei campioni.

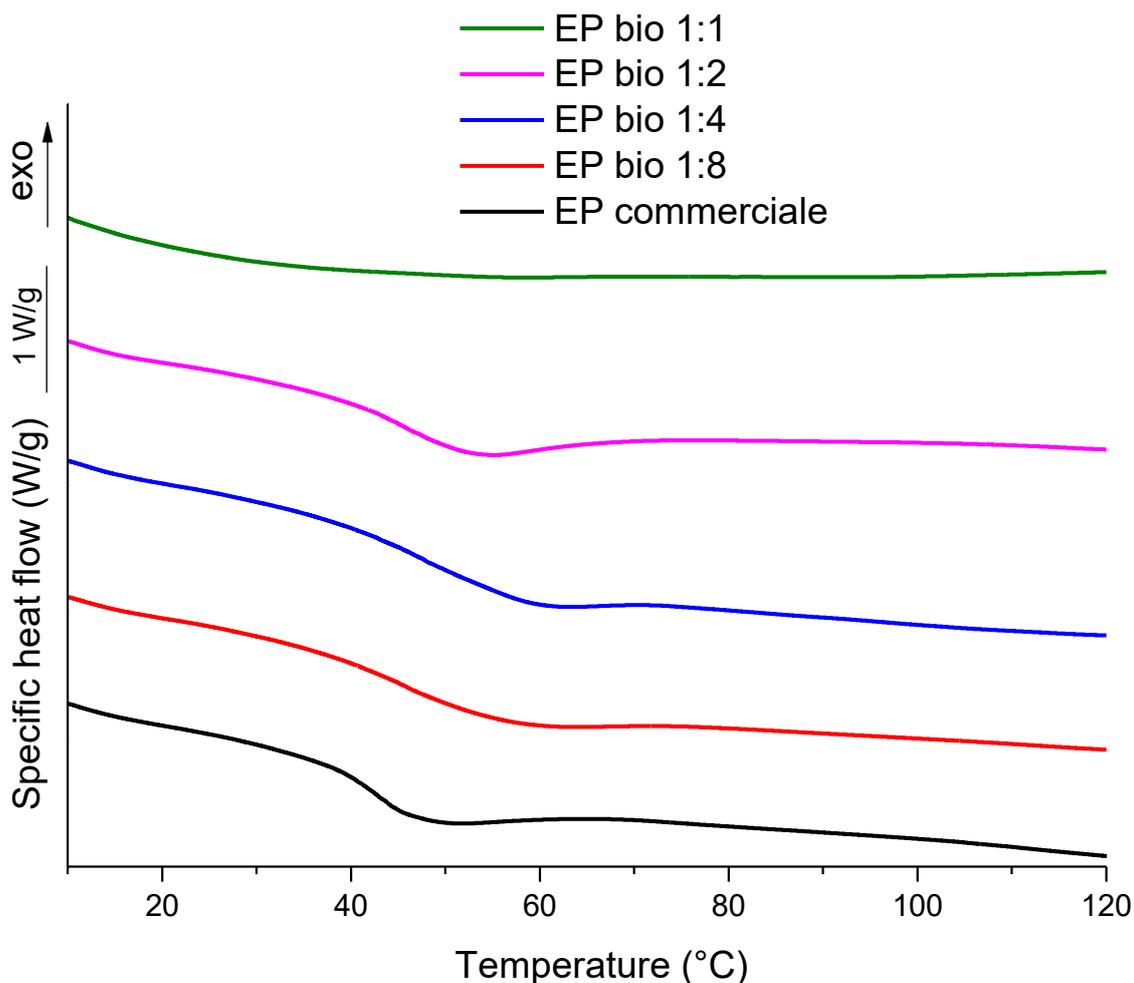


Figura 8. Termogramma DSC ottenuto dalla 1ª corsa di riscaldamento da 10°C a 120°C, relativo alle resine: commerciale, EP bio 1:8, EP bio 1:4, EP bio 1:2, EP bio 1:1

L'asse delle ordinate è affiancato da una freccia rivolta verso l'alto, che sta ad indicare la convenzione adottata per la lettura del grafico, in questo caso la cosiddetta convenzione exo-endo. Ciò significa che eventuali variazioni positive coincidono con picchi esotermici, eventuali variazioni negative invece, coincidono con picchi endotermici.

Osservando il grafico riportato in Figura 8, è evidente l'assenza di picchi esotermici, che rappresentano la cessione di calore che si verifica, per esempio, quando il materiale è soggetto a ricristallizzazione; questo denota l'assenza di fenomeni di post-curing per tutti i campioni analizzati. Di conseguenza è possibile affermare che, durante la preparazione dei campioni, le condizioni adoperate hanno consentito la completa reticolazione del composto.

Il secondo motivo per il quale è stata svolta l'analisi termica sfruttando la DSC è quello di valutare come cambia la temperatura di transizione vetrosa al variare della percentuale di olio pirolitico utilizzata per la realizzazione delle resine epossidiche.

Essa rappresenta la temperatura al di sotto della quale un materiale amorfo si comporta da solido vetroso.

Esaminando le curve, è possibile constatare che quelle relative alle EP bio 1:2, 1:4, 1:8 e a quella commerciale mostrano una variazione di pendenza nell'intervallo di temperatura che va dai 40°C ai 60°C: ciò rappresenta la fase di transizione vetrosa delle resine.

Nella Tabella 3 sono elencati i valori delle temperature di transizione vetrosa (T_g) ottenuti ricavando il valore della temperatura corrispondente al punto di flesso delle curve, calcolato con il software *Origin* come la derivata prima della curva.

Tabella 3. Temperature di transizione vetrosa ottenute dal termogramma DSC delle resine: commerciale, EP bio 1:8, EP bio 1:4, EP bio 1:2, EP bio 1:1

PROVINI	T_g (1 ^a corsa)
EP commerciale	44.0 °C
EP bio 1:8	46.1 °C
EP bio 1:4	47.9 °C
EP bio 1:2	45.9 °C
EP bio 1:1	N.D.

I valori della temperatura di transizione dei campioni realizzati con olio pirolitico non mostrano variazioni significative rispetto alla temperatura di transizione della resina epossidica commerciale. Per il campione bio-EP 1:1 non è stato possibile quantificare tale temperatura.

3.2. Proprietà dinamico-meccaniche

Attraverso la DMA, analisi dinamico-meccanica, sono state studiate le proprietà viscoelastiche delle resine epossidiche, riponendo l'attenzione sull'andamento del loro modulo conservativo al variare della temperatura. Per effettuare le analisi sono stati realizzati provini delle dimensioni di 6.20 mm x 2.8 mm x 8 cm ed è stata impiegato il *DMA Q800 (TA Instruments)*, analizzatore dinamico-meccanico, presente nel laboratorio di ricerca di Alessandria, adoperando l'apparecchio *dual-cantilever bending*. Le due estremità del provino sono fissate e il provino è sottoposto ad uno sforzo oscillatorio

con la frequenza di 1Hz; nel contempo è soggetto ad un flusso di calore, caratterizzato da una velocità di riscaldamento di 3°C/min.

Per ogni tipologia di resina sono state analizzati due provini, le curve riportate in Figura 9 ne rappresentano i valori medi.

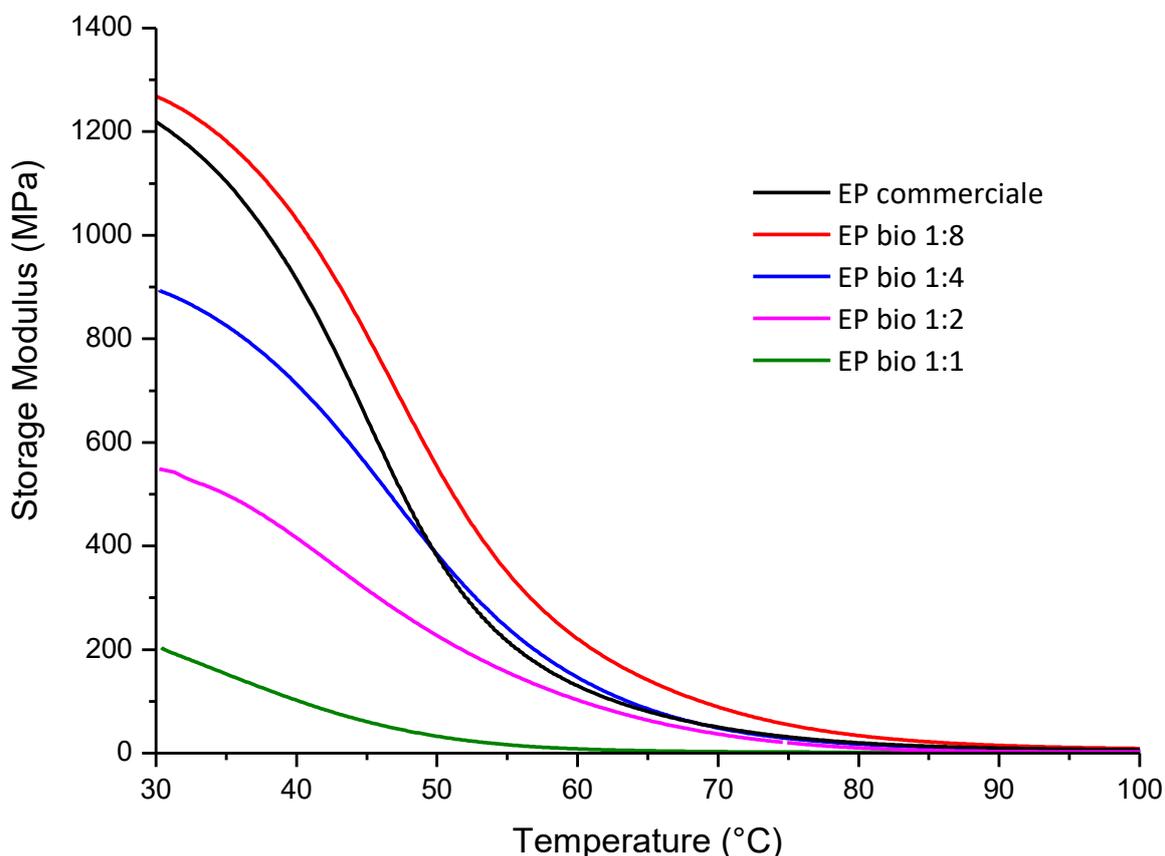


Figura 9. Modulo conservativo (E') in funzione della temperatura ottenuto dalla DMA, per le resine: commerciale, EP bio 1:8, EP bio 1:4, EP bio 1:2, EP bio 1:1

L'andamento delle curve relative alle bio-resine è qualitativamente molto simile a quello relativo alla resina epossidica commerciale (curva nera).

La EP bio 1:8 presenta valori del modulo conservativo perfino superiori rispetto a quelli della resina commerciale, sull'intero intervallo di temperatura analizzato. Invece, aumentando la concentrazione di bio-olio (i.e. EP bio 1:4, 1:2 e 1:1), il modulo conservativo nella prima parte del grafico diminuisce fino ad un ordine di grandezza. Questi risultati indicano che l'aggiunta di una minima concentrazione di bio-olio (EP bio 1:8) è in grado di aumentare la "stiffness" (rigidità) del materiale, che invece si riduce significativamente all'aumentare del contenuto di bio-olio.

3.3. Proprietà tribologiche

Per studiarne le proprietà tribologiche, le resine sono state sottoposte ad usura per mezzo del tribometro, in seguito le tracce di usura ricavate sono state osservate grazie ad un profilometro.

3.3.1. Coefficiente d'attrito

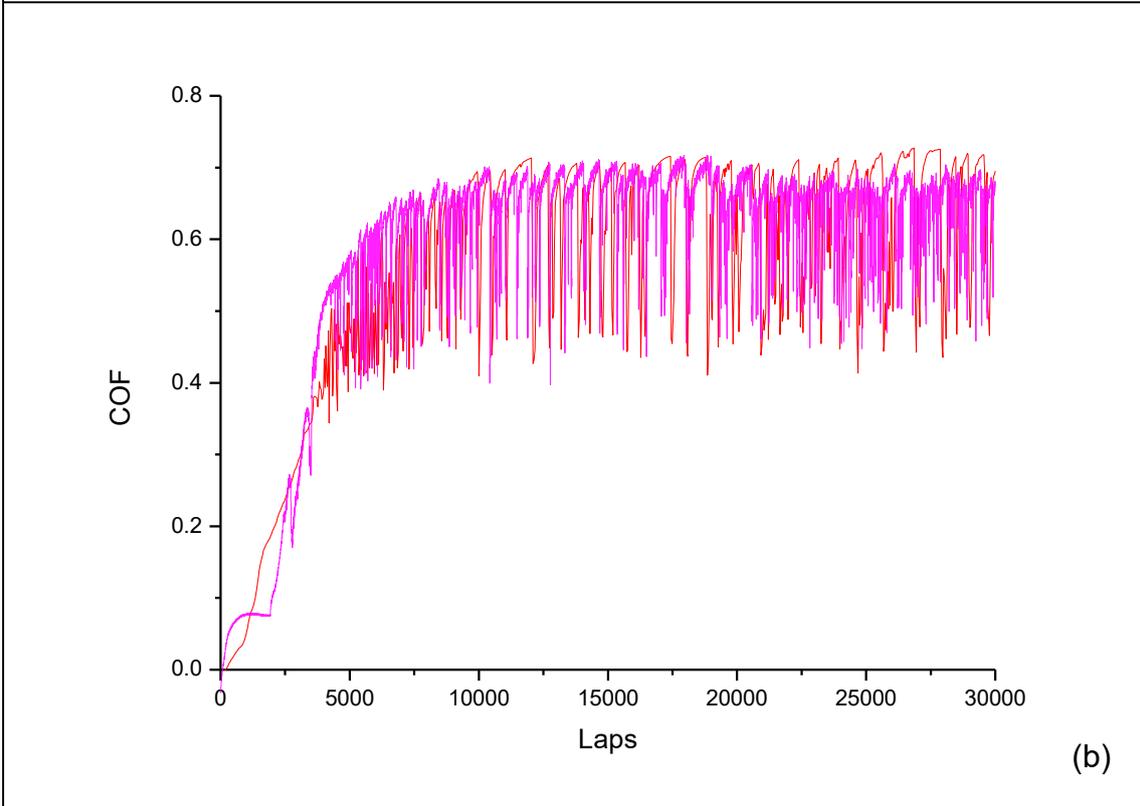
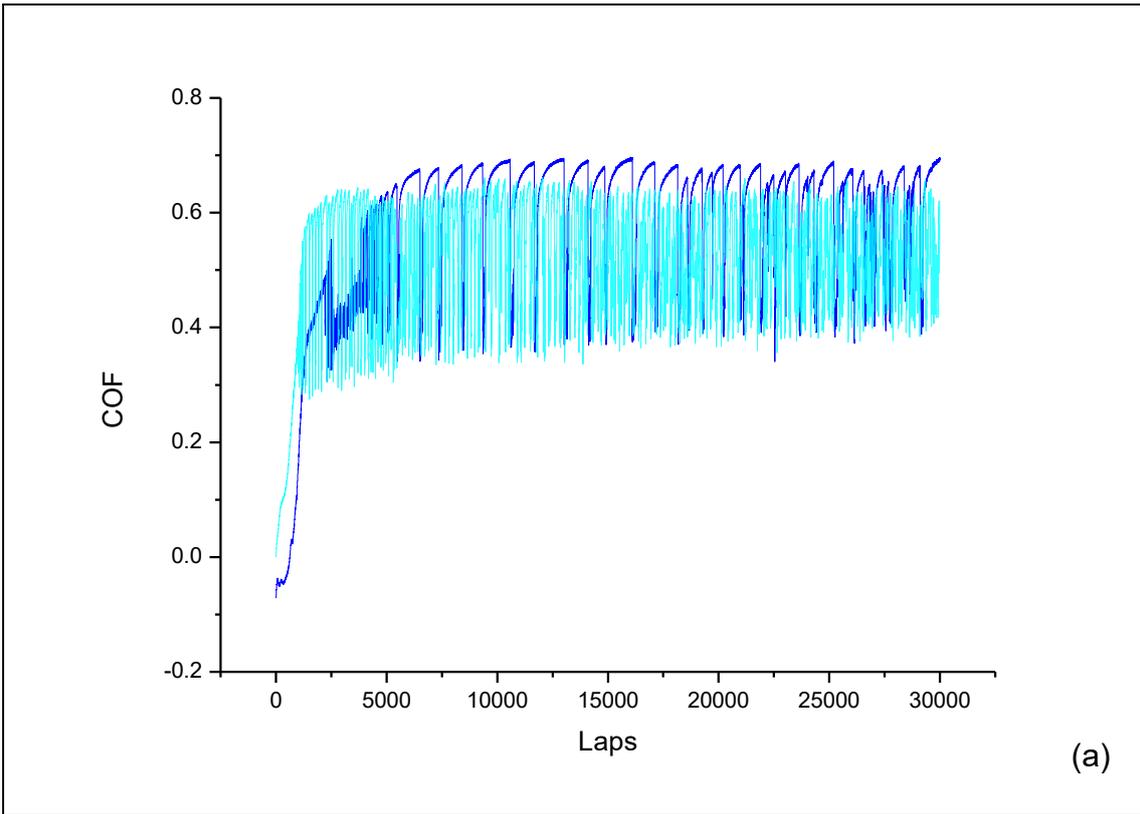
Le dimensioni dei provini utilizzati sono circa $19 \times 19 \times 4.08 \text{ mm}^3$, ognuno di essi è stato sottoposto ad usura utilizzando il tribometro HT CSEM presso il CNR-STEMS di Torino. Con l'obiettivo di avere risultati maggiormente attendibili, per ogni tipologia di resina epossidica sono stati analizzati due provini. Le prove sono state condotte utilizzando una sfera in acciaio 100 Cr6, le condizioni di lavoro adottate sono riassunte in Tabella 4.

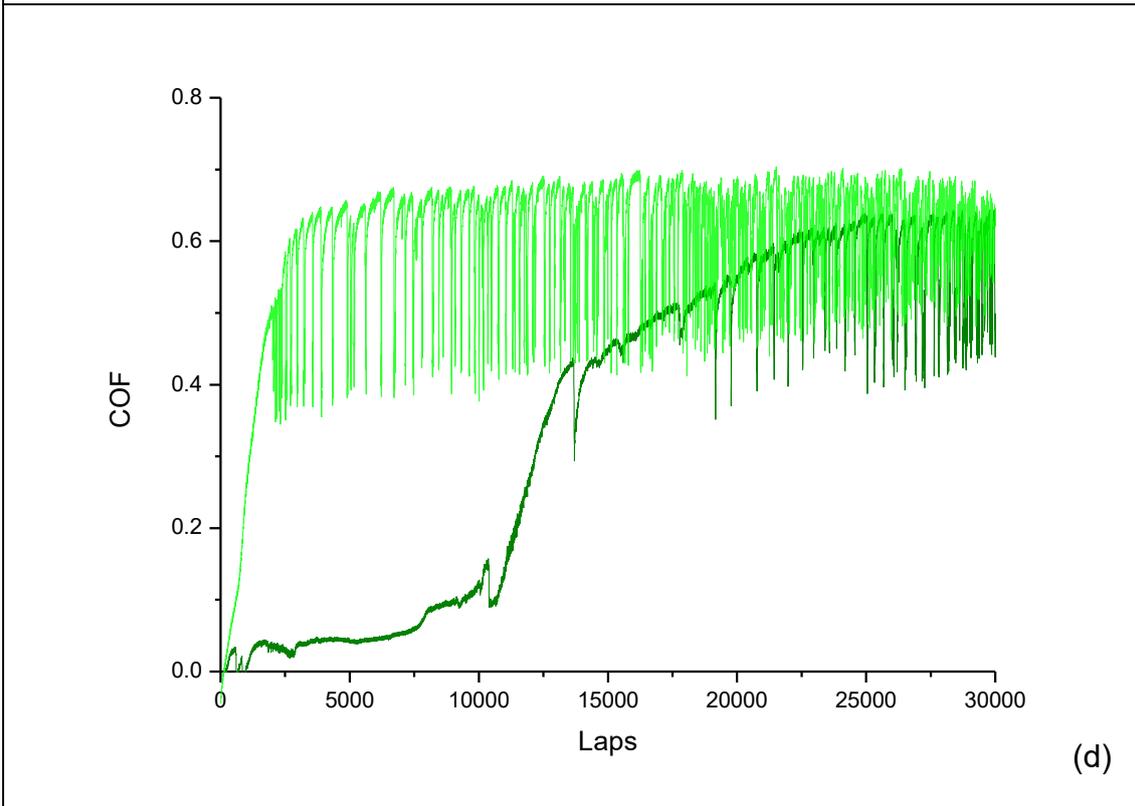
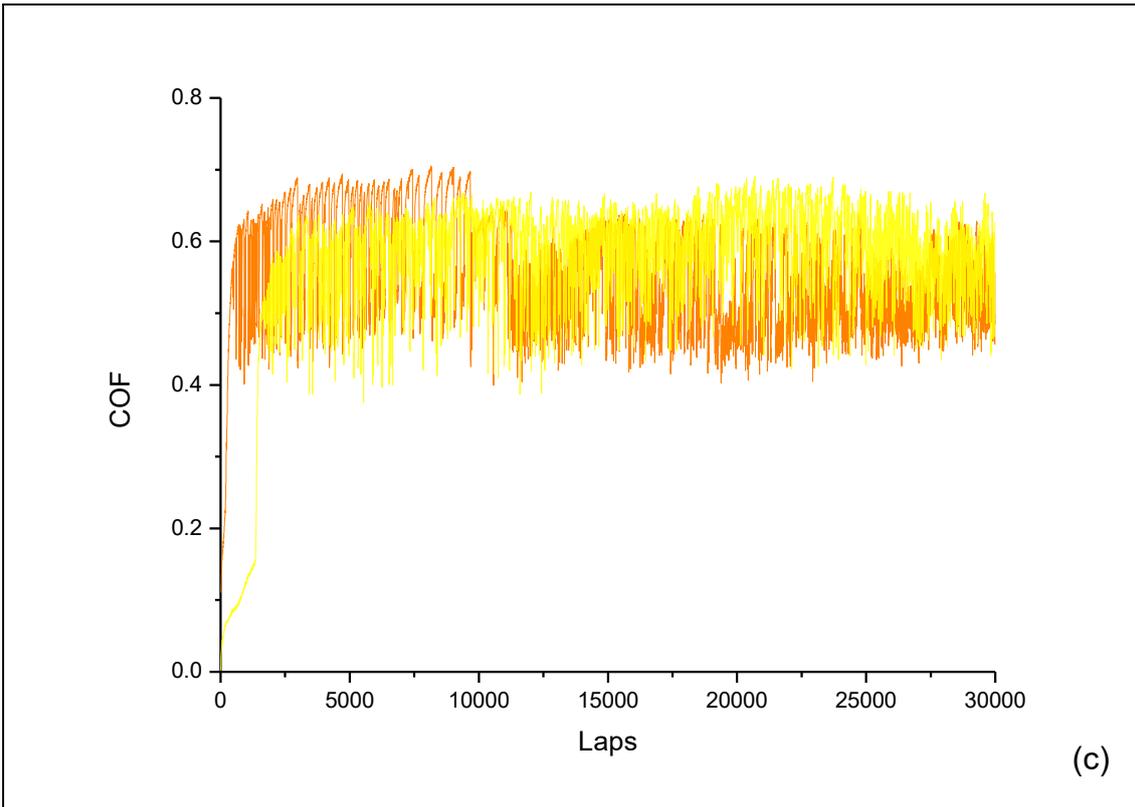
Tabella 4. Condizioni operative adottate per le prove tribologiche

Carico	7.000 [N]
Raggio	5.000 [mm]
Numero di giri	30000 [lap]
Velocità lineare	10.000 [cm/s]
Rateo di acquisizione	1.0 [Hz]
Temperatura	20 [°C]
Umidità	50.00 [%]
Diametro della sfera	6.00 [mm]

Il carico applicato e il tipo di materiale della sferetta sono scelte dettate dalla volontà di simulare una condizione quanto più gravosa.

In Figura 10 sono riportati gli andamenti del COF dei provini realizzati, due per ciascun tipo di resina epossidica, in funzione del numero di giri.





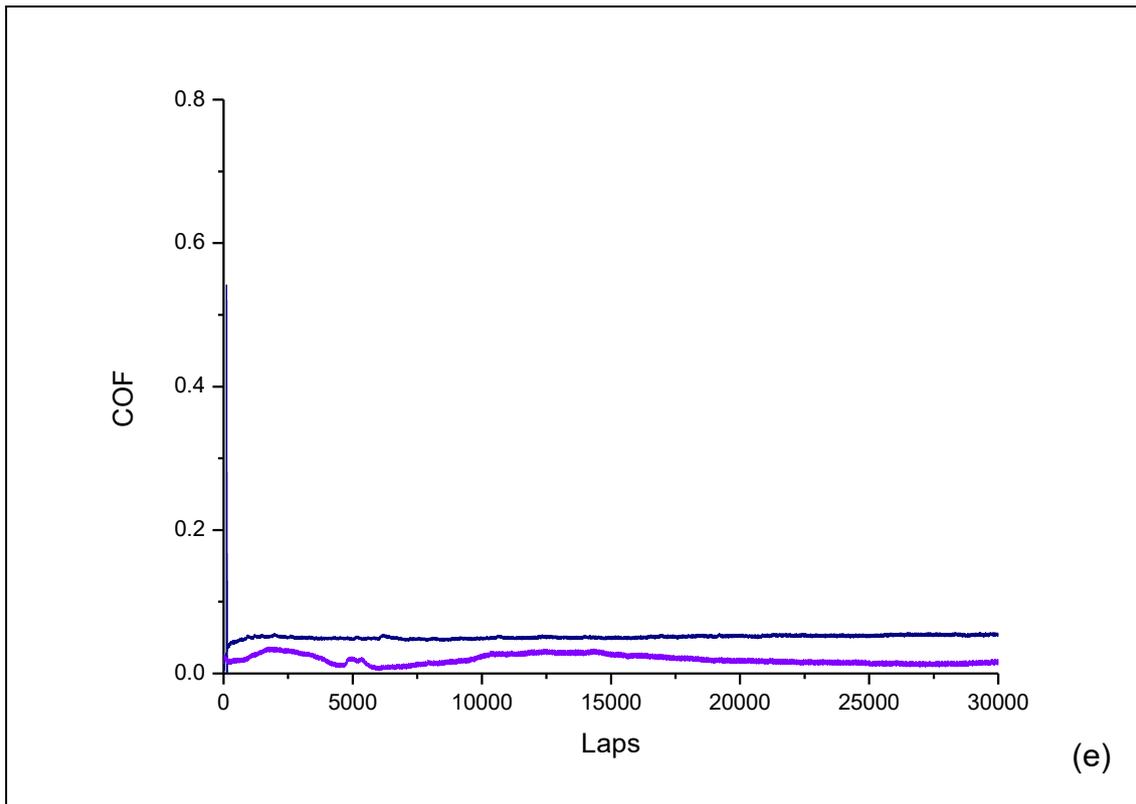


Figura 10. COF in funzione del numero di giri per i provini: EP commerciale (a), EP bio 1:8 (b), EP bio 1:4 (c), EP bio 1:2 (d), EP bio 1:1 (e)

Dalle curve si evince che, dopo una fase iniziale transitoria in cui il COF cresce rapidamente, esso si stabilizza ad un valore medio, presentando delle oscillazioni intorno a tale valore. Nei documenti presenti in letteratura, oscillazioni simili sono comunemente osservate durante le prove effettuate con il tribometro.

Come riportato da Bartoli, Duraccio et al., l'andamento oscillatorio del COF nei polimeri è legato al cosiddetto stick-slip, fenomeno causato dallo scorrimento della sfera di acciaio sulla superficie morbida. [24]

Esso è legato ai processi di attrito che si verificano durante le prove, tra i quali, i meccanismi di usura adesiva e abrasiva sono i principali responsabili: il contatto dinamico tra la sfera in acciaio e il provino causano movimenti instabili lungo il percorso di scorrimento. Poiché la superficie della resina non è perfettamente uniforme, durante la fase iniziale, il contatto dinamico tra la sfera d'acciaio e la resina porta al distacco di asperità provenienti dal materiale più morbido, quindi dalla resina. Ciò causa delle fluttuazioni della forza di attrito intorno ai valori nominali: la pressione di contatto non è costante lungo la traccia.

Il COF nel caso dei provini EP commerciale è in accordo con i dati di letteratura [24] ed il suo valore medio alto è probabilmente dovuto alla presenza di materiale asportato (*debris*, detriti di usura), che forma un terzo corpo tra l'acciaio e la resina. In Figura 11 è riportato il materiale usurato, presente sul pin, asportato durante la prova tribologica sulla resina commerciale.



Figura 11. Materiale asportato dal provino EP commerciale durante la prova effettuata con il tribometro

In Tabella 5 sono riportati i valori medi del COF di ciascuna tipologia di resina epossidica, calcolati a regime stazionario, e le rispettive deviazioni standard.

Tabella 5. Coefficienti di attrito medi calcolati a regime delle resine: commerciale, EP bio 1:8, EP bio 1:4, EP bio 1:2, EP bio 1:1

PROVINO	COF medio
EP commerciale	0.585 ± 0.068
EP bio 1:8	0.650 ± 0.011
EP bio 1:4	0.564 ± 0.045
EP bio 1:2	0.601 ± 0.031
EP bio 1:1	0.033 ± 0.025

I provini EP bio 1:8, EP bio 1:4 ed EP bio 1:2 presentano valori del COF simili a quello della resina commerciale, indicando che, a quelle concentrazioni, il bio-olio influenza poco il COF. In particolare, con la EP bio 1:8 e la EP bio 1:2 si assiste ad un incremento del COF dell'11% e di circa il 2%, rispettivamente. Al contrario, per la EP bio 1:4 il COF mostra un decremento di circa il 4%.

Un effetto più marcato è invece riscontrabile nel caso dei provini EP bio 1:1, per i quali non solo il COF non mostra oscillazioni spiccate, ma si riduce di un ordine di grandezza rispetto a quello della EP commerciale. Il motivo di questo comportamento potrebbe essere legato alla riduzione di rigidità del materiale, ma devono essere condotti studi più approfonditi, che esulano da questo lavoro di tesi, per provare a spiegare i fenomeni di usura.

3.3.2. Profili d'usura

A valle della misura con il tribometro, sono stati osservati i profili d'usura tracciati con il profilometro a contatto precedentemente descritto. L'obiettivo finale, oltre quello di osservare a livello micrometrico le tracce d'usura, è di quantificare la velocità di usura dei provini attraverso il modello di Archard (eq. 2.1).

Le grandezze da estrapolare per applicare il modello di Archard, e dunque calcolare la velocità di usura specifica sono: il volume di materiale asportato dalla superficie, la distanza di scorrimento e il carico normale applicato.

Questi ultimi sono noti poiché ricavabili dalle condizioni operative imposte in partenza: il carico normale applicato è un parametro imposto per la prova, la distanza di scorrimento è calcolata conoscendo la posizione radiale della sferetta, grazie alla quale viene calcolata la circonferenza di usura e viene moltiplicata per il numero di giri effettuati. Il volume di materiale asportato è stato calcolato tramite le informazioni fornite dal profilometro: per ogni provino sono state analizzate 4 sezioni delle dimensioni $1800 \times 2980 \pm 6 \mu\text{m}$ e per ciascuna di esse sono stati estrapolati 10 profili 2D. Ogni profilo 2D fornisce due informazioni: la profondità massima della buca e la sua area (come mostra l'esempio riportato in Figura 12); il volume è calcolato moltiplicando l'area media della sezione trasversale per il raggio della traccia.

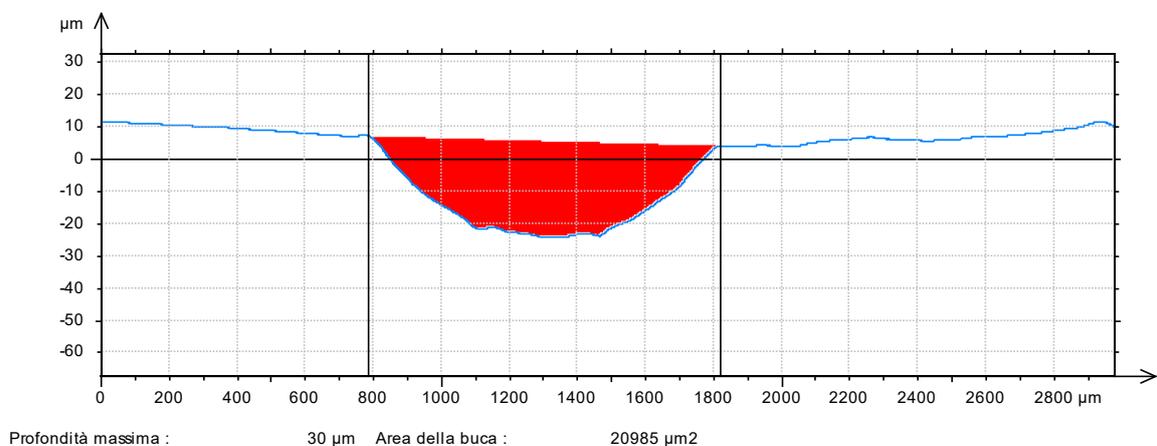
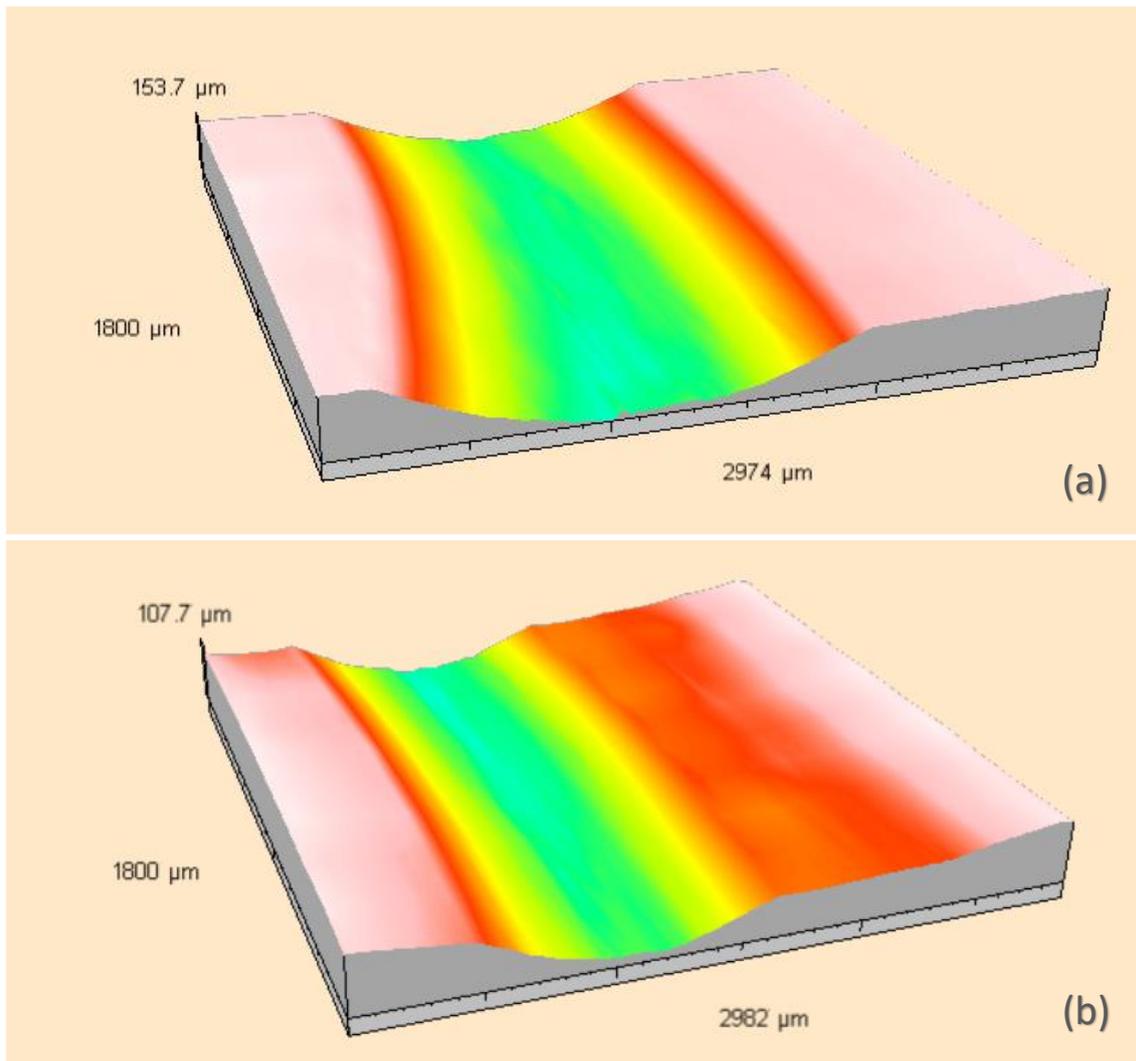


Figura 12. Profilo 2D relativo ad una sezione di un provino EP bio 1:2, ottenuto utilizzando il profilometro a stilo

Con il software è stato possibile anche ottenere delle mappe di alcune porzioni delle tracce di usura. Dalle immagini mostrate in Figura 13 è possibile osservare come varia la traccia d'usura per i provini EP commerciale, EP bio 1:8, EP bio 1:4 ed EP bio 1:2.



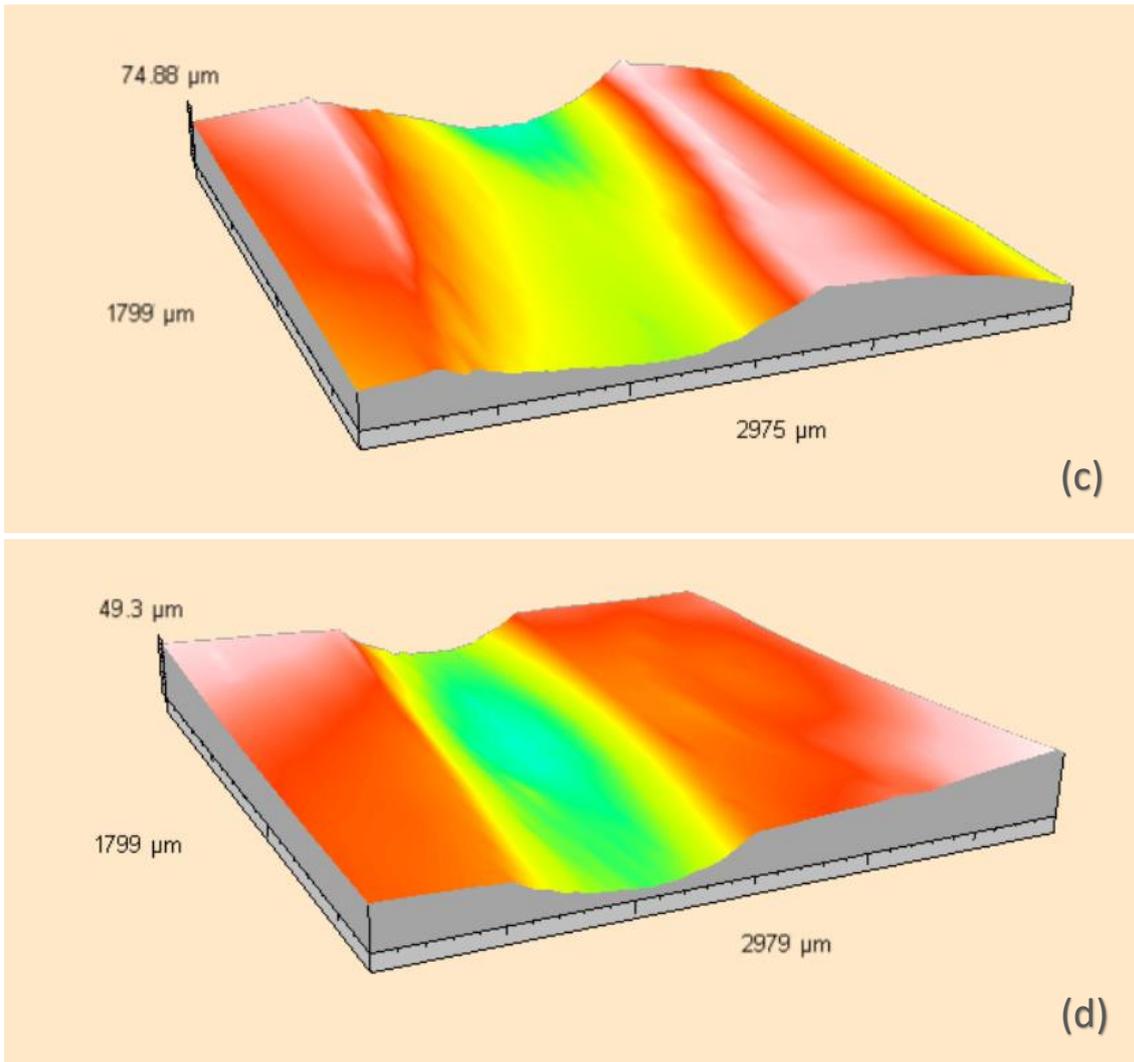


Figura 13. Mappe 3D delle superfici usurate dei provini EP commerciale (a), EP bio 1:8 (b), EP bio 1:4 (c), EP bio 1:2 (d), ottenute utilizzando il profilometro a stilo

Nelle immagini 3D, sull'asse verticale, sono riportati i valori della profondità della traccia d'usura: in particolare, per gli elementi di volume qui riportati, la massima profondità raggiunge 153.7 μm per la resina commerciale, 107.7 μm , 74.88 μm , 49.3 μm per i provini EP 1:8, EP 1:4, EP 1:2 rispettivamente.

Tra le mappe riportate non è presente quella relativa alla EP bio 1:1. Per questa bio-resina non è stato possibile rilevare la traccia d'usura attraverso il profilometro.

Ciò significa che il provino, nelle condizioni utilizzate, non subisce usura, oppure la subisce in maniera trascurabile ed al di sotto del livello di sensibilità del profilometro. La velocità di usura, riportata in Tabella 6, è quindi determinata dall'equazione di Archard (eq 2.1).

Tabella 6. Velocità specifica di usura calcolate con l'equazione di Archard delle resine: commerciale, EP bio 1:8, EP bio 1:4, EP bio 1:2, EP bio 1:1

PROVINO	k_w [mm ³ /(m·N)]
EP commerciale	$3.62 \cdot 10^{-4}$
EP bio 1:8	$1.64 \cdot 10^{-4}$
EP bio 1:4	$1.66 \cdot 10^{-4}$
EP bio 1:2	$4.01 \cdot 10^{-5}$
EP bio 1:1	–

Analizzando i valori ottenuti, anzitutto è chiaro che la velocità di usura si riduce passando dalla resina epossidica commerciale a quelle realizzate con olio pirolitico. Nello specifico, la velocità di usura dei provini EP bio 1:2 si riduce di quasi il 90% rispetto a quella delle resine commerciali. Dunque, è possibile asserire che l'utilizzo del bio-olio potenzia la resistenza all'usura delle resine.

Si può anche affermare che non c'è una correlazione prevedibile, quindi una proporzione, tra coefficiente d'attrito e velocità di usura, come spesso riportato in letteratura. [25]

Inoltre, come già osservato in precedenza, ulteriori studi devono essere condotti per provare a spiegare i fenomeni di usura coinvolti nei sistemi analizzati.

4. LCA del caso studio

Il seguente paragrafo è dedicato all'analisi del ciclo vita delle resine epossidiche precedentemente realizzate e caratterizzate: la resina commerciale e le bio-resine.

L'obiettivo è quantificare, e dunque confrontare, i consumi energetici, i materiali impiegati, le emissioni in ambiente e i conseguenti impatti legati alla realizzazione delle diverse tipologie di resina.

Prima di procedere con lo sviluppo dell'analisi, è opportuno definire la terminologia impiegata e descrivere gli elementi presenti nel software openLCA, indispensabili per effettuare l'analisi. Questi ultimi includono:

- flows, di materia o di energia, in ingresso o in uscita, ognuno caratterizzato dal nome, dal tipo di flusso (flusso elementare, prodotto e scarti) e dal tipo di grandezza fisica a cui si riferisce;
- processes, insieme di attività che trasformano gli input in output. Possono essere unità di processo o sistemi di processo. L'unità di processo è l'unità più piccola per la quale è possibile quantificare i flussi in ingresso e uscita, deve sempre essere riferita ad un flusso di riferimento. I sistemi di processo invece contengono più unità di processo, ognuna delle quali riferita ad un flusso di riferimento;
- product system, che includono tutti i processi che si intende valutare; sono definiti in base al processo di riferimento, grazie al quale è possibile effettuare l'analisi anche dei processi collegati a monte;
- projects, che permettono di confrontare gli impatti di diversi sistemi. [26]

4.1. Definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione

La prima fase, che pone le basi su cui si fonda l'intera valutazione, prevede la descrizione dettagliata dei seguenti punti: obiettivo e ambito di applicazione, unità funzionale, confini del sistema, categorie dei dati.

4.1.1. Obiettivo dello studio

“L’obiettivo dell’analisi del ciclo vita deve indicare in modo inequivocabile l’applicazione prevista, comprese le ragioni per cui lo studio viene effettuato e il pubblico a cui è destinato.” [27]

L’obiettivo prefissato è quello di effettuare un’analisi comparativa tra la produzione di resina epossidica commerciale e quella delle differenti tipologie di bio-resina. Si vuole effettuare una valutazione “*from cradle to gate*”, “dalla culla al cancello”, prendendo in considerazione, quindi, il ciclo vita del prodotto dalla fase di estrazione delle materie prime, fino alla produzione ultima.

Grazie alle analisi di caratterizzazione effettuate, è stato dimostrato che le bio-resine potrebbero sostituire, per esempio nel settore dei rivestimenti, la resina epossidica ottenuta dalla reticolazione di DGEBA e ammina. Il successo dei risultati inerenti alle proprietà tribologiche, in particolare quelli relativi alla velocità specifica di usura, comprovano che l’utilizzo delle bio-resine prolungherebbe la vita utile del materiale. Dunque, l’obiettivo è valutare se, anche dal punto di vista ambientale, sia opportuno adoperare questi materiali.

I risultati dello studio sono destinati ai ricercatori del CNR-STEMS di Torino, affinché possano capire se, dal punto di vista ambientale ed economico, sia vantaggioso o meno continuare a percorrere tale strada.

4.1.2. Unità funzionale

Essenziale per l’intera valutazione, l’unità funzionale è un parametro arbitrario di standardizzazione: delinea il riferimento a cui normalizzare ogni singolo flusso in entrata o in uscita dal sistema, quindi i risultati ottenuti dall’analisi d’inventario e dalla valutazione degli impatti saranno riportati in funzione di questo parametro.

Inoltre, definire l’unità funzionale significa avere uno strumento per confrontare diversi prodotti che svolgono la medesima funzione, come nel caso del presente progetto. [27]

L’unità funzionale selezionata per effettuare l’analisi comparativa tra resina epossidica commerciale e bio-resina epossidica è 1 kg di sostanza prodotta.

4.1.3. Confini del sistema

I confini del sistema tracciano un margine che separa il sistema che si vuole studiare dall’ambiente circostante; essi definiscono i processi, gli input e gli output che saranno inclusi nella valutazione. [27]

Il sistema preso in considerazione include il processo di produzione della resina epossidica. In riferimento alla produzione della bio-resina, le unità di processo che costituiscono il sistema sono: estrazione del canapulo, pirolisi del canapulo, sintesi della resina epossidica. Le unità di processo sono tra loro collegate: l'output di un sottosistema sarà l'input del sottosistema successivo.

Per l'estrazione del canapulo è stata utilizzato un impianto di lavorazione della canapa sito a Carmagnola (AssocanapaGroup), per la pirolisi del canapulo un reattore prototipale e per la sintesi un forno elettrico da laboratorio.

Per tutti gli strumenti adoperati sono stati inclusi i flussi elementari di materia ed energia coinvolti nella fase operativa.

Dunque, nella valutazione non sono stati considerati i processi di produzione dei singoli componenti, poiché, in base all'utilizzo durante la loro vita utile, è possibile affermare che le emissioni e i consumi di materia ed energia dovuti alla loro produzione siano trascurabili rispetto alle quantità processate nel caso studio, quindi trascurabili rispetto al flusso di riferimento e alla sua unità funzionale.

Per maggiore chiarezza, in Figura 14 sono raffigurati i confini che separano il sistema d'interesse dall'ambiente circostante, i sottosistemi che costituiscono il sistema stesso ed i flussi di materia ed energia, in input e in output, coinvolti nel processo.

Il sistema che descrive la produzione della resina commerciale, poiché non prevede l'utilizzo di bio-olio, è costituito da una sola unità di processo: la sintesi della resina epossidica. Anche in questo caso i flussi inclusi sono riferiti alla fase operativa del forno.

4.1.4. Categorie dei dati

I dati sono fondamentali per effettuare una valutazione, per cui è importante dichiarare la sorgente da cui provengono; è possibile usufruire di dati primari, provenienti direttamente dall'azienda, dati secondari, già esistenti o dati terziari, basati su valori stimati.

Nel presente studio sono stati adoperati dati primari per quantificare i flussi di materia coinvolti in tutti i processi, dati primari e terziari per quantificare i flussi di energia necessari al funzionamento e i dati secondari presenti nel database Ecoinvent 3.8.

4.2. Analisi di inventario

La realizzazione dell'inventario è la fase dell'LCA più complessa: è richiesta la modellazione del sistema, la quantificazione dei dati in input e output e i metodi utilizzati. [28]

4.2.1. Diagramma di flusso

Il modo più chiaro e pratico per introdurre il sistema che si sta analizzando è quello di rappresentarlo con un *flowchart*.

In Figura 14 è riportato il diagramma di flusso sviluppato per la produzione delle bio-resine, dove le unità di processo sono illustrate con i rettangoli, i flussi di materia in verde e i flussi di energia in rosso; il flusso di riferimento è evidenziato in azzurro.

Il sistema relativo alla preparazione della resina commerciale, invece, coinvolge solamente l'unità di processo chiamata "sintesi della resina epossidica", ricevendo in input resina base, ammina ed energia.

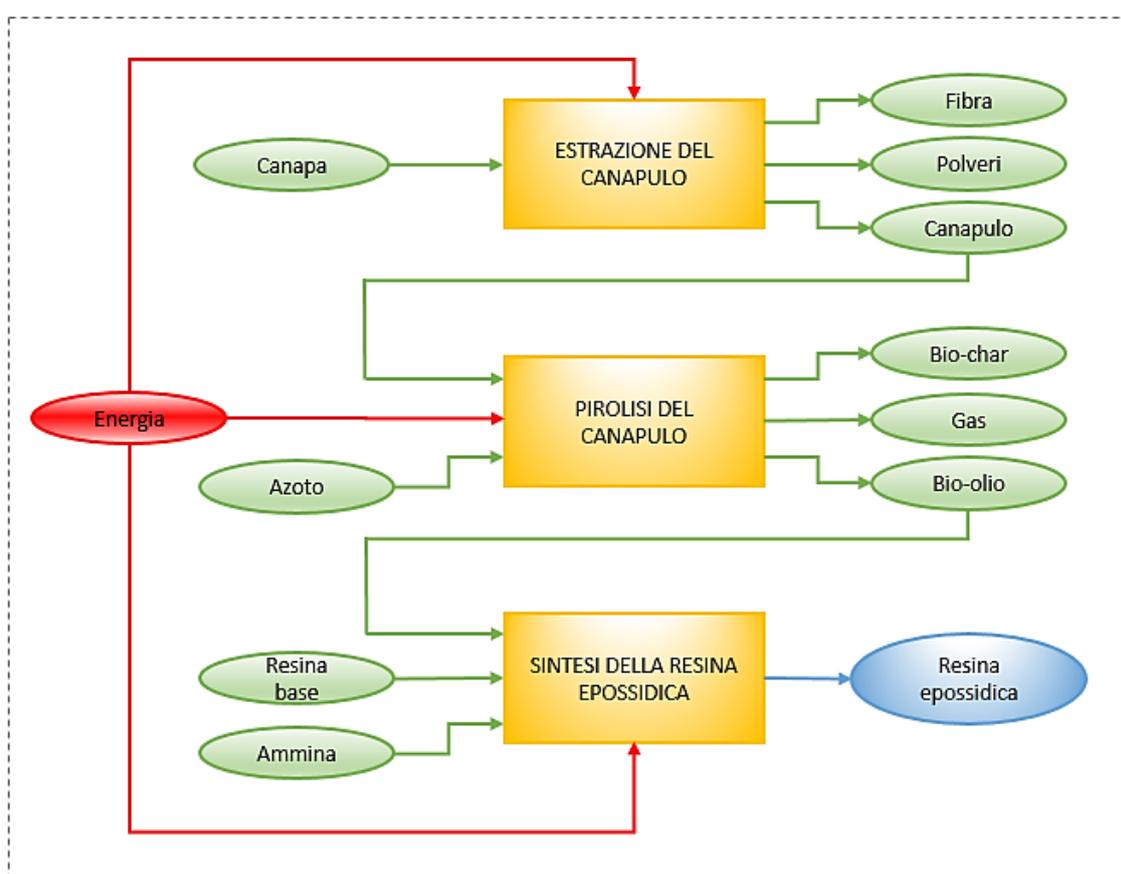


Figura 14. Diagramma di flusso per la produzione delle bio-resine

4.2.2. Raccolta dati

La raccolta dei dati da inserire nel software riguarda le quantità dei singoli materiali utilizzati, l'energia richiesta e i prodotti in uscita. Tutti i dati inseriti in ciascuna unità di processo sono riferiti all'unità di riferimento del processo stesso.

In seguito, sono riportati i dati raccolti ed utilizzati nelle singole unità di processo.

ESTRAZIONE DEL CANAPULO

La prima unità di processo rappresenta l'impianto di prima lavorazione e trasformazione della canapa, utilizzato per la separazione dei suoi costituenti: fibra e canapulo.

Come descritto nel paragrafo 2.1.2, tale operazione è stata realizzata presso l'azienda Assocanapa s.r.l. di Carmagnola (TO), dunque, la raccolta dati è frutto di dati forniti direttamente dal sito di lavorazione e dati acquisiti da report commissionati dall'azienda stessa.

Per ottenere prodotti di qualità, quindi canapulo e fibra pronti alla vendita, l'impiego della macchina sfibratrice è affiancato dall'utilizzo di ulteriori accessori e impianti, alcuni rivolti ad entrambi i materiali, altri dedicati alla lavorazione della sola fibra e altri ancora a quella del solo canapulo.

In particolare, la sezione dedicata alla separazione di fibra e canapulo è composta dalla macchina sfibratrice, da una trattrice agricola che fornisce l'energia necessaria alla macchina, e da un sistema per l'aspirazione delle polveri prodotte durante la lavorazione.

Le sezioni che invece sono finalizzate all'ulteriore lavorazione dei singoli componenti sono composte da: un impianto che include una taglierina e una pressa per balle quadrate dedicato alla sola fibra, da un molino e un setaccio elettrici dedicati al solo canapulo. Il molino elettrico a martelli serve a frantumare ulteriormente il canapulo, invece il setaccio è utilizzato per dividere le diverse pezzature ottenute.

Le percentuali dei co-prodotti relativi alla lavorazione della canapa sono state valutate sulla base dei dati riportati nel rapporto di sintesi [29]: dall'unità di canapa si ottiene il 77.5% di canapulo, il 20% di fibre e il restante 2.5% di polveri.

Il flusso di riferimento selezionato per l'impianto di prima lavorazione della canapa è 1 kg di canapulo, per cui, sapendo che l'impianto è in grado di processare 1 t/h di canapa, la quantità di canapa necessaria per ottenere 1 kg di canapulo risulta:

$$m_{canapa} = \frac{1 \text{ t}_{canapa}}{0.775} = 1.290 \text{ kg}_{canapa}$$

Conoscendo le percentuali dei prodotti ottenuti, sono state calcolate le quantità di materiale in output rapportate ad 1 kg di canapulo:

$$m_{fibra} = 1.290 \text{ kg}_{canapa} \cdot 0.200 \frac{\text{kg}_{fibra}}{\text{kg}_{canapa}} = 0.258 \text{ kg}_{fibra}$$

$$m_{polveri} = 1.290 \text{ kg}_{canapa} \cdot 0.025 \frac{\text{kg}_{polveri}}{\text{kg}_{canapa}} = 0.032 \text{ kg}_{polveri}$$

Tutti i componenti precedentemente descritti, con l'eccezione della macchina sfibratrice, sono alimentati da corrente elettrica prelevata direttamente dalla rete.

Dai dati ottenuti dal produttore, è noto che l'energia elettrica prelevata dalla rete, impiegata per processare 1 t/h di canapa ammonta a 100kWh, dunque, rapportando l'energia al flusso unitario, consegue che quella assorbita per ottenere 1 kg di canapulo pulito è di:

$$e_{el} = \frac{100 \text{ kWh}}{t_{canapa}} \cdot \frac{1 t_{canapa}}{775 \text{ kg}_{canapulo}} \cdot \frac{3.6 \text{ MJ}}{\text{kWh}} = 0.465 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}_{canapulo}}$$

Per quanto riguarda l'energia assorbita dalla macchina sfibratrice, sono state effettuate delle prove sulla trattrice agricola [30], finalizzate a quantificare il consumo di carburante utilizzato per processare 1t di canapa.

Il consumo orario registrato ammonta a 9.6 l/h e la densità del gasolio utilizzato è di 0.840 kg/dm³, dunque la portata in massa risulta essere di 8.064 kg/h.

Nel dataset è presente un flusso dedicato all'energia fornita da una macchina agricola alimentata a gasolio. Il potere calorifico del gasolio è di 45 MJ/kg. Dunque, considerando che il flusso di riferimento dell'unità di processo è 1 kg di canapulo, l'energia specifica assorbita sarà di:

$$e_{sfibratrice} = 8.064 \frac{\text{kg}_{diesel}}{t_{canapa}} \cdot \frac{1 t_{canapa}}{775 \text{ kg}_{canapulo}} \cdot \frac{45 \text{ MJ}}{\text{kg}_{diesel}} = 0.468 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}_{canapulo}}$$

Per quanto riguarda la canapa, nel dataset non è presente un flusso relativo alla canapa industriale (*Cannabis sativa*) prodotta in Italia, dunque, in alternativa, è stato utilizzato un flusso di canapa Sunn (*Crotalaria juncea*). Entrambe sono colture lignocellulosiche annuali, utilizzate per la produzione di fibra, si adattano all'ambiente temperato, sono caratterizzata da una elevata resa in biomassa, cioè da un alto contenuto di cellulosa ed emicellulosa, da una crescita rapida e da un'alta efficienza nell'uso di risorse. [31]

In Tabella 7 sono mostrati i materiali e l'energia coinvolti nella lavorazione della canapa rapportati al flusso di riferimento, 1kg di canapulo.

Tabella 7. Input e output riferiti all'unità funzionale utilizzati per la lavorazione della canapa

ESTRAZIONE DEL CANAPULO	
MATERIALI ED ENERGIA IN INPUT	
Canapa	1.290 kg
Energia dalla trattrice	0.465 MJ
Energia dalla rete elettrica	0.254 MJ
MATERIALI IN OUTPUT	
Canapulo	1 kg
Fibra	0.258 kg
Polveri	0.032 kg

PIROLISI DEL CANAPULO

La seconda unità di processo rappresenta la pirolisi del canapulo, effettuata per mezzo del reattore pirolitico prototipale, presente presso il Politecnico di Torino. Le quantità di materiale ed energia adoperate sono state fornite direttamente dal gruppo di ricerca del DISAT del Politecnico.

Durante la pirolisi sono stati processati 250 g di canapulo utilizzando 114 l di azoto gassoso, e sono stati ottenuti 60 g di bio-olio, 80 g di biochar e 110 g di gas (H₂O+CO₂). Il flusso di riferimento per l'unità di processo che descrive la pirolisi del canapulo è 1 kg di bio-olio, per cui la quantità di canapulo necessaria per ottenere l'unità di bio-olio risulta essere:

$$m_{canapulo} = \frac{0.25 \text{ kg}_{canapulo}}{0.06} = 4.166 \text{ kg}_{canapulo}$$

Allo stesso modo sono state calcolate le quantità di materiali in output riferiti ad 1 kg di bio-olio:

$$m_{biochar} = \frac{0.08 \text{ kg}_{biochar}}{0.06} = 1.333 \text{ kg}_{biochar}$$

$$m_{gas} = \frac{0.11 \text{ kg}_{gas}}{0.06} = 1.833 \text{ kg}_{biochar}$$

La miscela gassosa è composta da vapore acqueo e anidride carbonica in proporzione 2:1, per cui risulta:

$$m_{H2O} = \frac{2 \text{ kg}_{H2O}}{3 \text{ kg}_{gas}} \cdot 1.833 \text{ kg}_{gas} = 1.222 \text{ kg}_{H2O}$$

$$m_{CO2} = \frac{1 \text{ kg}_{CO2}}{3 \text{ kg}_{gas}} \cdot 1.833 \text{ kg}_{gas} = 0.611 \text{ kg}_{CO2}$$

La quantità di azoto utilizzata nel processo di pirolisi per la produzione dell'unità di bio-olio, considerando che la densità del gas è pari a 1.25 kg/m³, risulta essere:

$$m_{N2} = \frac{114 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{0.06} \cdot 1.25 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 2.375 \text{ kg}_{N2}$$

Il calore di scarto associato ai gas in uscita a 550°C è stato calcolato applicando il Principio della Termodinamica, considerando che il deflusso avvenga a pressione costante e utilizzando il modello dei gas perfetti.

Dalle tabelle di vapore, è noto che l'entalpia del vapore acqueo alla pressione di 1 bar e a T₁ = 823 K è di h₁ = 3596.3 kJ/kg; alla stessa pressione, l'entalpia dell'acqua a T₂ = 293 K risulta essere pari a h₂ = 84.0 kJ/kg.

Per l'azoto e l'anidride carbonica, sono state utilizzate le tabelle delle proprietà termodinamiche dei gas perfetti; poiché esse forniscono i valori dell'entalpia alle temperature di 260 K, 300 K e 800 K e 900 K, i valori di interesse a T₁ e T₂ sono stati calcolati tramite interpolazione lineare.

Risulta, quindi, per l'anidride carbonica: h₁ = 759.2 kJ/kg e h₂ = 207.8 kJ/kg; per l'azoto: h₁ = 872.5 kJ/kg e h₂ = 304.5 kJ/kg.

$$q = \sum_i m_i \cdot (h_{i,2} - h_{i,1}) = \frac{1.222 \text{ kg}_{H2O}}{\text{kg}_{bio-olio}} \cdot (3596.3 - 84.0) \frac{\text{kJ}}{\text{kg}_{H2O} \text{K}} +$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{0.611 \text{ kg}_{CO_2}}{\text{kg}_{bio-olio}} \cdot (759.2 - 207.8) \frac{\text{kJ}}{\text{kg}_{CO_2} \text{K}} + \frac{2.375 \text{ kg}_{N_2}}{\text{kg}_{bio-olio}} \cdot (872.5 - 304.5) \frac{\text{kJ}}{\text{kg}_{N_2} \text{K}} \\
& = 5.978 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}_{bio-olio}}
\end{aligned}$$

L'azoto utilizzato è stato prelevato da una bombola alla pressione di 110 bar; poiché nel database non è presente un flusso che possa rappresentarlo, si è deciso di inserire il flusso di azoto presente in ambiente, abbinando ad esso un flusso di energia elettrica per tener conto della sua produzione.

Nel rapporto di sintesi [32] è stato valutato un valore di riferimento per il consumo specifico di elettricità di un impianto di separazione dell'aria: l'energia elettrica associata alla produzione di 1 t di azoto gassoso alla pressione di 40 bar, risulta essere 243 kWh. Considerando che sono stati utilizzati 2.375 kg di azoto per la produzione di 1 kg di bio-olio, l'energia specifica considerata ammonta a:

$$e_{separazione, N_2} = \frac{243 \text{ kWh}}{1000 \text{ kg}_{N_2}} \cdot 2.375 \frac{\text{kg}_{N_2}}{\text{kg}_{bio-olio}} \cdot \frac{3.6 \text{ MJ}}{\text{kWh}} = 2.078 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}_{bio-olio}}$$

Poiché l'azoto contenuto nella bombola si trova alla pressione di 110 bar, è stato calcolato il lavoro di compressione del gas da 40 bar a 110 bar.

Il calcolo è stato effettuato applicando il I principio della Termodinamica su un sistema chiuso, ipotizzando una trasformazione isoterma reversibile e utilizzando il modello dei gas perfetti.

$$\begin{aligned}
l_{compressione, N_2} &= m \cdot \int_1^2 p \cdot dv = \int_1^2 \frac{mRT}{v} \cdot dv = mRT \ln \frac{v_2}{v_1} = mRT \ln \frac{p_2}{p_1} = \\
&= 2.375 \frac{\text{kg}_{N_2}}{\text{kg}_{bio-olio}} \cdot 296.8 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{\text{MJ}}{\text{kg}_{N_2} \cdot \text{K}} \cdot 293 \text{K} \cdot \ln \frac{40 \text{ bar}}{110 \text{ bar}} = 0.209 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}_{bio-olio}}
\end{aligned}$$

Il reattore, la cui potenza nominale è di 2 kW, ha impiegato 57 minuti per effettuare la pirolisi, di cui solamente gli ultimi 22 minuti alla temperatura di 550°C. Il reattore utilizzato è un forno tubolare *Carbolite*, che può raggiungere una temperatura massima di 1100°C. Poiché non si conosce il consumo effettivo di energia elettrica coinvolto nel processo, sono stati svolti calcoli sulla base di misure effettuate su un forno elettrico domestico. In Figura 15 è riportato l'andamento del profilo di carico registrato.

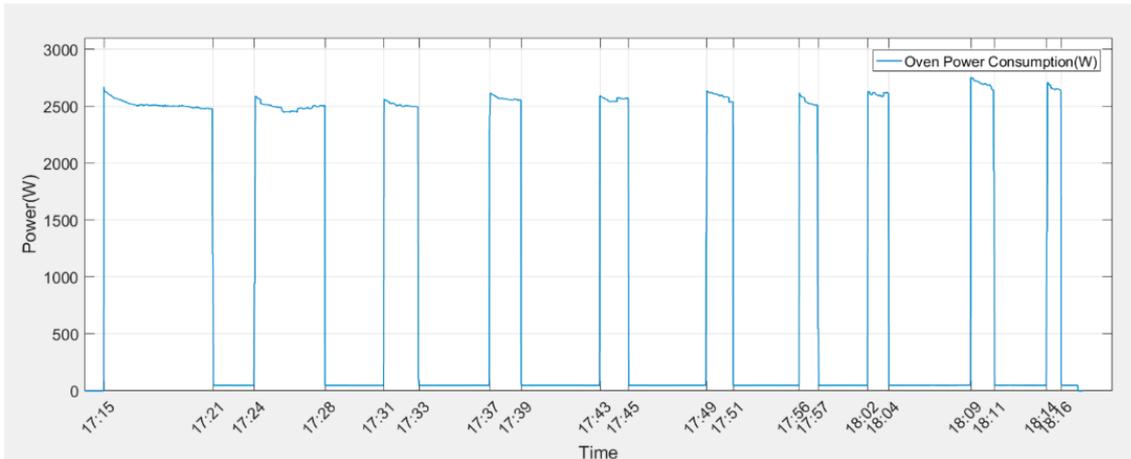


Figura 15. Profilo di carico di un forno elettrico [33]

Durante il funzionamento di un forno elettrico, la resistenza di riscaldamento resta accesa fino a quando si raggiunge la temperatura desiderata; in seguito, non lavorerà a potenza costante, ma si spegnerà o accenderà in base alla temperatura interna del forno, quindi assorbirà potenza solo quando tale temperatura sarà inferiore alla temperatura imposta.

Durante la misurazione, riportata in Figura 15, in cui la temperatura del forno è stata impostata a 180°C per 62 minuti, è stato registrato l'intervallo di tempo totale in cui la resistenza di riscaldamento è rimasta accesa: 24 minuti, cioè circa il 39% dell'intero intervallo di utilizzo. [33]

Poiché la temperatura raggiunta dal reattore è pari a 550°C, si è deciso di riproporzionare l'intervallo di tempo impiegato per il primo riscaldamento: esso è stato calcolato utilizzando la proporzione tra la temperatura massima del reattore e quella del forno. Dunque, per il reattore, l'intervallo di tempo necessario per la prima fase di riscaldamento è stato calcolato come:

$$t_1 = \frac{550\text{ }^{\circ}\text{C}}{160\text{ }^{\circ}\text{C}} \cdot 6\text{ min} = 18.3\text{ min}$$

Sottraendo i minuti impiegati per il primo riscaldamento del forno al tempo totale di utilizzo, è stata ricalcolata la percentuale di tempo in cui, successivamente, la resistenza resta accesa: il 32% del tempo residuo.

Dunque, per quanto riguarda il reattore pirolitico, il tempo totale di accensione è:

$$t_{ON} = t_1 + \Delta t \cdot 0.32 = (18.3 + 38.7 \cdot 0.32)\text{ min} = 30.7\text{ min}$$

A seguito di tale calcolo, è stata stimata la quantità di energia assorbita dal processo, riferita ad 1 kg di bio-olio in output:

$$e_{pirolisi} = \frac{2 \text{ kW} \cdot 1 \text{ h}}{0.06 \text{ kg}_{bio-olio}} \cdot \frac{30.7 \text{ min}}{60 \text{ min}} \cdot \frac{3.6 \text{ MJ}}{\text{kWh}} = 61.4 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}_{bio-olio}}$$

In Tabella 8 sono indicate le quantità di materiali e di energia impiegate nella produzione di 1 kg di bio-olio e gli ulteriori prodotti derivanti dal processo. L'energia elettrica prelevata dalla rete è data dalla somma dell'energia utilizzata dal reattore e l'energia associata alla produzione e compressione dell'azoto.

Tabella 8. Input e output riferiti all'unità funzionale coinvolti nel processo di pirolisi

PIROLISI DEL CANAPULO	
MATERIALI ED ENERGIA IN INPUT	
Canapulo	4.166 kg
N ₂	2.375 kg
Energia dalla rete	63.687 MJ
MATERIALI IN OUTPUT	
Bio-olio	1 kg
Biochar	1.333 kg
H ₂ O	1.222 kg
CO ₂	0.611 kg
N ₂	2.375 kg
Calore	5.978 MJ

SINTESI DELLA RESINA

La terza unità di processo rappresenta l'ultimo passaggio per effettuare la preparazione delle bio-resine: la sintesi del composto.

I materiali utilizzati, resina base e indurente amminico, sono stati prodotti da *Cores S.r.l.*, dunque i dati ad essi associati sono stati ricavati dalle schede tecniche: la resina epossidica base, prodotto di reazione tra bisfenolo A ed epicloridrina, è presente nel database; per quanto riguarda l'indurente amminico, nella scheda sono riportate le sostanze coinvolte e le rispettive concentrazioni utilizzate nella preparazione della miscela.

Nel database sono presenti tutte le sostanze riportate nella scheda tecnica, con l'eccezione del 2,4,6-tri(dimetil-aminometile)fenolo, la cui concentrazione risulta essere del 2%; le restanti concentrazioni sono state riproporzionate.

La reticolazione è stata realizzata in un forno elettrico caratterizzato da una potenza nominale di 1.7 kW. Il forno è stato impiegato per 16 h alla temperatura di 80 °C e per 4 h alla temperatura di 110 °C.

Anche in questo caso, il consumo energetico è stato calcolato sulla base delle misure effettuate sul forno domestico presenti nell'articolo [33].

Il tempo di funzionamento complessivo stimato risulta essere di 468 minuti, con un corrispondente consumo energetico di 47.736 MJ. I calcoli sono stati effettuati su 10 kg di materiale introdotti nel forno.

Il flusso di riferimento di questa unità di processo, essendo l'ultimo, coincide con il flusso di riferimento dell'intero sistema ed è quindi rappresentato dall'unità funzionale selezionata per la valutazione: 1 kg di resina epossidica.

La preparazione di entrambe le tipologie di resina epossidica coinvolge la stessa proporzione resina base (DGEBA)/indurente, 2:1, quindi le quantità in massa coinvolte sono 0.667 kg e 0.333 kg, rispettivamente. Ciò che cambia è la percentuale delle sostanze che costituiscono l'indurente.

Il software consente l'utilizzo dei cosiddetti *parametri* al posto di valori numerici: rappresentano lo strumento ideale per capire come varia l'impatto del processo al variare delle grandezze inserite. In questo modo è possibile effettuare un confronto tra le diverse tipologie di resina epossidica realizzate con percentuali diverse di ammina e bio-olio, in accordo con quanto riportato in Tabella 2.

In Tabella 9 sono riportati i dati relativi all'energia e ai materiali coinvolti nel processo di sintesi. Nello specifico, per quanto riguarda i materiali, è mostrato, in ordine, il prodotto tra la massa totale di indurente, le concentrazioni dei composti riportate nella scheda tecnica dell'indurente amminico e il parametro inserito nel software, che terrà conto della proporzione bio-olio/indurente amminico utilizzata nei diversi casi.

Quest'ultima unità di processo non genera co-prodotti.

Tabella 9. Input e output riferiti all'unità funzionale impiegati nel processo di sintesi

SINTESI DELLA RESINA EPOSSIDICA	
MATERIALI ED ENERGIA IN INPUT	
Resina epossidica liquida	0.667 kg
Acidi grassi	$0.333 \cdot 0.465 \cdot A$ kg
Alcol benzilico	$0.333 \cdot 0.365 \cdot A$ kg
Meta-fenilendiammina	$0.333 \cdot 0.11 \cdot A$ kg
4-4'-isopropilidendifenolo	$0.333 \cdot 0.04 \cdot A$ kg
N,N-dimetile-1,3-diaminopropano	$0.333 \cdot 0.02 \cdot A$ kg
Bio-olio	$0.333 \cdot (1-A)$ kg
Energia dalla rete	4.774 MJ
MATERIALI IN OUTPUT	
Resina epossidica	1 kg

I valori assegnati al parametro A, ricavati dalle proporzioni descritte in Tabella 2 e utilizzati per effettuare l'analisi comparativa, sono riportati in Tabella 10.

Tabella 10. Valori assegnati al parametro inserito in relazione alla tipologia di resina epossidica

TIPOLOGIA RESINA	A
EP commerciale	1
EP bio 1:8	0.888888
EP bio 1:4	0.8
EP bio 1:2	0.666666
EP bio 1:1	0.5

4.2.3. Procedure di allocazione

La valutazione del ciclo vita di un prodotto prevede che i processi coinvolti nel sistema abbiano un singolo prodotto in uscita, ma, spesso, esistono processi che generano più prodotti utili, chiamati co-prodotti. In questi casi sorge spontaneo chiedersi come i flussi e i processi coinvolti siano ripartiti tra i diversi co-prodotti. [26]

Per il sistema che si sta valutando, questa realtà è rappresentata dall'impianto di prima lavorazione della canapa e dal pirolizzatore. In entrambi i casi, i co-prodotti sono due: canapulo e fibra per l'impianto di separazione e bio-olio e biochar per il reattore pirolitico.

Poiché l'obiettivo del presente studio è quello di valutare gli impatti legati alla produzione di bio-resine, i co-prodotti di interesse sono il canapulo e il bio-olio. La fibra e il biochar saranno utilizzati in ulteriori processi, che sono al di fuori dei confini del nostro sistema.

Si è scelto di attuare la strategia dell'allocazione fisica: tutti i flussi sono ripartiti in modo proporzionale alle masse dei co-prodotti. Selezionando il metodo, il software *openLCA* calcola automaticamente la proporzione fisica: divide la massa del flusso di riferimento per la massa dei co-prodotti; successivamente fornirà i risultati dell'LCI e dell'LCIA in base a tale proporzione.

Nello specifico, per quanto riguarda la lavorazione della canapa, la produzione di 1 kg di canapulo è affiancata dalla produzione di circa 0.26 kg di fibra; ciò significa che gli scambi ambientali saranno assegnati per il 79.5% al canapulo e il restante 20.5% alla fibra. Invece, il flusso di riferimento per l'unità di processo "pirolisi del canapulo" è 1 kg di bio-olio, che implica la produzione di 1.33 kg di biochar; in questo caso l'allocazione fisica sarà effettuata ripartendo gli scambi ambientali per il 42.9% al bio-olio e per il 57.1% al biochar.

4.2.4. Risultati

L'analisi d'inventario offre una stima delle quantità di risorse impiegate e di emissioni e rifiuti generati in relazione all'unità funzionale.

Affinché si possa effettuare un confronto, in seguito sono riportati i risultati dell'analisi d'inventario relativi alla resina commerciale e alle bio-resine.

In Tabella 11 sono mostrate le materie prime necessarie per la produzione dell'unità funzionale, la lista è limitata alle 30 materie prime che coinvolgono le quantità maggiori; ciascuna di esse è identificata dal nome del flusso elementare, il quale rappresenta una risorsa, dalla sottocategoria, dall'unità di misura e dal risultato ottenuto.

Tabella 11. Primi 30 materiali risultanti dall'inventario relativi alle resine: commerciale, EP bio 1:8, EP bio 1:4, EP bio 1:2, EP bio 1:1

Flow	U	Comm	EP bio 1:8	EP bio 1:4	EP bio 1:2	EP bio 1:1
Gangue, in ground	kg	6.05E-01	6.06E-01	6.06E-01	6.07E-01	6.08E-01
Sodium chloride, in ground	kg	5.17E-01	5.03E-01	4.93E-01	4.76E-01	4.56E-01
Calcite, in ground	kg	4.81E-01	4.77E-01	4.73E-01	4.67E-01	4.60E-01
Gravel, in ground	kg	4.08E-01	4.07E-01	4.06E-01	4.05E-01	4.04E-01
Shale, in ground	kg	4.08E-01	4.08E-01	4.08E-01	4.09E-01	4.10E-01
Clay, unspecified, in ground	kg	6.93E-02	6.79E-02	6.68E-02	6.51E-02	6.30E-02
Sand, unspecified, in ground	kg	5.71E-02	5.62E-02	5.55E-02	5.44E-02	5.30E-02
Iron, in ground	kg	3.21E-02	3.22E-02	3.22E-02	3.23E-02	3.25E-02
Gangue, bauxite, in ground	kg	2.54E-02	2.56E-02	2.56E-02	2.58E-02	2.60E-02
Granite, in ground	kg	1.19E-02	1.17E-02	1.17E-02	1.15E-02	1.14E-02
Copper, in ground	kg	2.80E-03	2.80E-03	2.80E-03	2.80E-03	2.80E-03
Aluminium, in ground	kg	2.44E-03	2.46E-03	2.46E-03	2.48E-03	2.49E-03
Barium, in ground	kg	2.09E-03	2.07E-03	2.06E-03	2.05E-03	2.03E-03
Gypsum, in ground	kg	1.18E-03	1.18E-03	1.19E-03	1.20E-03	1.20E-03
Chromium, in ground	kg	1.12E-03	1.10E-03	1.08E-03	1.06E-03	1.03E-03
Nickel, in ground	kg	1.06E-03	1.04E-03	1.03E-03	1.01E-03	9.83E-04
Sulfur, in ground	kg	1.03E-03	1.01E-03	9.99E-04	9.81E-04	9.59E-04
Sylvite, in ground	kg	7.43E-04	8.63E-04	9.59E-04	1.10E-03	1.28E-03
Zinc, in ground	kg	7.21E-04	7.11E-04	7.03E-04	6.91E-04	6.77E-04
Basalt, in ground	kg	5.77E-04	5.66E-04	5.58E-04	5.46E-04	5.31E-04
Clay, bentonite, in ground	kg	4.95E-04	4.98E-04	5.01E-04	5.04E-04	5.09E-04
Fluorspar, in ground	kg	4.87E-04	4.86E-04	4.85E-04	4.83E-04	4.81E-04
Dolomite, in ground	kg	4.81E-04	5.13E-04	5.39E-04	5.78E-04	6.27E-04
Manganese, in ground	kg	4.29E-04	4.31E-04	4.32E-04	4.33E-04	4.36E-04
Magnesite, in ground	kg	4.03E-04	3.94E-04	3.88E-04	3.78E-04	3.65E-04
Silicon, in ground	kg	2.98E-04	2.93E-04	2.90E-04	2.84E-04	2.78E-04
Titanium, in ground	kg	2.59E-04	2.60E-04	2.61E-04	2.62E-04	2.63E-04
Carbon, organic, in soil or biomass stock	kg	2.54E-04	2.83E-04	3.07E-04	3.43E-04	3.87E-04
Potassium, in ground	kg	1.94E-04	2.53E-04	3.00E-04	3.70E-04	4.58E-04
Lead, in ground	kg	1.58E-04	1.56E-04	1.54E-04	1.52E-04	1.49E-04

Per tutte le tipologie di resina epossidica, le maggiori materie prime impiegate risultano essere la ganga, il cloruro di sodio, la calcite, la ghiaia e lo scisto.

In seguito è stata effettuata una valutazione per confrontare la quantità di energia coinvolta nella produzione di 1 kg di materiale.

In Tabella 12 sono elencate le risorse espresse in flussi di energia, la sottocategoria di appartenenza, l'unità di misura e i risultati ottenuti per tutte le tipologie di resina epossidica.

Tabella 12. Flussi di energia risultanti dall'inventario relativi alle resine: commerciale, EP bio 1:8, EP bio 1:4, EP bio 1:2, EP bio 1:1

Flow	Sub-category	U	Comm	EP bio 1:8	EP bio 1:4	EP bio 1:2	EP bio 1:1
Energy, potential (in hydropower reservoir), converted	in water	MJ	3.112	3.345	3.531	3.811	4.160
Energy, gross calorific value, in biomass	biotic	MJ	1.273	2.057	2.684	3.625	4.801
Energy, kinetic (in wind), converted	in air	MJ	0.930	0.994	1.046	1.124	1.221
Energy, solar, converted	in air	MJ	0.606	0.737	0.841	0.998	1.195
Energy, geothermal, converted	in ground	MJ	0.241	0.279	0.309	0.355	0.412
Energy, gross calorific value, in biomass, primary forest	biotic	MJ	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006

In Tabella 13, invece, sono riportate le risorse energetiche espresse come materiali, la sottocategoria di appartenenza, l'unità di misura e i risultati ottenuti.

Tabella 13. Flussi delle risorse energetiche risultanti dall'inventario relativi alle resine: commerciale, EP bio 1:8, EP bio 1:4, EP bio 1:2, EP bio 1:1

Flow	Sub-category	U	Comm	EP bio 1:8	EP bio 1:4	EP bio 1:2	EP bio 1:1
Gas, natural, in ground	in ground	m3	9.91E-01	9.86E-01	9.83E-01	9.77E-01	9.70E-01
Coal, hard, unspecified, in ground	in ground	kg	9.03E-01	8.96E-01	8.91E-01	8.82E-01	8.71E-01
Oil, crude, in ground	in ground	kg	7.85E-01	7.69E-01	7.56E-01	7.37E-01	7.13E-01
Coal, brown, in ground	in ground	kg	2.19E-01	2.19E-01	2.20E-01	2.20E-01	2.20E-01
Gas, mine, off-gas, process, coal mining	in ground	m3	7.09E-03	7.05E-03	7.02E-03	6.97E-03	6.91E-03

Uranium, in ground	in ground	kg	1.29E-05	1.32E-05	1.34E-05	1.37E-05	1.41E-05
Peat, in ground	biotic	kg	1.64E-03	1.63E-03	1.62E-03	1.60E-03	1.58E-03

In Tabella 14, ad ogni risorsa energetica, è affiancato il rispettivo valore del potere calorifico inferiore (*LHV - Low Heating Value*) e il risultante flusso energetico.

Tabella 14. LHV e flussi di energia risultanti relativi alle resine: commerciale, EP bio 1:8, EP bio 1:4, EP bio 1:2, EP bio 1:1

Flow	LHV [34]	U	Comm	EP bio 1:8	EP bio 1:4	EP bio 1:2	EP bio 1:1
Gas, natural, in ground	34.5 MJ/m ³	MJ	34.188	34.028	33.900	33.709	33.469
Coal, hard, unspecified,	18.2 MJ/kg	MJ	16.440	16.310	16.207	16.052	15.859
Oil, crude, in ground	43.2 MJ/kg	MJ	33.891	33.204	32.655	31.832	30.802
Coal, brown, in ground	8.75 MJ/kg	MJ	1.920	1.920	1.921	1.922	1.923
Gas, mine, off-gas,	35.8 MJ/m ³	MJ	0.254	0.252	0.251	0.250	0.247
Uranium, in ground	5.6E5 MJ/kg	MJ	7.219	7.375	7.500	7.688	7.922
Peat, in ground	7.76 MJ/kg	MJ	0.013	0.012	0.012	0.012	0.012

Il fabbisogno energetico necessario per la produzione dell'unità funzionale, ottenuto sommando i contributi di tutti i flussi di energia, è riportato in Tabella 15.

Tabella 15. Fabbisogno energetico per la produzione dell'unità funzionale per le resine: commerciale, EP bio 1:8, EP bio 1:4, EP bio 1:2, EP bio 1:1

Flow	Unit	Comm	EP bio 1:8	EP bio 1:4	EP bio 1:2	EP bio 1:1
Cumulative Energy Demand	MJ	100.09	100.52	100.87	101.38	102.03

In Tabella 16 sono mostrate le principali emissioni, riferite all'unità funzionale, si è scelto di riportare i principali inquinanti, tra cui CO₂, NO_x, SO_x, CO, N₂O, CH₄, particolato, fosfati, nitrati, VOC. La lista è limitata alle prime 30 che coinvolgono le quantità maggiori; ciascuna di esse è identificata dal nome del flusso elementare, dalla categoria, che indica il luogo che risente dell'impatto (aria, acqua, sottosuolo), dall'unità di misura e dal risultato ottenuto.

Tabella 16. Emissioni risultanti dall'inventario relativi alle resine: commerciale, EP bio 1:8, EP bio 1:4, EP bio 1:2, EP bio 1:1

Flow	Category	U	EP comm	EP bio 1:8	EP bio 1:4	EP bio 1:2	EP bio 1:1
Carbon dioxide	Emission to air	kg	4,62E+00	4,61E+00	4,61E+00	4,60E+00	4,60E+00
Methane	Emission to air	kg	1,85E-02	1,84E-02	1,83E-02	1,82E-02	1,80E-02
Sulfur dioxide	Emission to air	kg	1,19E-02	1,19E-02	1,18E-02	1,18E-02	1,17E-02
Nitrogen oxides	Emission to air	kg	9,51E-03	9,49E-03	9,48E-03	9,45E-03	9,43E-03
Nitrate	Emission to water	kg	8,43E-03	8,04E-03	7,73E-03	7,26E-03	6,67E-03
Carbon monoxide	Emission to air	kg	7,15E-03	7,23E-03	7,30E-03	7,40E-03	7,53E-03
Particulates > 10 um	Emission to air	kg	4,11E-03	4,11E-03	4,11E-03	4,11E-03	4,11E-03
Phosphate	Emission to water	kg	4,08E-03	4,07E-03	4,07E-03	4,07E-03	4,07E-03
NMVOC, unspecified origin	Emission to air	kg	3,39E-03	3,34E-03	3,31E-03	3,25E-03	3,18E-03
Particulates < 2.5 um	Emission to air	kg	2,39E-03	2,37E-03	2,35E-03	2,32E-03	2,29E-03
Benzene	Emission to water	kg	1,26E-03	1,25E-03	1,25E-03	1,24E-03	1,24E-03
Particulates > 2.5 um, and < 10um	Emission to air	kg	1,03E-03	1,03E-03	1,04E-03	1,04E-03	1,04E-03
Benzene	Emission to air	kg	6,56E-04	6,54E-04	6,52E-04	6,49E-04	6,45E-04
Toluene	Emission to water	kg	5,31E-04	4,73E-04	4,25E-04	3,55E-04	2,66E-04
Carbon dioxide, to soil or biomass stock	Emission to soil	kg	3,18E-04	3,05E-04	2,94E-04	2,78E-04	2,58E-04

Toluene	Emission to air	kg	2,41E-04	2,16E-04	1,97E-04	1,67E-04	1,31E-04
Propane	Emission to air	kg	3,53E-05	3,57E-05	3,60E-05	3,65E-05	3,72E-05
VOC, unspecified origin	Emission to air	kg	2,80E-05	2,79E-05	2,78E-05	2,76E-05	2,74E-05
Butane	Emission to air	kg	2,14E-05	2,17E-05	2,20E-05	2,25E-05	2,30E-05
Xylene	Emission to air	kg	1,73E-05	1,71E-05	1,68E-05	1,65E-05	1,61E-05
Phosphorus	Emission to water	kg	1,21E-05	2,80E-05	4,07E-05	5,97E-05	8,35E-05
Formaldehyde	Emission to air	kg	1,01E-05	1,10E-05	1,18E-05	1,30E-05	1,44E-05
Sulfur oxides	Emission to air	kg	3,43E-06	3,39E-06	3,36E-06	3,31E-06	3,25E-06
Phosphorus	Emission to soil	kg	3,32E-06	3,67E-06	3,95E-06	4,37E-06	4,89E-06
VOC, unspecified origin	Emission to water	kg	2,88E-06	2,86E-06	2,85E-06	2,83E-06	2,80E-06
Acetaldehyde	Emission to air	kg	2,75E-06	3,81E-06	4,66E-06	5,94E-06	7,54E-06
Sulfur trioxide	Emission to air	kg	2,52E-06	2,48E-06	2,45E-06	2,40E-06	2,34E-06
Xylene	Emission to water	kg	1,04E-06	1,02E-06	1,00E-06	9,79E-07	9,50E-07
Phosphorus	Emission to air	kg	5,47E-07	5,48E-07	5,49E-07	5,49E-07	5,50E-07
Formaldehyde	Emission to water	kg	5,42E-07	4,87E-07	4,44E-07	3,78E-07	2,95E-07

4.3. Valutazione degli impatti

La terza fase dell’LCA, il *Life Cycle Impact Assessment* (LCIA), prevede la definizione e valutazione degli impatti dei flussi identificati durante la fase di inventario. È composta da cinque sezioni, di cui tre obbligatorie e due facoltative, rispettivamente:

- *selezione delle categorie di impatto*, ognuna identificata con un proprio indicatore e una propria unità di misura;
- *classificazione* dei flussi elementari, ognuno di essi è associata alla categoria di impatto alla quale contribuisce;
- *caratterizzazione*, che significa quantificare l’impatto che ogni flusso elementare esercita su una determinata categoria, assegnando un valore equivalente

all'indicatore della stessa. In tal modo ciascun contributo è sommato per ottenere un unico punteggio, rappresentativo dell'impatto totale che l'intero sistema ha per quella categoria;

- *normalizzazione*, attraverso la quale tutti i punteggi degli indicatori delle diverse categorie sono espressi nella stessa metrica. Dunque, gli indicatori vengono normalizzati mediante il confronto con valori di riferimento, dettati da considerazioni soggettive;
- *pesatura*, attraverso la quale è possibile confrontare le diverse categorie d'impatto. Esse vengono classificate e ponderate affinché si giunga ad un unico punteggio d'impatto ambientale complessivo. [35]

Nella presente valutazione sono state incluse le fasi obbligatorie, dunque selezione delle categorie di impatto, classificazione e caratterizzazione.

4.3.1. Selezione delle categorie di impatto

Per effettuare la valutazione degli impatti è stato scelto il metodo *ReCiPe 2016 Midpoint (H)*; le categorie selezionate, gli indicatori dei rispettivi potenziali d'impatto e le unità di misura ad essi associati sono i seguenti:

- formazione di particolato fine, "Particulate matter formation potential – PMFP", espresso in kg di PM2.5 equivalenti;
- esaurimento delle risorse fossili, "Fossil fuel potential - FFP", espresso in kg di petrolio equivalenti;
- ecotossicità, "Freshwater ecotoxicity potential - FETP", "Marine ecotoxicity potential - METP", "Terrestrial ecotoxicity potential - TETP", valutati in kg di 1,4-diclorobenzene equivalenti;
- eutrofizzazione, "Freshwater eutrophication potential - FEP", calcolato in kg di fosforo equivalenti e "Marine eutrophication potential - MEP", calcolato in kg di azoto equivalenti;
- cambiamento climatico, "Global warming potential - GWP", valutato in kg di CO₂ equivalenti;
- impiego del suolo, "Agricultural land occupation potential - LOP", espresso in m² di culture annuali equivalenti;
- riduzione dell'ozono stratosferico, "Ozone depletion potential - ODP", calcolato in kg di CFC-11 equivalenti;
- acidificazione, "Terrestrial acidification potential - TAP", espresso in kg di SO₂ equivalenti;
- consumo di acqua, "Water consumption potential - WCP", espresso in m³ di acqua utilizzati equivalenti. [36]

4.3.2. Classificazione e caratterizzazione

I flussi elementari risultanti dalla fase LCI sono assegnati alle categorie di impatto a cui potenzialmente possono contribuire e sono valutati in base alla loro capacità di influenzare il valore dell'indicatore della suddetta categoria; il risultato ottenuto consiste in un punteggio complessivo per ciascuna categoria, ottenuto sommando il fattore di caratterizzazione di ogni flusso coinvolto per la rispettiva quantità. Classificazione e caratterizzazione sono implementate direttamente tramite il software. La valutazione degli impatti è stata svolta dapprima sul processo di produzione delle resine epossidiche e in seguito è stata ampliata includendo anche la fase di utilizzo delle stesse, adottando delle ipotesi giustificate dai risultati ottenuti durante le prove sperimentali svolte.

4.3.2.1. LCIA – produzione della resina epossidica

I risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 17, dove, per ciascun indicatore di categoria sono riportati i risultati relativi al processo produttivo della resina epossidica e delle bioresine 1:8, 1:4, 1:2, 1:1.

Tabella 17. Risultati relativi agli indicatori di categoria selezionati per le resine: commerciale, EP bio 1:8, EP bio 1:4, EP bio 1:2, EP bio 1:1

Indicator	EP comm	EP bio 1:8	EP bio 1:4	EP bio 1:2	EP bio 1:1	Unit
Fine particulate matter formation	6.96E-03	6.93E-03	6.90E-03	6.86E-03	6.80E-03	kg PM2.5 eq
Fossil resource scarcity	2.04E+00	2.02E+00	2.00E+00	1.98E+00	1.94E+00	kg oil eq
Freshwater ecotoxicity	2.28E-01	2.34E-01	2.39E-01	2.47E-01	2.57E-01	kg 1.4-DCB
Freshwater eutrophication	1.36E-03	1.37E-03	1.39E-03	1.40E-03	1.43E-03	kg P eq
Global warming	5.21E+00	5.18E+00	5.15E+00	5.12E+00	5.07E+00	kg CO2 eq
Land use	6.55E-02	1.12E-01	1.50E-01	2.06E-01	2.77E-01	m2a crop eq

Marine ecotoxicity	2.91E-01	2.99E-01	3.05E-01	3.14E-01	3.25E-01	kg 1.4-DCB
Marine eutrophication	1.01E-02	8.99E-03	8.13E-03	6.84E-03	5.22E-03	kg N eq
Stratospheric ozone depletion	4.03E-06	3.87E-06	3.73E-06	3.54E-06	3.29E-06	kg CFC11 eq
Terrestrial acidification	1.60E-02	1.60E-02	1.59E-02	1.59E-02	1.58E-02	kg SO2 eq
Terrestrial ecotoxicity	1.87E+01	1.85E+01	1.84E+01	1.83E+01	1.81E+01	kg 1.4-DCB
Water consumption	7.27E-02	7.55E-02	7.77E-02	8.10E-02	8.51E-02	m3

In seguito, gli stessi risultati sono riprodotti attraverso i grafici, dove, per ciascun indicatore e per ciascun sistema di produzione, sono illustrati i singoli processi che contribuiscono al risultato globale.

Nei commenti sottostanti, si è scelto di focalizzare l'attenzione sulla resina standard e sulla EP bio 1:1, affinché si possano chiaramente confrontare i risultati relativi alle due tipologie di resina che maggiormente differiscono in termini di composizione.

FORMAZIONE DI PARTICOLATO FINE

Il particolato (*particulate matter - PM*) è una delle principali cause ambientali degli effetti negativi sulla salute umana, il potenziale impatto è misurato in kg equivalenti di particolato fine, cioè costituito da particelle il cui diametro è inferiore a 2.5 µm.

La variazione della concentrazione di particolato fine presente in ambiente può essere causata dall'emissione diretta di tali particelle oppure dalla loro formazione causata dall'emissione di sostanze precursori, come ossidi di zolfo, di azoto, composti organici volatili (VOC). [37]

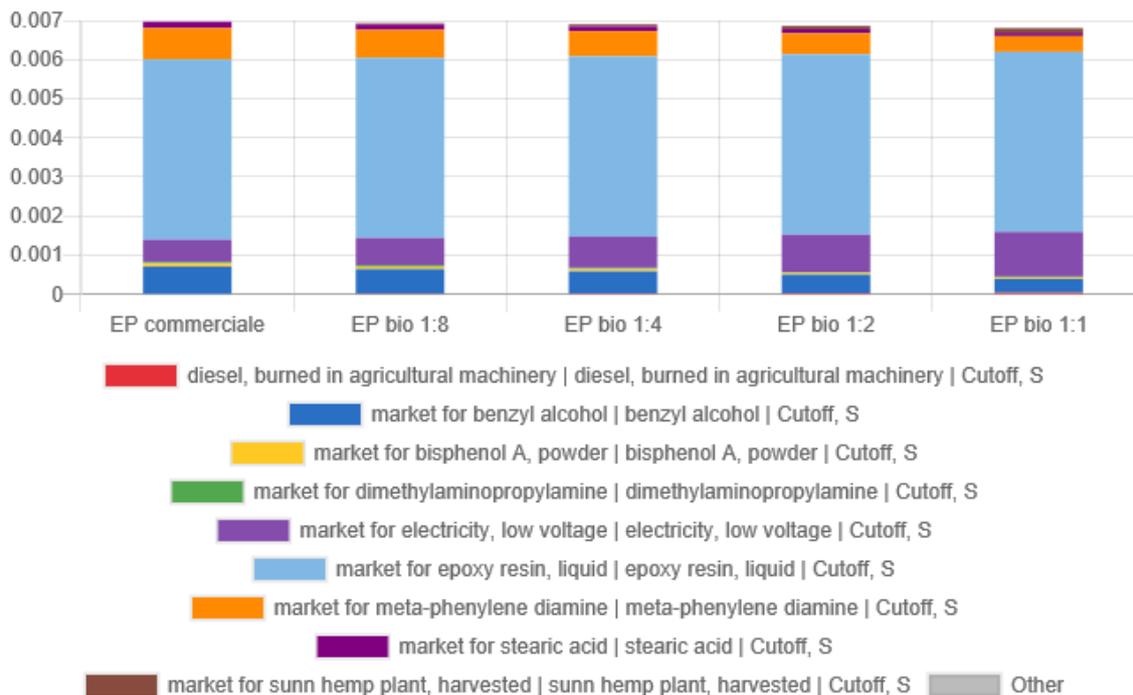


Figura 16. Risultati relativi all'indicatore di categoria "formazione di particolato fine" per le resine: commerciale, EP bio 1:8, EP bio 1:4, EP bio 1:2, EP bio 1:1

Dalla Figura 16 è possibile osservare un lieve decremento del potenziale impatto passando dalla resina commerciale alle bio-resine.

Il processo che maggiormente contribuisce alla formazione di particolato fine è quello relativo alla produzione della resina epossidica base, uguale per tutti i sistemi. Infatti, con i suoi con 0.00461 kg di PM2.5_{eq} emessi rappresenta il 66.16% dell'impatto totale per la resina commerciale e il 67.72% per la EP bio 1:1.

Per la EP commerciale gli ulteriori maggiori contributi sono legati alla produzione di meta-fenilendiammina e alcol benzilico, con l'11.52% e il 10.18%, rispettivamente; invece, per la EP bio 1:1, tali contributi costituiscono il 5.89% e il 5.21%, rispettivamente. Difatti, per la bio-resina in questione, il secondo processo più impattante è legato alla generazione di energia elettrica, che ricopre il 16.82% dell'emissione totale di PM2.5 equivalente.

ESAURIMENTO DELLE RISORSE FOSSILI

Il potenziale impatto relativo all'esaurimento delle risorse fossili è misurato in kg equivalenti di petrolio grezzo adoperato; il fattore d'impatto delle diverse fonti fossili è calcolato in base al rapporto tra il potere calorifico superiore dell'i-esima risorsa e quello del petrolio grezzo.

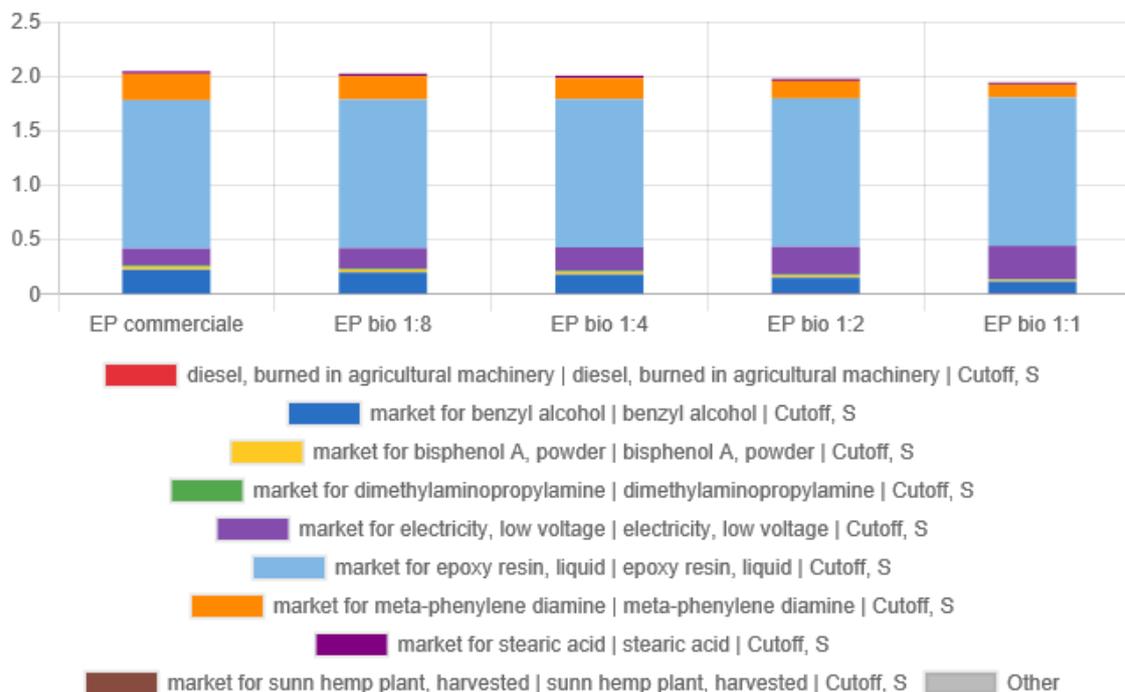


Figura 17. Risultati relativi all'indicatore di categoria "esaurimento delle fonti fossili" per le resine: commerciale, EP bio 1:8, EP bio 1:4, EP bio 1:2, EP bio 1:1

Dal grafico riportato in Figura 17 è possibile osservare una riduzione del potenziale esaurimento delle risorse fossili legata all'utilizzo di un quantitativo maggiore di bio-olio in sostituzione all'indurente amminico.

Anche in questo caso, la quota più rilevante è dovuta alla produzione di resina liquida: ad essa è legato il consumo di 1.3628 kg di petrolio_{eq}, a fronte dei totali 2.0449 kg di petrolio_{eq} (66.65%) per la resina commerciale e 1.9426 kg di petrolio_{eq} per la EP bio 1:1 (70.15%).

Per la resina commerciale i contributi maggiori secondari provengono dalla produzione di meta-fenilendiammina (11.82%) e alcol benzilico (10.83%); per la EP bio 1:1 dalla generazione di energia elettrica, che, con l'utilizzo di 0.3053 kg di petrolio_{eq}, ricopre il 15.71%.

ECOTOSSICITÀ

La tossicità ambientale è valutata in modo distinto per gli ecosistemi terrestri, d'acqua dolce e quelli marini; in tutti e tre i casi, la sostanza di riferimento per esprimere il potenziale impatto è l'1,4-diclorobenzene (1,4-DCB), ma i fattori di caratterizzazione per ogni sostanza chimica coinvolta assumono valori diversi a seconda del tipo di ecosistema considerato.

Infatti, con il metodo ReCiPe, il calcolo di ciascuno di essi dipende dalla capacità della sostanza chimica di persistere in ambiente (come per la GWP, l'arco temporale considerato è di 100 anni), dall'esposizione e dall'effetto della tossicità delle sostanze sulle specie colpite.

In seguito sono mostrati, in ordine, i risultati per gli ecosistemi d'acqua dolce, marini e terrestri, espressi in kg di 1.4-DCB_{eq}. [38]

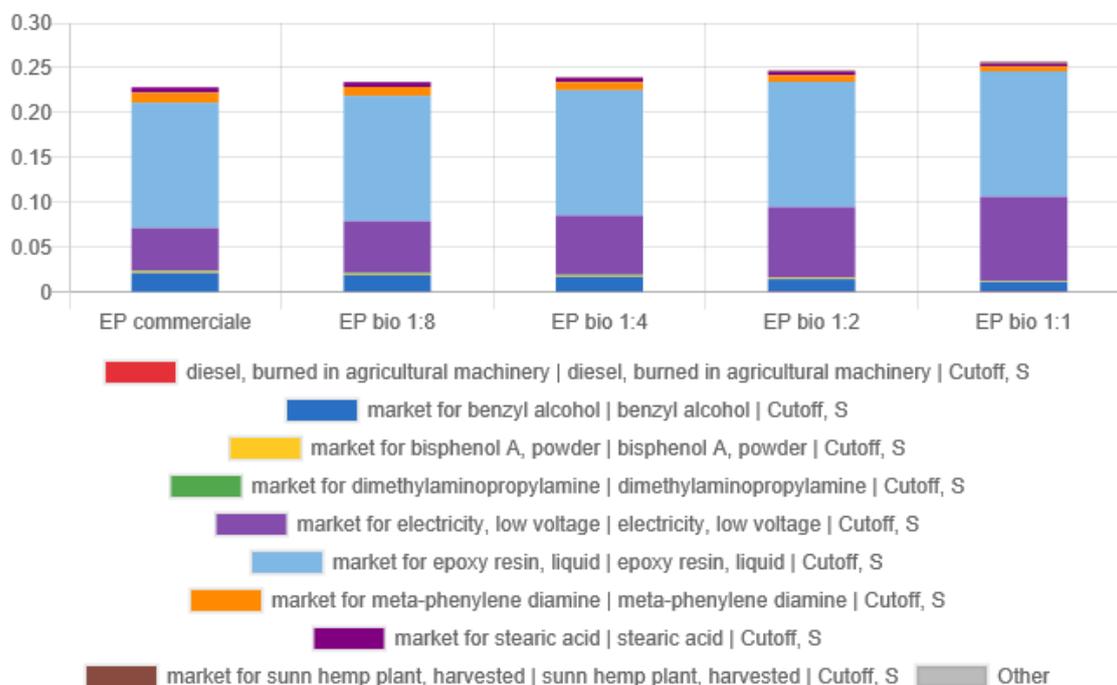


Figura 18. Risultati relativi all'indicatore di categoria "ecotossicità delle acque dolci" per le resine: commerciale, EP bio 1:8, EP bio 1:4, EP bio 1:2, EP bio 1:1

I risultati che descrivono il potenziale impatto relativo all'ecotossicità delle acque dolci mostrano un andamento crescente all'aumentare della quantità di bio-olio utilizzata. In riferimento alla resina commerciale e alla EP bio 1:1, i kg di 1.4-DCB_{eq} emessi risultano essere di 0.2281 e di 0.2565, di cui 0.1397 legati alla produzione di resina liquida.

La generazione di energia elettrica è il secondo processo più impattante, con l'emissione di 0.0475 kg 1.4-DCB_{eq} per la resina commerciale (20.82%) e 0.0938 kg 1.4-DCB_{eq} per la EP bio 1:1 (36.58). Tuttavia, l'incremento causato dalla sostituzione del 50% dell'indurente amminico ammonta a 0.0285 kg 1.4-DCB_{eq}.

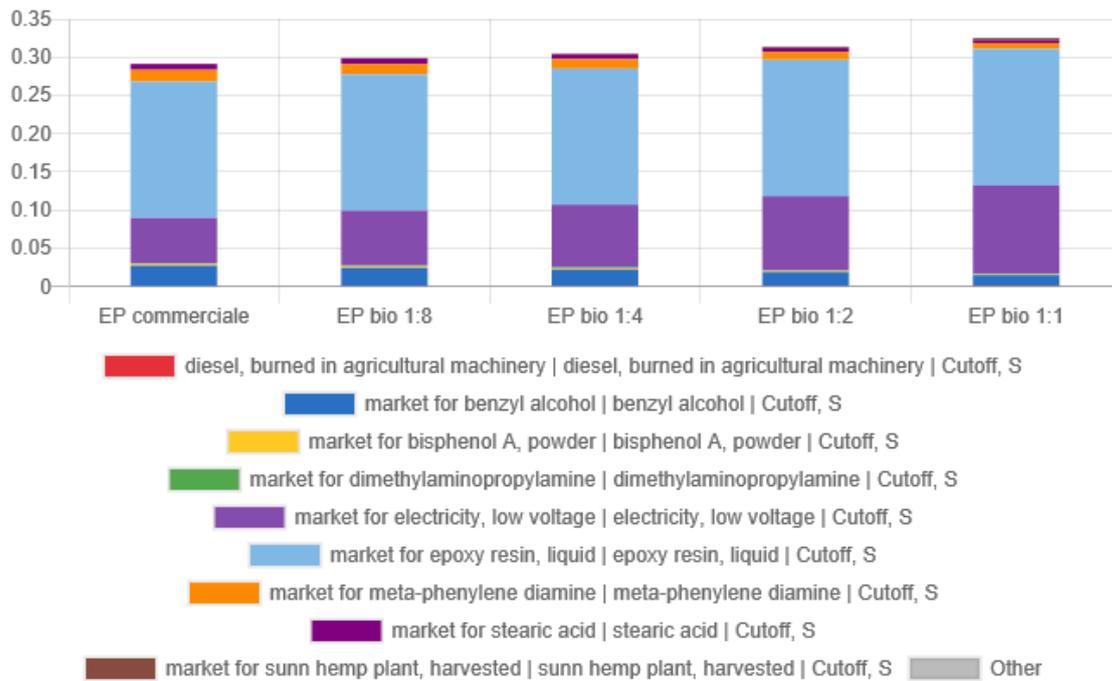


Figura 19. Risultati relativi all'indicatore di categoria "ecotossicità marina" per le resine: commerciale, EP bio 1:8, EP bio 1:4, EP bio 1:2, EP bio 1:1

Il potenziale impatto legato all'ecotossicità marina (Figura 19) ha un andamento simile a quello inerente alla tossicità delle acque dolci. Anche in questo caso la produzione di resina liquida gioca un ruolo importante: l'emissione di 0.1784 kg 1.4-DCB_{eq} ricopre il 61.24% per la resina commerciale e il 54.90% per la EP bio 1:1.

Per la prima, la percentuale residua è associata per 20.21% alla generazione di energia elettrica, per il 9.38% alla produzione di alcol benzilico e per il 5.32% alla produzione di meta-fenilendiammina.

Per la EP bio 1:1, la generazione di energia elettrica ricopre il 35.81% e la percentuale residua è legata soprattutto alla produzione dei costituenti l'indurente amminico; infatti la coltivazione della canapa e l'utilizzo di diesel nella trattrice agricola causano, rispettivamente, lo 0.74% e lo 0.42% dell'emissione totale.

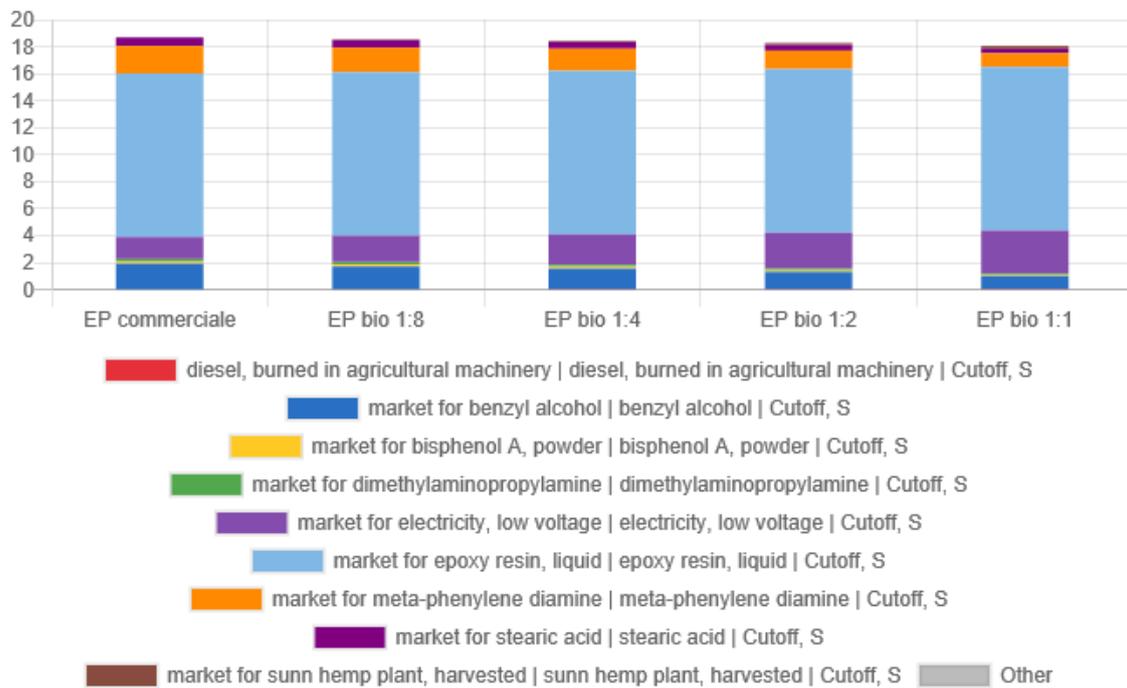


Figura 20. Risultati relativi all'indicatore di categoria "ecotossicità terrestre" per le resine: commerciale, EP bio 1:8, EP bio 1:4, EP bio 1:2, EP bio 1:1

Diversamente da quanto rivelato dagli indicatori di categoria relativi alla tossicità verso gli ecosistemi di acqua dolce e marini, i risultati della potenziale ecotossicità terrestre (Figura 20) esibiscono un decremento all'aumentare del contenuto di bio-olio.

Più precisamente, la quantità di kg 1.4-DCB_{eq} emessa per la produzione di resina commerciale e di EP bio 1:1 ammonta a 18.6807 e 18.0565, rispettivamente.

La riduzione è, quindi, dell'ordine di 10⁻¹; per la tossicità marina e delle acque dolci, invece, l'incremento dell'emissione legato all'uso di bio-olio è dell'ordine di 10⁻².

Ancora una volta, il processo che contribuisce maggiormente all'impatto è la produzione di resina liquida, con 12.1139 kg 1.4-DCB_{eq}, costituendo il 64.85% del totale per la resina commerciale e il 67.09% per la EP bio 1:1.

Per la resina commerciale, gli ulteriori maggiori contributi sono dovuti alla produzione di meta-fenilendiammina (2.0465 kg 1.4-DCB_{eq}), alcol benzilico (1.9215 kg 1.4-DCB_{eq}) ed energia elettrica (1.6124 kg 1.4-DCB_{eq}), che costituiscono il 10.96%, il 10.29% e l'8.63%, rispettivamente.

Per la EP bio 1:1 i processi più impattanti sono gli stessi, le quantità emesse invece risultano essere, in ordine, di 1.0232 kg 1.4-DCB_{eq}, 0.9608 kg 1.4-DCB_{eq} e 0.3131 kg 1.4-DCB_{eq}, rappresentando il 5.67%, il 5.32% e il 17.65%.

EUTROFIZZAZIONE

Il fenomeno dell'eutrofizzazione si riferisce all'arricchimento di sostanze nutritive degli ambienti acquatici, che causa il degrado della qualità dell'acqua e l'alterazione della composizione delle specie dell'ecosistema.

L'emissione di sostanze che contengono azoto e fosforo favorisce la crescita eccessiva di alghe e piante che, accumulandosi sugli strati superiori delle acque, impediscono alla luce solare di raggiungere gli strati inferiori. La conseguente scarsità di ossigeno porta alla morte delle specie che vivono sul fondo. Ciò accelera ulteriormente il fenomeno, poiché la loro decomposizione consuma l'ossigeno presente.

Il fattore di caratterizzazione dei flussi che potrebbero causare l'eutrofizzazione è calcolato come il numero di moli di fosforo o azoto che possono essere rilasciate in ambiente dall'emissione di una mola di sostanza interessata. [37]

In Figura 21 è mostrato il potenziale di eutrofizzazione delle acque dolci, calcolato in kg equivalenti di fosforo; mentre quello relativo alle acque marine è mostrato in Figura 22 ed è espresso in kg equivalenti di azoto.

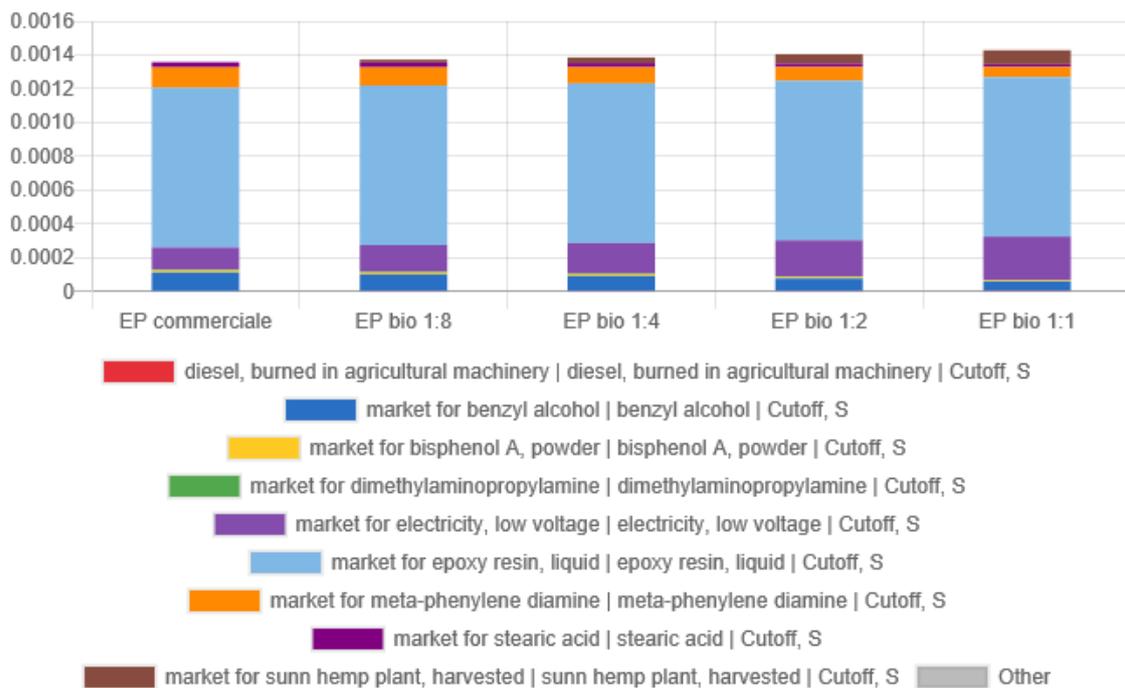


Figura 21. Risultati relativi all'indicatore di categoria "eutrofizzazione delle acque dolci" per le resine: commerciale, EP bio 1:8, EP bio 1:4, EP bio 1:2, EP bio 1:1

In questo caso, la sostituzione parziale dell'indurente con olio derivante dal canapulo causa un incremento nella potenziale eutrofizzazione delle acque dolci. Come nei casi precedenti, la quota maggiore è associata alla produzione di resina epossidica, che causa l'emissione di 0.00095 kg P_{eq} (su 0.00136 kg P_{eq} totali per la resina commerciale e

0.00143 kg P_{eq} totali per la EP bio 1:1). L'incremento legato alla EP bio 1:1 è dovuto sia al maggior utilizzo di energia elettrica, sia all'impiego della canapa (la cui coltivazione coinvolge l'utilizzo di fertilizzanti), che portano all'emissione del 17.94% e del 5.81% di kg_{eq} totali di fosforo.

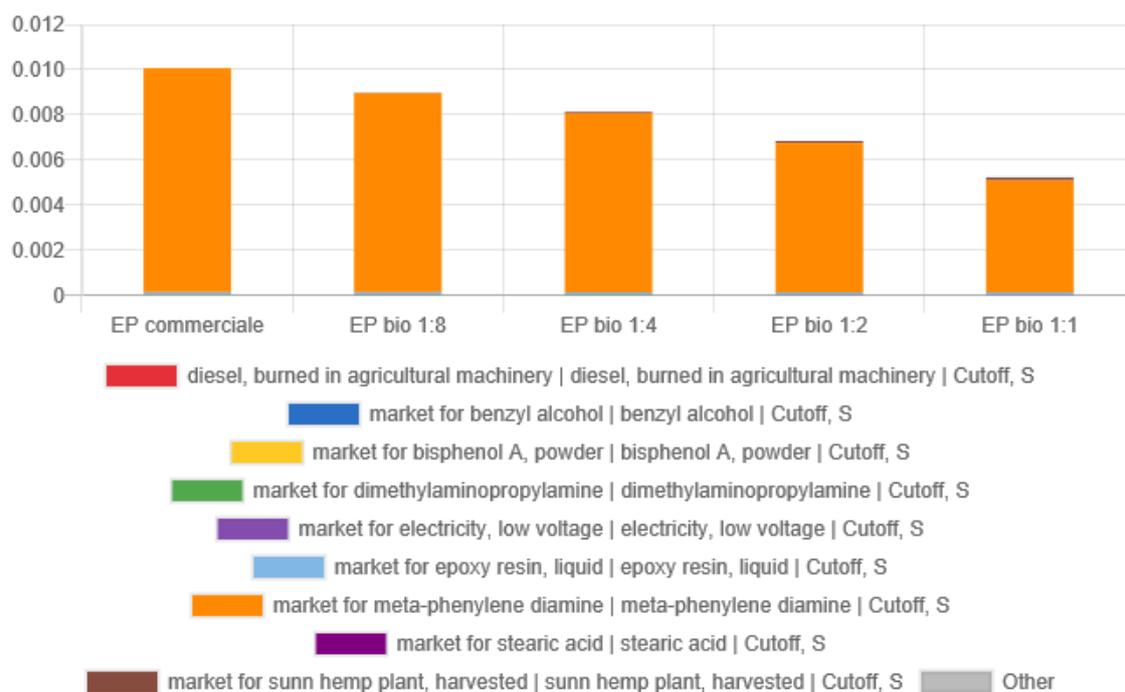


Figura 22. Risultati relativi all'indicatore di categoria "eutrofizzazione marina" per le resine: commerciale, EP bio 1:8, EP bio 1:4, EP bio 1:2, EP bio 1:1

Il potenziale impatto relativo all'eutrofizzazione marina, invece, mostra un notevole decremento passando dalla resina commerciale alle bio-resine; in questo caso, la quasi totalità dei 0.01006 kg N_{eq} emessi dalla produzione di resina commerciale e dei 0.00522 kg N_{eq} emessi dalla produzione della EP bio 1:1 è legata alla produzione di meta-fenilendiammina, C₆H₄(NH₂)₂. Il potenziale impatto è causato soprattutto dall'emissione del catione ammonio (NH₄⁺): per la commerciale, 0.041 kg di catione ammonio causano la dispersione di 0.00944 kg N_{eq}; per la EP bio 1:1, tali quantità sono dimezzate.

Complessivamente, la produzione di fenilendiammina è responsabile del 98.68% per la resina commerciale e del 95.02% per la EP bio 1:1.

La sostituzione del 50% di indurente amminico garantisce la riduzione del 48.11% di kg N_{eq} totali; la percentuale non è la stessa poiché un contributo minimo (0.00014 kg N_{eq}) è causato dalla coltivazione della canapa.

RISCALDAMENTO GLOBALE

L'indicatore che quantifica il cambiamento climatico è il GWP100, potenziale di riscaldamento globale riferito all'orizzonte temporale di 100 anni.

Il GWP è calcolato come il rapporto tra il flusso radiativo cumulato in 100 anni dovuto all'i-esimo gas serra e quello causato dall'anidride carbonica.

Dunque, ogni gas serra è caratterizzato da un fattore di impatto relativo al potenziale innalzamento della temperatura terrestre causato dalla CO₂.

È specificato l'intervallo temporale perché in base a questo, il fattore di caratterizzazione del metano cambia: esso ha una vita atmosferica di 12 anni, la CO₂ invece, di 120 anni, quindi il fattore d'impatto del metano diminuisce all'aumentare del tempo di riferimento. [37]

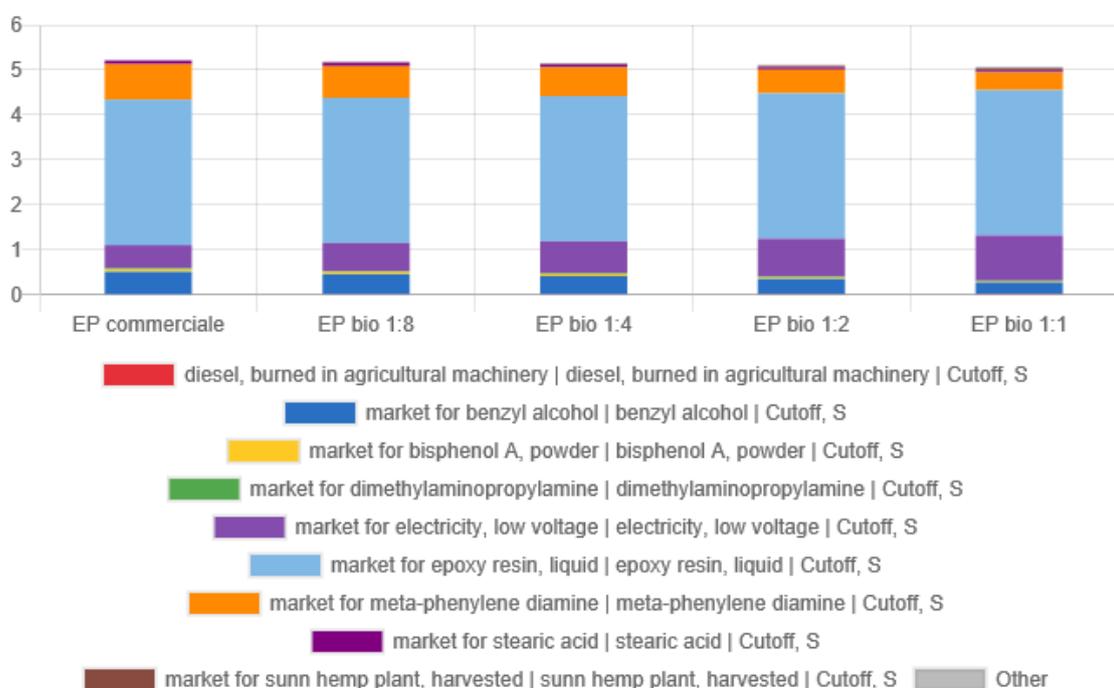


Figura 23. Risultati relativi all'indicatore di categoria "riscaldamento globale" per le resine: commerciale, EP bio 1:8, EP bio 1:4, EP bio 1:2, EP bio 1:1

I risultati relativi alla EP bio 1:1 mostrano una riduzione di 0.13312 kg CO₂ eq emessi rispetto alla resina commerciale; ciò è dovuto principalmente alla riduzione del contenuto di meta-fenilendiammina nella bio-resina. Infatti, la produzione di tale composto è l'unica che coinvolge l'emissione di ossido di diazoto (N₂O), che ha un fattore di impatto pari a 298 kg CO₂ eq.

I restanti processi coinvolti causano l'emissione di CO₂, che ha ovviamente un fattore di impatto uguale ad 1, e di metano, di origine fossile e non fossile, i cui fattori di impatto sono uguali a 36 kg CO₂ eq e 34 kg CO₂ eq, rispettivamente.

Dunque, per la resina commerciale i processi più impattanti risultano: produzione di resina liquida (62.16%), produzione di meta-fenilendiammina (15.19%) e generazione di elettricità (9.77%); per la EP bio 1:1 sono i medesimi, ma il contributo di ciascuno di essi risulta, in ordine, di 63.79%, 7.80% e 19.82%.

IMPIEGO DEL SUOLO

Il potenziale impatto tiene conto di tutte le attività antropiche che coinvolgono l'occupazione e la trasformazione del suolo, come la produzione agricola, l'estrazione di minerali, l'insediamento urbano. È misurato in m² equivalenti di terreno occupato da colture annuali; il fattore di impatto di ciascuna attività tiene conto dello specifico utilizzo del suolo e del conseguente danno sugli ecosistemi. [37]

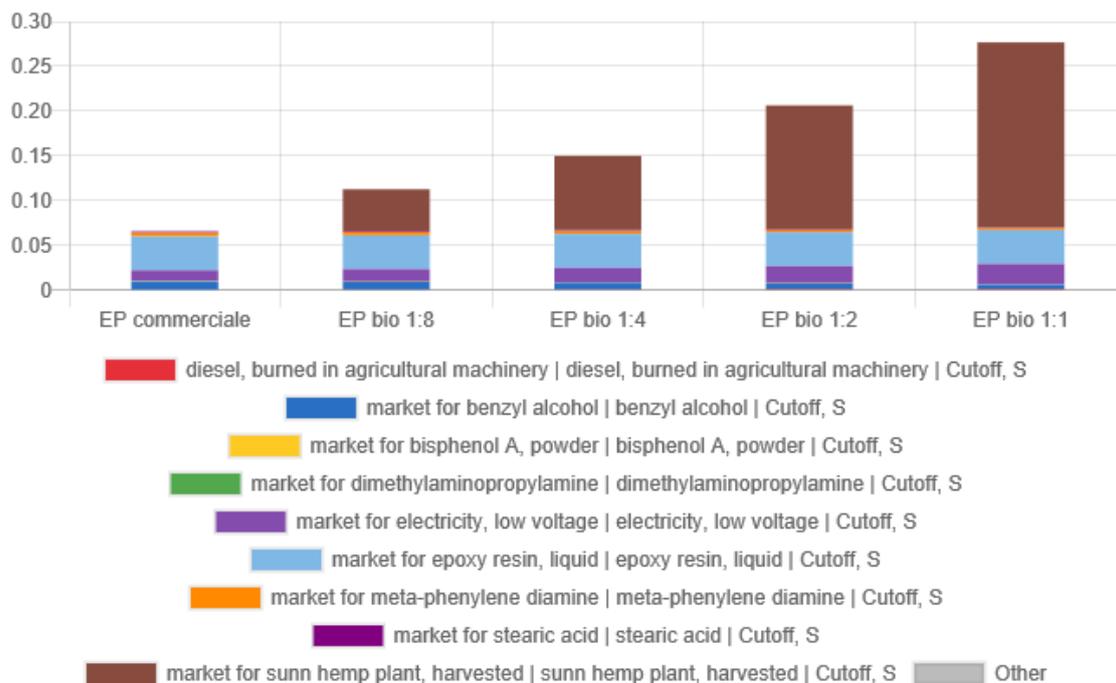


Figura 24. Risultati relativi all'indicatore di categoria "impiego del suolo" per le resine: commerciale, EP bio 1:8, EP bio 1:4, EP bio 1:2, EP bio 1:1

La parziale sostituzione dell'indurente amminico con bio-olio prodotto dalla pirolisi del canapulo coinvolge l'occupazione del suolo per la coltivazione della canapa. Di conseguenza, l'andamento che descrive i m² di territorio occupato per anno subisce un evidente incremento all'aumentare della concentrazione di bio-olio utilizzata (Figura 24).

Per la resina commerciale il maggior contributo è dovuto, ancora una volta, alla produzione di resina epossidica liquida (57.85%), i restanti m^2_{aeq} sono attribuiti per il 17.58% all'utilizzo di elettricità e al 14.73% all'utilizzo di alcol benzilico.

L'incremento di $0.211 m^2_{aeq}$ di terreno legato all'utilizzo del 50% di bio-olio per la produzione dell'indurente è dovuto alla coltivazione della canapa, che, con l'occupazione di $0.207 m^2_{a}$ effettivi (il fattore di impatto è unitario), contribuisce al 74.74%.

RIDUZIONE DELL'OZONO STRATOSFERICO

L'assottigliamento dello strato di ozono stratosferico porta a un minore assorbimento delle radiazioni solari, con conseguente aumento della quantità di radiazioni UV che raggiungono la superficie terrestre. Ciò causa impatti diretti sulla salute umana e su quella degli ecosistemi.

I clorofluorocarburi (CFC) e altri composti alogenati emessi in atmosfera sono talmente stabili che raggiungono facilmente la stratosfera; successivamente, tramite i raggi UV, sono scomposti in radicali di cloro e fluoro reattivi che causano la decomposizione dell'ozono.

Il potenziale impatto è misurato in kg equivalenti di CFC-11 (triclorofluorometano) e valuta la riduzione dell'ozono stratosferico causata dall'i-esimo composto organico alogenato rispetto a quella causata da 1kg di CFC-11. [37]

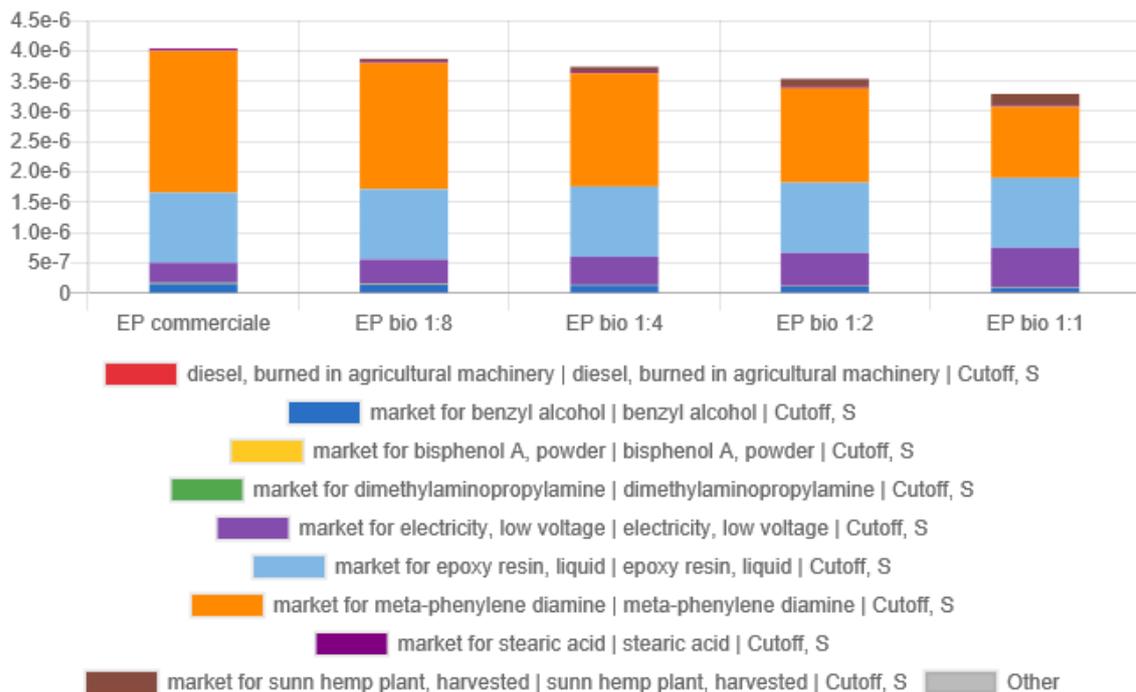


Figura 25. Risultati relativi all'indicatore di categoria "riduzione dell'ozono stratosferico" per le resine: commerciale, EP bio 1:8, EP bio 1:4, EP bio 1:2, EP bio 1:1

I processi che più contribuiscono all'emissione di kg equivalenti di CFC-11 sono: produzione di meta-fenilendiammina, produzione di resina epossidica liquida e generazione di energia elettrica.

Il maggior contributo è legato alla produzione di meta-fenilendiammina, composto che costituisce l'11% in massa della miscela amminica, che a sua volta, ricopre 1/3 e 1/6 della massa totale del prodotto finale, rispettivamente per la resina commerciale e per la EP bio 1:1. Nello specifico, in riferimento ad 1 kg di resina, quella commerciale contiene 36.6 g di meta-fenilendiammina, la EP bio 1:1, invece, ne contiene la metà: 18.3 g; le rispettive percentuali di kg equivalenti di CFC-11 ad essi attribuiti rispetto al totale ammontano al 58.10% per la resina commerciale e 35.64% per la EP bio 1:1.

La produzione di resina liquida e la generazione di energia elettrica ricoprono il 28.74% e l'8.19% per la resina commerciale e il 35.64% e il 19.84% per la EP bio 1:1.

Tuttavia il decremento è dell'ordine di 10^{-7} kg di CFC-11_{eq}.

ACIDIFICAZIONE TERRESTRE

Il potenziale di acidificazione è espresso in kg equivalenti di SO₂ e descrive il potenziale impatto causato dalle emissioni di gas che, degradandosi in atmosfera, portano all'aumento della concentrazione di ioni di idrogeno in ambiente. Questi ultimi si depositano nel suolo, nella vegetazione e nell'acqua e ne causano l'abbassamento del pH, che porta conseguenti danni all'ecosistema.

I composti che contribuiscono maggiormente al potenziale impatto sono gli ossidi di zolfo (SO_x), gli ossidi di azoto (NO_x) e l'ammoniaca (NH₃). [36]

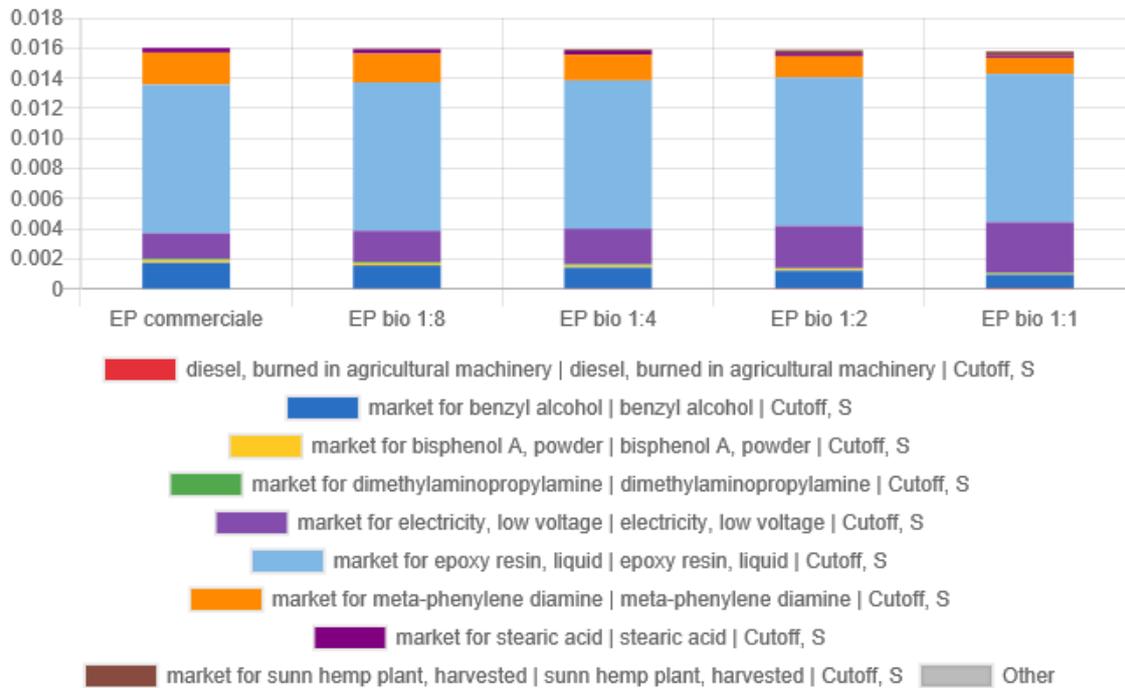


Figura 26. Risultati relativi all'indicatore di categoria "acidificazione terrestre" per le resine: commerciale, EP bio 1:8, EP bio 1:4, EP bio 1:2, EP bio 1:1

Produrre resina epossidica sostituendo il 50% dell'indurente amminico con bio-olio (EP bio 1:1) determina la riduzione di 0.230 g equivalenti di SO₂.

In questo caso il maggior contributo deriva dall'emissione di anidride solforosa e ossidi di azoto dovuta alla produzione della resina liquida; infatti, tale processo causa l'emissione di 0.00986 kg SO₂ eq, che ricoprono il 61.61% del totale per la resina commerciale e il 62.51% per la EP bio 1:1.

I residui kg SO₂ eq sono legati principalmente alla produzione di meta-fenilendiammina (13.38%) e alcol benzilico (10.85%) per la resina commerciale e alla generazione di energia elettrica (21.28%) per la EP bio 1:1.

CONSUMO DI ACQUA

Il potenziale consumo di acqua si basa sulla privazione di m³ di acqua, difatti il fattore d'impatto associato ai diversi flussi corrisponde ad 1 quando l'acqua è utilizzata come risorsa, -1 quando i m³ di acqua sono emessi in ambiente.

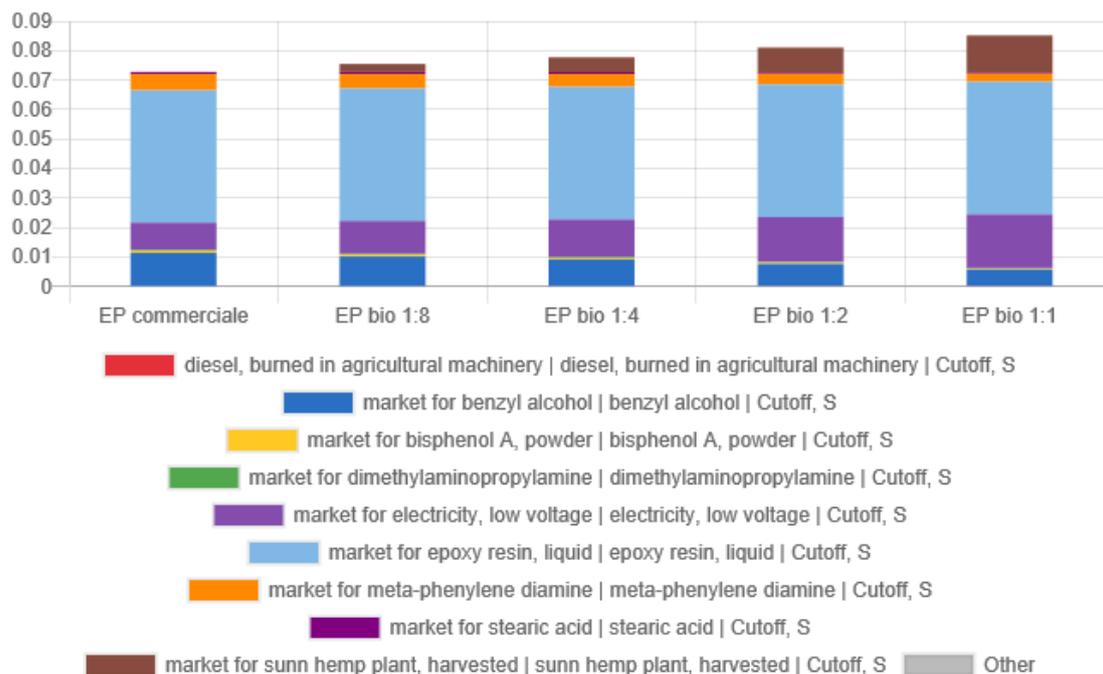


Figura 27. Risultati relativi all'indicatore di categoria "consumo di acqua" per le resine: commerciale, EP bio 1:8, EP bio 1:4, EP bio 1:2, EP bio 1:1

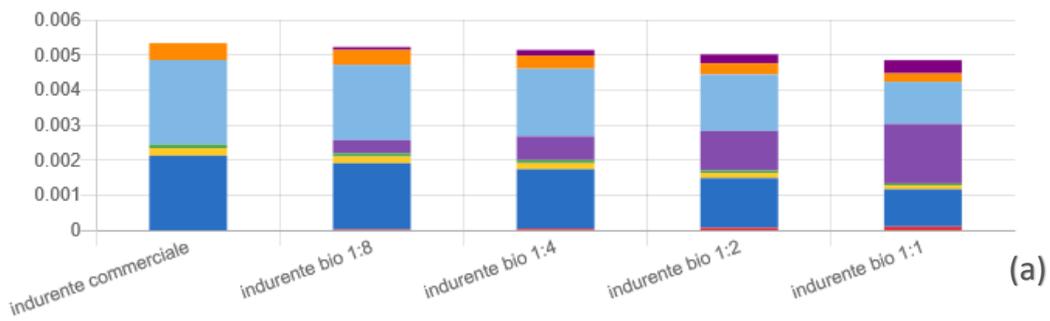
I processi che coinvolgono il maggiore utilizzo di acqua sono: produzione di resina epossidica liquida, uguale per tutte le varianti, produzione di alcol benzilico, generazione di energia elettrica e produzione di canapa (per le bio-resine).

Questi ultimi due processi sono la causa dell'incremento di m^3 di acqua legati alla realizzazione di bio-resine. Tuttavia la differenza tra il consumo di acqua legato alla realizzazione della EP bio 1:1 e quello relativo alla resina commerciale ammonta a $0.0124 m^3$.

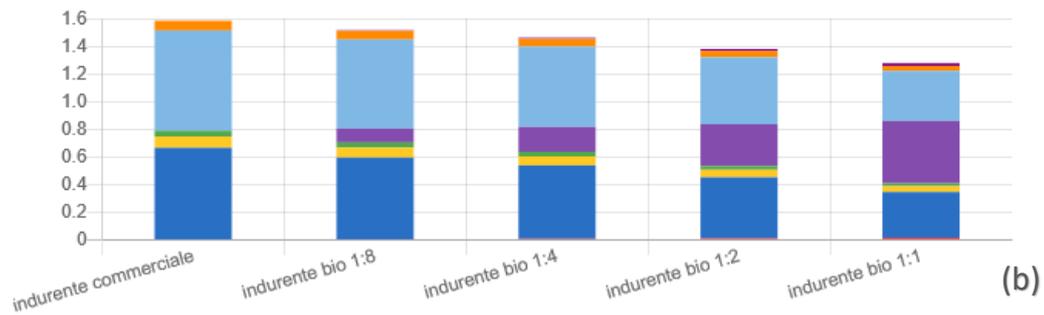
Dai risultati appena analizzati si evince che, per 10 categorie di impatto su 12, la resina epossidica liquida riveste un ruolo predominante; per questa ragione, si è deciso di effettuare l'analisi escludendola dai confini del sistema, affinché dalla lettura dei grafici possa essere maggiormente percepibile la variazione degli impatti prettamente legata alla diversa composizione dell'indurente. Dunque, l'unità funzionale del nuovo sistema è rappresentata da 1 kg di indurente.

Inoltre, è stato escluso dai confini del sistema il contributo energetico necessario alla realizzazione del processo di sintesi, poiché equivalente per tutte le tipologie di resina epossidica.

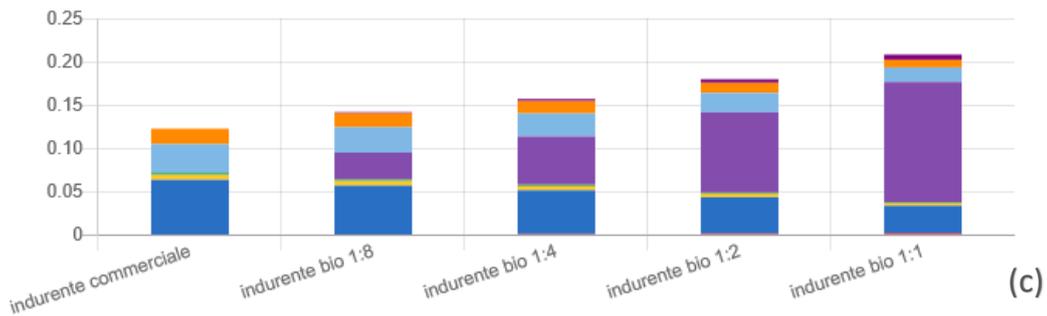
Formazione di particolato fine



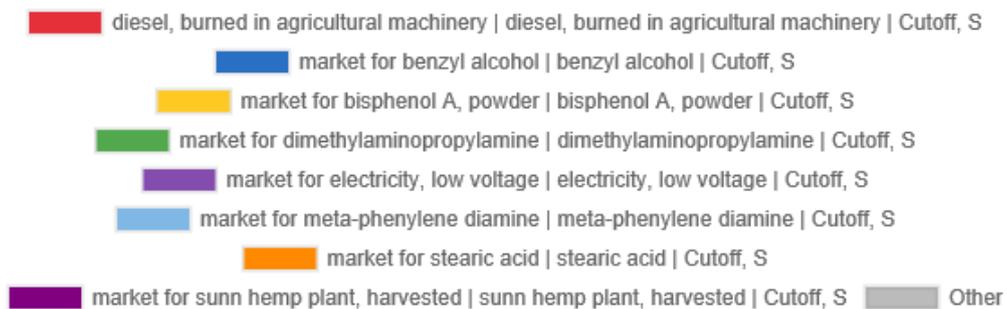
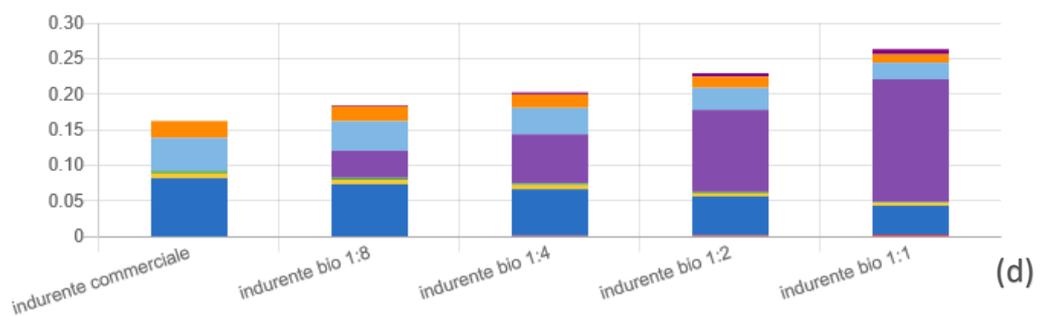
Esaurimento risorse fossili



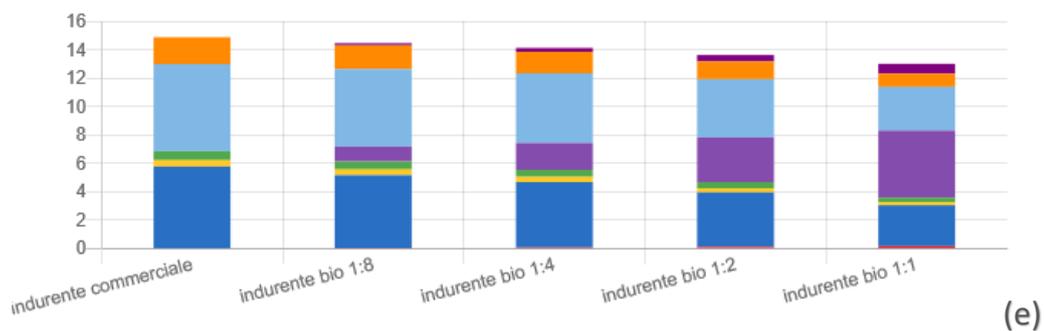
Ecotossicità delle acque dolci



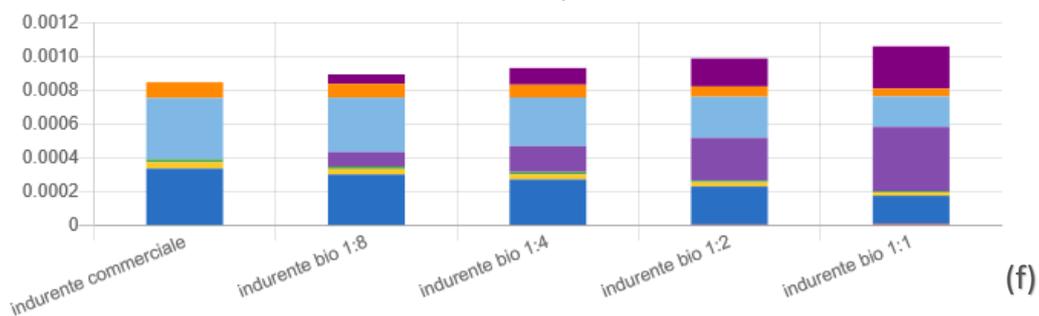
Ecotossicità marina



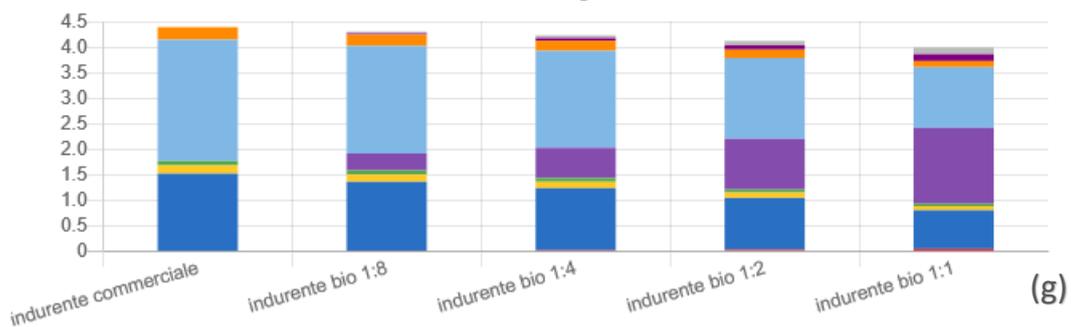
Ecotossicità terrestre



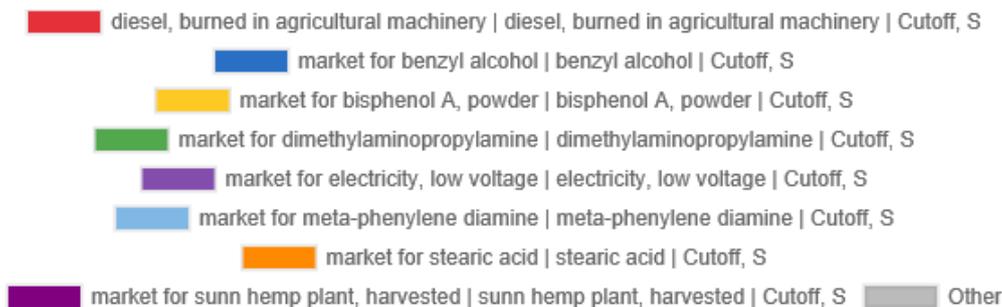
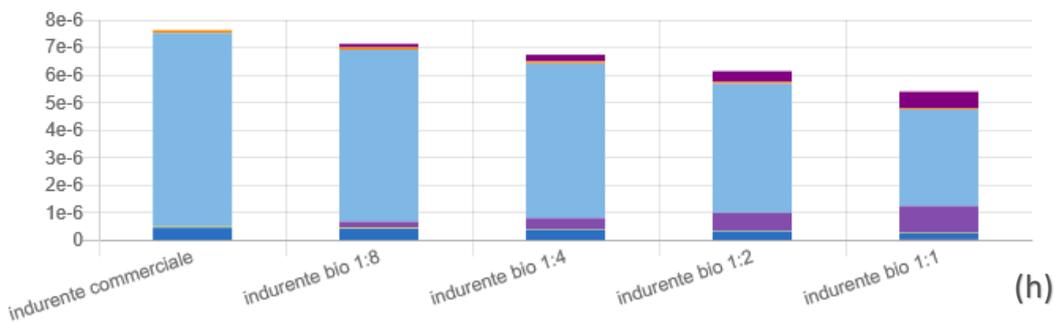
Eutrofizzazione acque dolci



Riscaldamento globale



Riduzione dello strato di ozono stratosferico



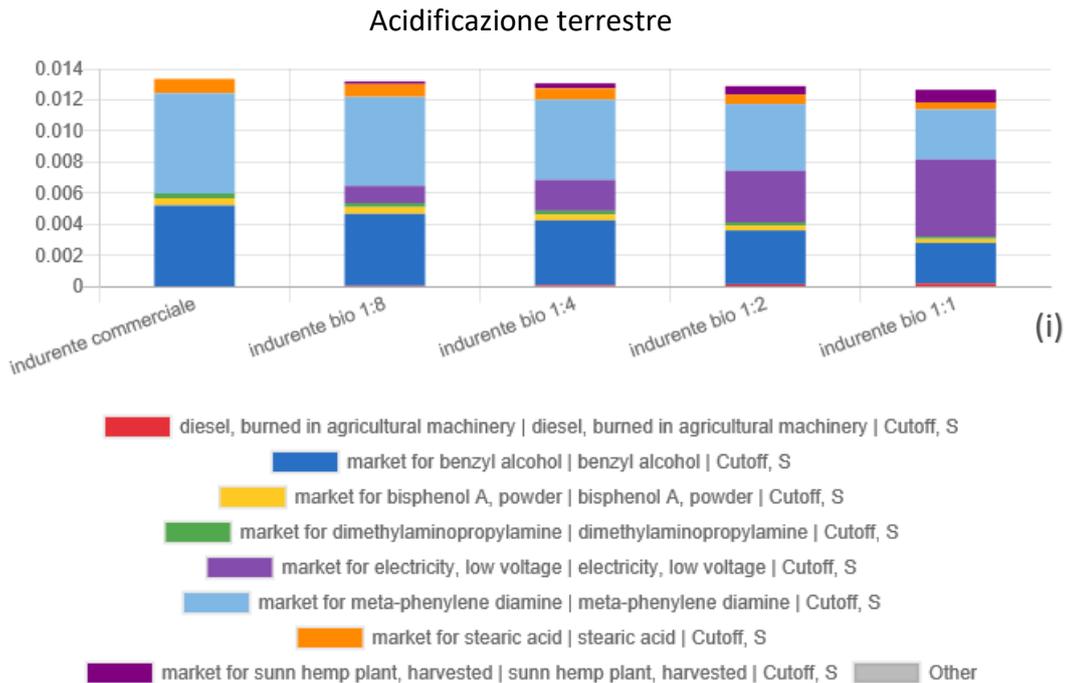


Figura 28. Impatto dell'indurente per le categorie: PMFP (a), FFP (b), FETP (c), METP (d), TETP (e), FEP (f), GWP (g), ODP (h), TAP (i)

In tal modo è possibile osservare più chiaramente il contributo dei singoli composti che costituiscono l'indurente commerciale e la quota d'impatto dovuta alla produzione di energia elettrica utilizzata per i soli processi di lavorazione della canapa e pirolisi del canapulo. Quest'ultima, infatti, passando dall'indurente bio 1:8 all'indurente bio 1:1, mostra sempre un incremento; per le categorie d'impatto relative all'ecotossicità delle acque dolci, all'ecotossicità marina e all'eutrofizzazione delle acque dolci, ciò comporta il globale incremento dell'impatto.

Invece, per le restanti categorie, nonostante il maggiore utilizzo di energia elettrica legato alla produzione di indurente bio 1:1, la parziale sostituzione dei composti commerciali con bio-olio implica una riduzione dell'impatto totale.

Inoltre, dalla Figura 28 (g), relativa al GWP, si è in grado di rilevare l'apporto dovuto all'emissione di CO₂ contenuta nella miscela gassosa prodotta durante la pirolisi (nella legenda tale contributo è identificato con "altro", in grigio). Tuttavia, ciò non compromette la riduzione del GWP, garantita dalla parziale sostituzione dell'indurente commerciale con bio-olio.

4.3.2.2. LCIA – produzione e utilizzo della resina epossidica

I risultati relativi alle proprietà tribologiche delle bio-resine ed, in particolare, i valori di velocità di usura specifica, permettono di stabilire che, non solo le bio-resine potrebbero

sostituire la resina commerciale, ma il loro impiego permetterebbe di utilizzare minori quantità di prodotto per sopperire alla stessa funzione.

Si è deciso, quindi, di ampliare i confini del sistema includendo la fase di utilizzo delle resine e valutarne l'impatto ambientale.

L'analisi dei profili dei provini usurati (paragrafo 3.3.2) ha permesso di constatare che la parziale sostituzione dell'indurente amminico con bio-olio comporta la riduzione di un ordine di grandezza della velocità di usura della resina.

Per la resina EP bio 1:1 non è stato possibile risalire a tale misura, o perché il provino non subisce usura, o perché l'usura subita è trascurabile rispetto al livello di sensibilità del profilometro. Dunque, l'analisi comparativa verrà effettuata tra la resina commerciale e le EP bio 1:8, 1:4, 1:2.

Per il confronto, si è deciso di rapportare le velocità di usura delle bio-resine a quella della resina commerciale, in modo da risalire alle quantità delle bio-resine che potrebbero sostituire 1 kg della resina standard.

Dunque, la quantità equivalente di bio-resine è stata calcolata mediante l'equazione:

$$m_{EP\ bio} = m_{commerciale} \cdot \frac{k_{w,EP\ bio}}{k_{w,commerciale}}$$

In riferimento ai valori di velocità di usura ottenuti e riportati in Tabella 6, le quantità delle tipologie di bio-resina considerate necessarie alla sostituzione dell'unità di resina epossidica commerciale sono riportate in Tabella 18.

Tabella 18. Massa equivalente delle resine: EP bio 1:8, EP bio 1:4 ed EP bio 1:2

TIPOLOGIA RESINA	MASSA EQUIVALENTE
EP bio 1:8	0.4530
EP bio 1:4	0.4586
EP bio 1:2	0.1108

Durante la fase di applicazione, tali risultati potrebbero essere interpretati in due differenti modi: adoperando le resine EP bio, si potrebbe effettivamente utilizzare una quantità ridotta di materiale, oppure, in alternativa, si potrebbe utilizzare la medesima quantità che sarebbe stata impiegata con la resina commerciale, con la consapevolezza che, grazie alla migliore resistenza all'usura delle resine EP bio, la loro vita utile sarà prolungata in modo proporzionale ai valori di massa equivalente riportati in Tabella 18.

In seguito sono presentati i grafici relativi alle categorie di impatto per le quali i risultati ottenuti analizzando la sola fase di produzione hanno mostrato dei risvolti negativi legati all'utilizzo del bio-olio. La scelta è dettata dalla necessità di valutare se l'utilizzo di quantità minori di bio-resina, giustificato dalla loro maggiore resistenza all'usura, riduca l'impatto per le categorie che, nella sola fase di produzione, hanno mostrato un valore dell'indice degli impatti maggiore.

Inoltre, sulla base del ruolo di rilievo che gioca il cambiamento climatico, in Figura 34 sono riportati i risultati inerenti alla categoria del GWP ottenuti dall'analisi degli impatti condotta sulle fasi di produzione e utilizzo delle diverse tipologie di resina.

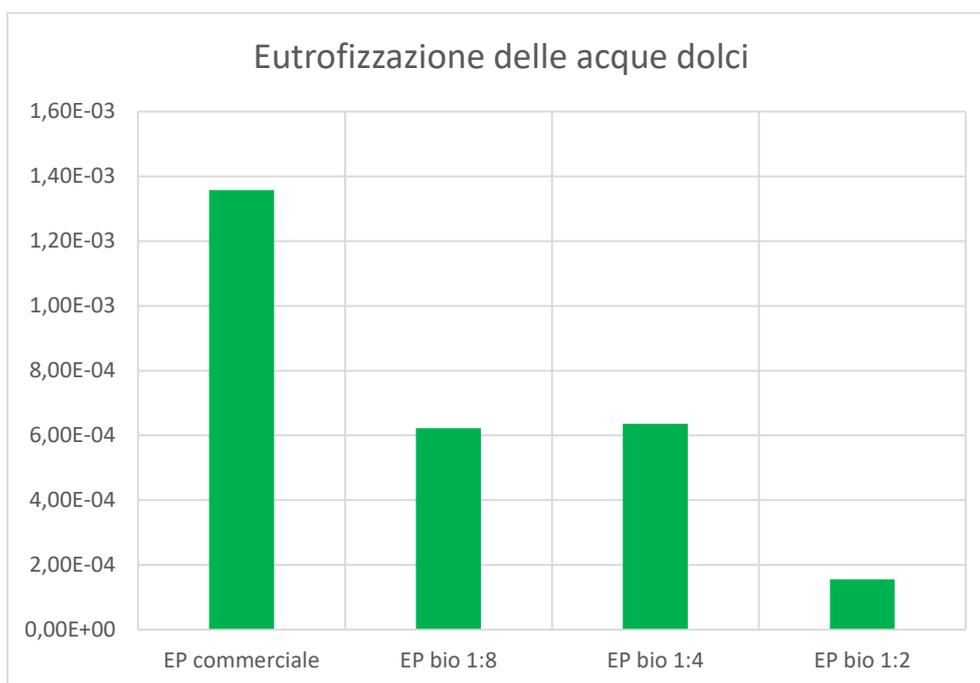


Figura 29. Risultati relativi all'indicatore di categoria "eutrofizzazione delle acque dolci" per le resine: commerciale, EP bio 1:8, EP bio 1:4, EP bio 1:2

Durante la sola fase di produzione, la sostituzione dell'11.11 %, del 20.0 % e del 33.33 % di indurente amminico con bio-olio ha registrato un incremento nell'emissione dei kg equivalenti di fosforo dell'1.16%, del 2.06% e del 5.22%, rispettivamente.

Analizzando la fase di produzione e utilizzo, risulta che per tutte le tipologie di bio-resina prese in considerazione si ha un impatto meno gravoso sull'eutrofizzazione delle acque dolci. In dettaglio, la produzione e l'uso delle resine: commerciale, EP bio 1:8, EP bio 1:4 ed EP bio 1:2 emettono 0.001357 kg P_{eq}, 0.000622 kg P_{eq}, 0.000635 kg P_{eq}, 0.000156 kg P_{eq}.

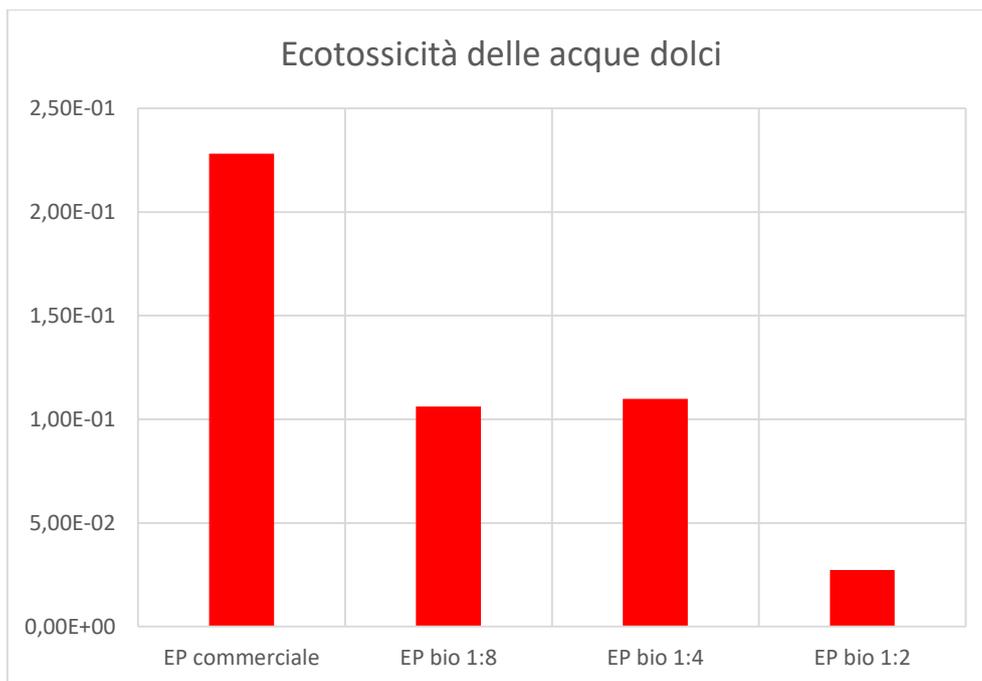


Figura 30. Risultati relativi all'indicatore di categoria "ecotossicità delle acque dolci" per le resine: commerciale, EP bio 1:8, EP bio 1:4, EP bio 1:2

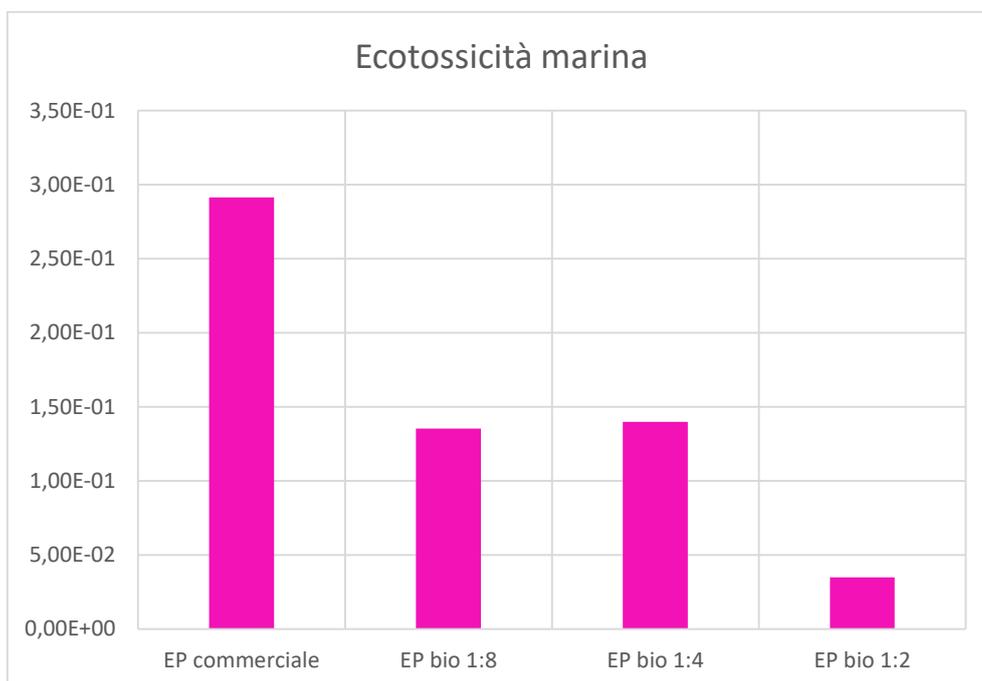


Figura 31. Risultati relativi all'indicatore di categoria "ecotossicità marina" per le resine: commerciale, EP bio 1:8, EP bio 1:4, EP bio 1:2

Per gli impatti relativi all'ecotossicità delle acque dolci e quella marina, i grafici mostrano un andamento simile a quello riportato per la categoria di impatto "eutrofizzazione delle acque dolci". Nel caso dell'ecotossicità delle acque dolci, Figura 30, la resina epossidica

commerciale causa l'emissione di 0.228 kg 1.4-DCB equivalenti, quantità ridotta di 0.122, 0.118 e 0.201 kg 1.4-DCB_{eq} adottando, in ordine, le resine EP bio 1:8, 1:4 ed 1:2. Per quanto riguarda l'ecotossicità marina, Figura 31, l'emissione di 0.291 kg 1.4-DCB_{eq} derivante dall'impiego della resina epossidica standard, può essere ridotta fino a 2.15 volte utilizzando la EP bio 1:8, fino a 2.08 volte utilizzando la EP bio 1:4 e fino a 8.38 volte utilizzando la EP bio 1:2.

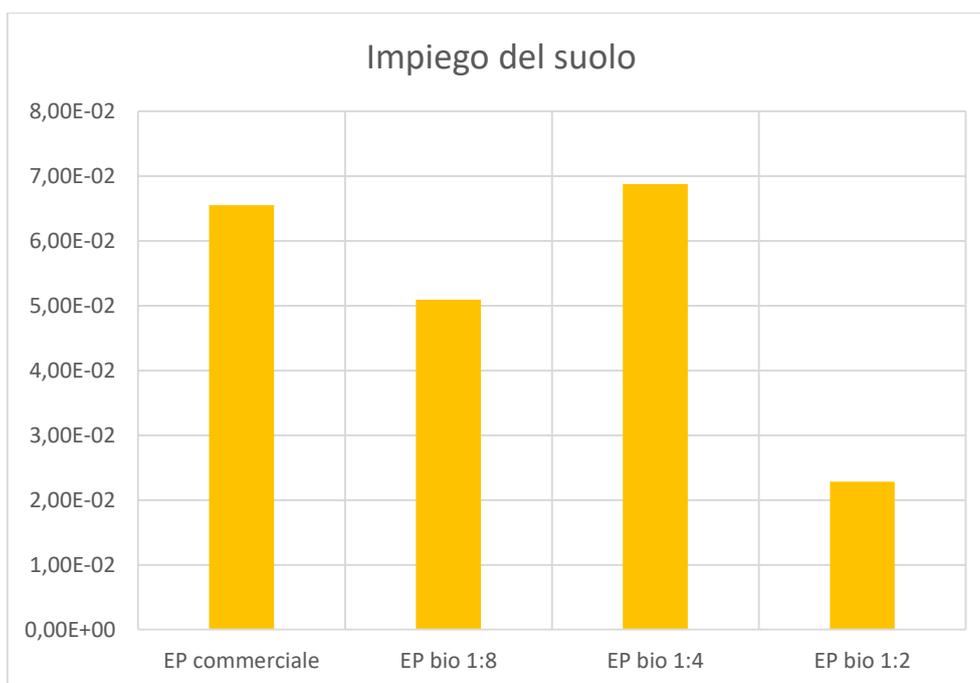


Figura 32. Risultati relativi all'indicatore di categoria "impiego del suolo" per le resine: commerciale, EP bio 1:8, EP bio 1:4, EP bio 1:2

In relazione alle fasi di produzione ed utilizzo della resina epossidica, l'unico caso in cui la bio-resina è più impattante della resina commerciale riguarda la EP bio 1:4; infatti, nonostante la possibile sostituzione di 1 kg di resina commerciale con 0.4586 kg di EP bio 1:4, per quest'ultima, l'impatto relativo all'occupazione del suolo mostra un incremento di 0.0033 m²a_{eq}.

Al contrario, per la EP bio 1:8 e la EP bio 1:2, i rispettivi potenziali m²a_{eq} di suolo occupato subiscono un decremento di circa 0.0146 m²a_{eq} e 0.0427 m²a_{eq} rispetto alla resina commerciale.

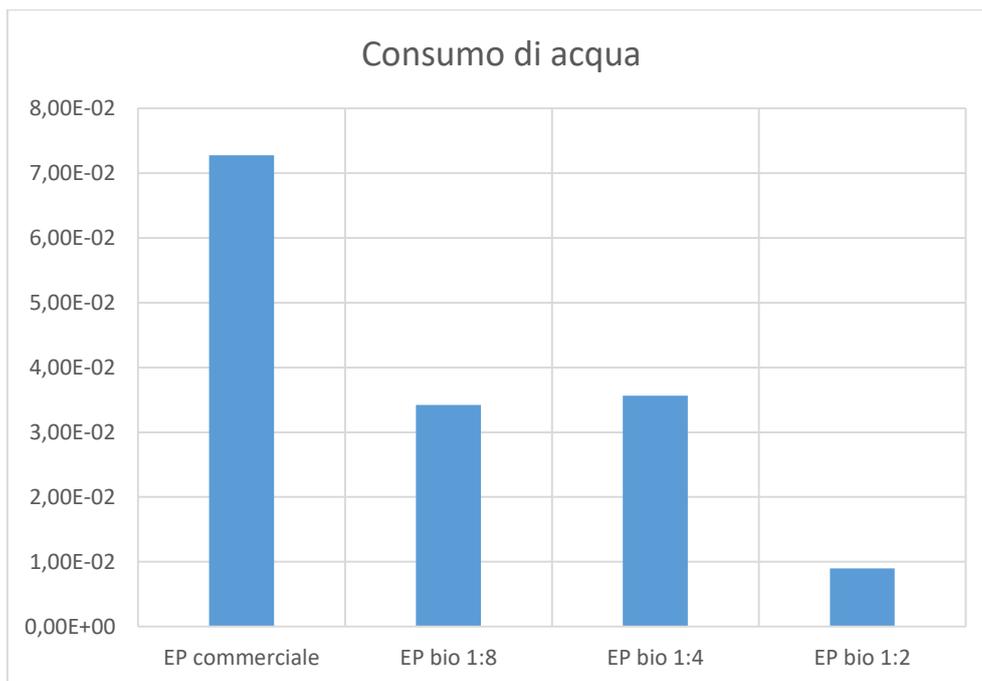


Figura 33. Risultati relativi all'indicatore di categoria "consumo di acqua" per le resine: commerciale, EP bio 1:8, EP bio 1:4, EP bio 1:2

L'analisi degli impatti sul consumo di acqua ha rivelato che, rispetto alla resina commerciale, i potenziali m³ di acqua impiegati per la produzione e l'utilizzo delle bio-resine si riduce notevolmente rispetto ai m³ di acqua necessari per la resina standard. I risultati mostrano che per la resina commerciale si ha un consumo di circa 0.0728 m³, per le EP bio 1:8, 1:4 ed 1:2, invece, si ha un consumo di 0.0342 m³, 0.0356 m³ e 0.0090 m³, rispettivamente.

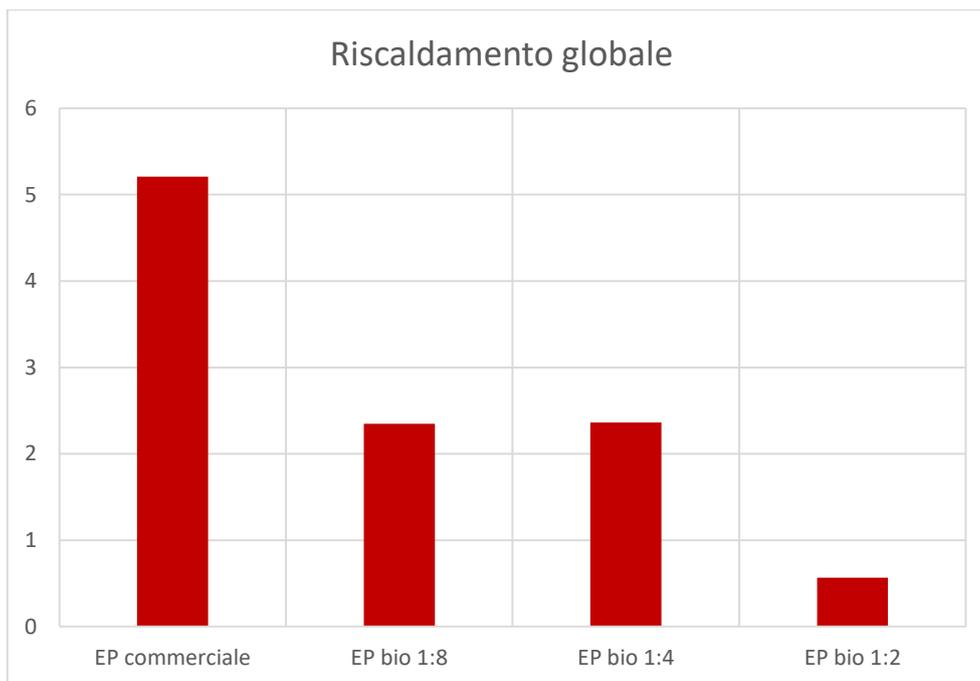


Figura 34. Risultati relativi all'indicatore di categoria "riscaldamento globale" per le resine: commerciale, EP bio 1:8, EP bio 1:4, EP bio 1:2

I risultati riguardanti il cambiamento climatico, ottenuti analizzando la sola fase di produzione delle resine epossidiche, Figura 23, avevano già mostrato che la parziale sostituzione dell'indurente amminico con bio-olio garantisce la riduzione dei kg CO₂ eq emessi. Tale decremento è messo maggiormente in risalto effettuando l'analisi del potenziale impatto legato sia alla fase di produzione, che a quella di utilizzo delle diverse tipologie di resina.

4.4. Interpretazione dei risultati e miglioramento

Interpretare i risultati dell'analisi costituisce l'ultima fase della valutazione del ciclo vita del prodotto; essa fornisce, quindi, una risposta agli obiettivi prefissati. [35]

La valutazione dell'inventario relativa alla sola fase di produzione dei materiali rileva un maggior utilizzo di energia per le bio-resine, dovuto al maggior impiego di energia elettrica prelevata dalla rete per i processi di lavorazione della canapa e soprattutto per il processo di pirolisi. Difatti, lo strumento utilizzato per effettuare la pirolisi del canapulo è un reattore prototipale, capace di processare fino ad un massimo di 250 g di canapulo per ogni ciclo, ottenendo 60 g di bio-olio.

L'energia elettrica stimata per la produzione di 1 kg di bio-olio ammonta a circa 63.7 MJ. I risultati dell'LCIA permettono di constatare che la produzione di resina liquida riveste un ruolo predominante nella determinazione dei potenziali impatti, sia per la resina epossidica commerciale, sia per le bio-resine. Poiché la quantità di resina liquida coinvolta nella preparazione delle diverse tipologie di polimeri termoindurenti studiati

è la stessa, l'attenzione nell'interpretazione dei risultati è stata rivolta agli effetti riguardanti la parziale sostituzione dell'indurente amminico.

L'analisi relativa alle categorie di impatto selezionate mostra che, confrontando la produzione di resina commerciale e la produzione di bio-resine, le variazioni degli indicatori più significative, in termini assoluti, riguardano il GWP, il consumo di risorse fossili, l'ecotossicità terrestre e l'occupazione del suolo.

In dettaglio, la bio-resina realizzata con il maggior contenuto di bio-olio porta alla riduzione di 0.133 kg CO₂ eq e 0.624 kg 1.4-DCB_{eq} emessi, alla riduzione di 0.102 kg di petrolio_{eq} utilizzati e all'incremento di 0.211 m²a di suolo occupato.

Invece, in termini relativi, quindi rapportando la differenza dei risultati ottenuti per la resina commerciale e la EP bio 1:1 all'impatto risultante della prima, si ottiene che le variazioni più significative riguardano l'occupazione del suolo, l'eutrofizzazione marina, la riduzione dello strato di ozono stratosferico e il consumo di acqua.

In dettaglio, la bio-resina realizzata con il maggior contenuto di bio-olio, rispetto alla resina commerciale, porta all'incremento del 322.5% (+0.21116 m²a) di suolo occupato e del 17.0% (+0.01239 m³) di acqua consumata e alla riduzione del 48.1% di kg N_{eq} (-0.00484) e del 18.5% di kg CFC-11_{eq} (-7.453·10⁻⁷) emessi.

Inoltre, è possibile constatare che la possibile sostituzione della resina epossidica commerciale con le bio-resine, analizzata sulla base delle proprietà tribologiche, conduce alla riduzione dell'impatto per tutte le categorie selezionate e per tutte le tipologie di bio-resina, con un'unica eccezione: l'occupazione del suolo per la EP bio 1:4, che, tuttavia, consiste nell'incremento di 0.0033 m²a_{eq} di suolo.

5. Conclusioni

Il presente lavoro di tesi riguarda lo studio di resine epossidiche in cui l'indurente standard è stato parzialmente sostituito con olio ottenuto dalla pirolisi del canapulo, uno dei prodotti della filiera della canapa.

Dapprima sono state effettuate alcune analisi sperimentali ed in seguito è stata svolta la valutazione del ciclo di vita su 5 tipologie di resina epossidica: la resina commerciale e 4 bio-resine, che differiscono tra loro a seconda della percentuale di bio-olio utilizzata. Le analisi sperimentali, svolte presso il CNR-STEMS di Torino, hanno rilevato che il comportamento termico, dinamico-meccanico e tribologico delle bio-resine realizzate con olio pirolitico è simile a quello della resina epossidica realizzata con i materiali standard.

In dettaglio, l'analisi effettuata tramite la calorimetria a scansione differenziale ha permesso di stabilire che le condizioni operative adottate per la preparazione delle diverse tipologie di resina sono state idonee per raggiungere la completa reticolazione di tutti i composti. Inoltre, è stata analizzata la temperatura di transizione vetrosa: per la EP bio 1:1 non è stato possibile ottenere tale valore, ma per le restanti tipologie di bio-resina, i valori della temperatura di transizione vetrosa registrati sono simili a quello della resina commerciale; essi differiscono di 2.1 °C, 3.9°C e 1.9°C per la EP bio 1:8, 1:4 e 1:2, rispettivamente.

L'analisi dinamico-meccanica ha permesso di indagare sul comportamento viscoelastico dei materiali oggetto di studio: l'attenzione è stata rivolta al modulo conservativo.

I risultati hanno mostrato che la sostituzione di 1/8 di ammina con bio-olio rende il materiale più rigido, invece quantità superiori ne riducono la rigidità.

Successivamente, tramite l'analisi tribologica, sono stati studiati i fenomeni di attrito e usura. Il coefficiente di attrito della EP bio 1:1 ha mostrato la riduzione di un ordine di grandezza rispetto al COF della resina epossidica commerciale; esso è molto simile, invece, per le altre tipologie di bio-resina.

Il comportamento ad usura, quantificato attraverso la velocità di usura specifica, ha rivelato che la presenza di bio-olio rende le resine epossidiche più resistenti.

Infatti, i valori della velocità specifica di usura delle bio-resine hanno mostrato il decremento di un ordine di grandezza rispetto al valore ottenuto per la resina commerciale.

Nella seconda parte del lavoro è stata effettuata un'analisi del ciclo di vita comparativa tra i materiali precedentemente studiati.

Il sistema analizzato descrive il processo di produzione delle diverse tipologie di resina epossidica; l'unità funzionale selezionata per delinearla è 1 kg di materiale prodotto.

Il sistema comprende i flussi elementari di materia ed energia, in ingresso e in uscita, riferiti all'unità funzionale, coinvolti nella produzione dei materiali, considerando solamente i flussi associati alla fase operativa degli strumenti adoperati.

L'analisi di inventario ha rilevato che il coinvolgimento della biomassa rende il processo di produzione delle bio-resine più energivoro rispetto a quello eseguito per la produzione della resina commerciale: l'impiego di una maggiore quantità di energia elettrica è dovuto alla lavorazione della canapa e, maggiormente, alla conversione del canapulo in un materiale adeguato alla sostituzione di composti derivanti dal petrolio.

La produzione di 1 kg di EP bio 1:1 richiede l'impiego di 102.03 MJ, valore maggiorato di 1.94 MJ rispetto al fabbisogno energetico necessario per la produzione di 1 kg di resina epossidica commerciale.

L'analisi degli impatti è stata effettuata dapprima considerando la sola fase di produzione ed in seguito, sulla base dei risultati che descrivono il comportamento ad usura delle diverse tipologie di resina epossidica, includendo anche la fase di utilizzo.

L'intero processo di produzione delle bio-resine, rispetto a quello della resina commerciale, ha permesso di ridurre il potenziale impatto ambientale legato alla formazione di particolato fine (-2.3%), allo sfruttamento delle risorse fossili (-5.0%), all'ecotossicità terrestre (-3.3%), all'eutrofizzazione marina (-48.1%), al riscaldamento globale (-2.6%), alla riduzione dello strato di ozono stratosferico (-18.5%) e all'acidificazione (-1.4%).

Il processo di produzione delle bio-resine, rispetto al processo di produzione della resina commerciale, ha causato un incremento del potenziale impatto legato alle seguenti categorie: ecotossicità marina (+11.5%) e delle acque dolci (+12.5%), eutrofizzazione delle acque dolci (+5.2%), utilizzo del suolo (+323%) e consumo di acqua (+17.0%).

Dunque, analizzando la sola fase di produzione, è chiaro che la parziale sostituzione dell'indurente amminico, derivante dal petrolio, con il bio-olio prodotto dal canapulo, implica benefici ambientali legati ad alcune categorie d'impatto a scapito di altre.

Tuttavia, l'analisi ha fornito delle risposte soddisfacenti in merito ai principali motivi che, negli ultimi due decenni, hanno alimentato l'interesse per la realizzazione di materiali a base biologica: l'esaurimento delle risorse fossili e l'emissione di gas serra (GWP). [1]

Difatti, i risultati inerenti alle categorie d'impatto sopraccitate hanno evidenziato che la resina epossidica realizzata con il maggior contenuto di bio-olio (EP bio 1:1) comporta una riduzione di 0.102 kg petrolio_{eq} impiegati e 0.508 kg CO_{2 eq} emessi per 1kg di materiale prodotto.

Per le categorie di impatto per le quali l'utilizzo di bio-olio ha generato un effetto negativo, è stata eseguita l'analisi degli impatti includendo, assieme alla fase di produzione, la fase di utilizzo delle diverse tipologie di resina.

La fase di utilizzo è stata simulata sulla base dei risultati riguardanti le proprietà tribologiche dei materiali: utilizzando i valori della velocità di usura specifica, sono state calcolate le quantità equivalenti di bio-resina (EP bio 1:8, 1:4 e 1:2) che potrebbero sostituire 1 kg di resina commerciale. Quindi, la maggiore resistenza all'usura delle bio-resine ha permesso di ipotizzare che la durata della loro vita utile sia maggiore rispetto a quella della resina commerciale.

I risultati conseguiti hanno consentito di riscontrare una netta riduzione, a favore delle bio-resine, dei potenziali impatti legati a tutte le categorie analizzate.

In conclusione, è possibile affermare che, nell'ottica di una maggiore salvaguardia dell'ambiente, le bio-resine rappresentano una valida alternativa al prodotto standard.

6. Bibliografia

- [1] S. Kumar, S. Krishnan, S. Mohanty e S. K. Nayak, «Synthesis and characterization of petroleum and biobased epoxy resins: a review,» *Polymer International*, vol. 67, n. 7, pp. 815-839, 2018.
- [2] CNR, «Consiglio Nazionale delle Ricerche,» [Online]. Available: <https://www.cnr.it/it/chi-siamo>.
- [3] CNR, «Consiglio Nazionale delle Ricerche STIMS,» [Online]. Available: http://www.stims.cnr.it/?page_id=850&lang=en.
- [4] H. Q. Pham e M. J. Marks, «Epoxy Resins,» in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2005.
- [5] M. Gilbert, «Epoxy Resins,» in *Brydson's Plastic Materials*, Elsevier, 2017, pp. 773-777.
- [6] M. Gargol, T. Klepka, Ł. Klapiszewski e B. Podkościelna, «Synthesis and Thermo-Mechanical Study of Epoxy Resin-Based Composites with Waste Fibers of Hemp as an Eco-Friendly Filler,» *Polymers*, vol. 13, n. 4, p. 4, 2021.
- [7] F.-L. Jin, X. Li e S.-J. Park, «Synthesis and application of epoxy resins: A review,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 29, pp. 1-11, 2015.
- [8] P. Amirante, *Macchine ed impianti per la coltivazione della canapa e per la trasformazione del prodotto*, 2019.
- [9] P. Cappelletto, M. Brizzi, F. Mongardini, B. Barberi, M. Sannibale, G. Nenci, M. Poli, G. Corsi, G. Grassi e P. Pasini, «Italy-grown hemp: yield, composition and cannabinoid content,» *Industrial Crops and Products*, vol. 13, n. 2, pp. 101-113, 2001.
- [10] «Coldiretti,» 19 Novembre 2020. [Online]. Available: <https://www.coldiretti.it/economia/cannabis-bene-corte-ue-in-italia-4mila-ettari>.
- [11] «canapainfopoint.it,» 8 Aprile 2021. [Online]. Available: <https://www.canapainfopoint.it/le-variet%C3%A0-di-canapa-certificate-nellunione-europea/>.
- [12] R. Delmastro e F. Giraud, «Macchina sfibratrice per canapa ad uso industriale». Torino Brevetto T02010A000554, Maggio 2010.
- [13] S. Gandolfi, G. Ottolina, S. Riva, G. Fantoni e I. Patel, «Complete chemical analysis of Carmagnola hemp hurds and structural features of its components,» *BioResources*, vol. 8, n. 2, pp. 2641-2656, 2013.

- [14] M. I. Jahirul, M. G. Rasul, A. A. Chowdhury e N. Ashwath, «Biofuels Production through Biomass Pyrolysis —A Technological Review,» *Energies*, vol. 5, n. 12, pp. 4952-5001, 2012.
- [15] H. M. McNair, J. M. Miller e N. H. Snow, «Gas Chromatography– Mass Spectrometry (GC-MS),» in *Basic gas chromatography*, John Wiley & Sons, 2019, pp. 159-165.
- [16] O. D. Sparkman, Z. Penton e F. G. Kitson, in *Gas Chromatography and Mass Spectrometry: a Practical Guide*, Elsevier Science & Technology, 2011, pp. 15-16, 89-92.
- [17] P. Stagnaro, G. Luciano e R. Utzeri, *La calorimetria differenziale a scansione e l'analisi termogravimetrica nella caratterizzazione termica dei materiali polimerici*, Genova.
- [18] S. Gaisford, V. Kett e P. Haines, «9.1.2 Dynamic Mechanical Analysis,» in *Principles of thermal analysis and calorimetry*, Royal Society of Chemistry, 2019, pp. 166-169.
- [19] M. Verdet, A. Salenikovitch, A. Cointe, J.-L. Coureau, P. Galimard, W. Toro, P. Blanchet e C. Délisée, «Mechanical Performance of Polyurethane and Epoxy Adhesives in Connections with Glued-in Rods at Elevated Temperatures,» *BioResources*, vol. 11, pp. 8200-8214, 2016.
- [20] Ā. K. Rudolphi, E. Kassfeldt e M. Torbacke, «Introduction to Tribology,» in *Lubricants : Introduction to Properties and Performance*, New York, John Wiley & Sons, Incorporated, 2014, pp. 3-5, 12-14.
- [21] A. Genovese, G. A. D'Angelo, A. Sakhnevych e F. Farroni, «Review on Friction and Wear Test Rigs: An Overview on the State of the Art in Tyre Tread Friction Evaluation,» *Lubricants*, vol. 8, n. 9, 2020.
- [22] G. Di Leo, C. Liguori, A. Ruggiero, D. Russo e P. Sommella, «Accurate measurement of Kinetic Friction Coefficient by using two types of tribometer,» in *IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference*, Auckland, New Zealand, 2019.
- [23] A. Bjørn, M. Owsianiak, C. Molin e M. Z. Hauschild, «LCA History,» in *Life Cycle Assessment: Theory and Practice*, 2018, pp. 17-30.
- [24] M. Bartoli, D. Duraccio, M. G. Faga, E. Piatti, D. Torsello, G. Ghigo e G. Malucelli, «Mechanical, electrical, thermal and tribological behavior of epoxy resin composites reinforced with waste hemp-derived carbon fibers,» *Journal of Materials Science*, vol. 57, n. 31, pp. 14861-14876, 2022.

- [25] M. Di Maro, D. Duraccio, G. Malucelli e M. Faga, «High density polyethylene composites containing alumina-toughened zirconia particles: Mechanical and tribological behavior,» *Composites Part B: Engineering*, vol. 217, 2021.
- [26] G. Team, «openlca.org,» Giugno 2020. [Online]. Available: https://www.openlca.org/wp-content/uploads/2021/10/Report_PC_PET_Tutorial.pdf.
- [27] A. Jensen, J. Elkington, K. Christiansen, L. Hoffmann, B. T. Møller, A. Schmidt e F. van Dijk, *Life cycle assessment (LCA) - a guide to approaches, experiences and information sources*, 1998.
- [28] S. Islam, S. Ponnambalam e H. L. Lam, «Review on life cycle inventory: methods, examples and applications,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 136, pp. 266-278, 2016.
- [29] «Canapa: da una pianta antica, materie prime per industrie moderne,» Carmagnola, 2010.
- [30] G. Paletto, E. Cavallo e R. Paoluzzi, «Riconoscimento delle caratteristiche e dei consumi di combustibile di una trattoria agricola a 2 ruote motrici,» Torino, 2016.
- [31] A. Parenti, W. Zegada-Lizarazu, E. Pagani e A. Monti, «Soil organic carbon dynamics in multipurpose cropping systems,» *Industrial Crops and Products*, vol. 187, p. 115315, 2022.
- [32] «Indirect CO2 emissions compensation: Benchmark proposal for Air Separation Plants,» EUROPEAN INDUSTRIAL GASES ASSOCIATION, 2010.
- [33] F. Issi e O. Kaplan, «The Determination of Load Profiles and Power Consumptions of Home Appliances,» *Energies*, vol. 11, n. 3, 2018.
- [34] C. Di Noi e A. Cirotto, «openlca.org,» Ottobre 2017. [Online]. Available: <https://www.openlca.org/wp-content/uploads/2017/10/Calculation-of-energy-indicators-in-MJ-LHVs.pdf>.
- [35] M. Z. Hauschild, R. K. Rosenbaum e S. I. Olsen, «Introduction to LCA Methodology,» in *Life Cycle Assessment: Theory and Practice*, Springer International Publishing, 2018, pp. 59-66.
- [36] M. A. J. Huijbregts, Z. J. N. Steinmann, P. M. F. Elshout, G. Stam, F. Veronesi, M. Vieira, M. Zijl, A. Hollander e R. van Zelm, «ReCiPe2016: a harmonised life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level,» *The International Journal of Life Cycle Assessment*, vol. 22, n. 2, pp. 138-147, 2017.
- [37] R. K. Rosenbaum, M. Z. Hauschild, A.-M. Boulay, P. Fantke, A. Laurent, M. Núñez e M. Vieira, «Life Cycle Impact Assessment,» in *Life Cycle Assessment: Theory and Practice*, Springer International Publishing, 2018, pp. 167-270.

- [38] M. Huijbregts, Z. Steinmann, P. Elshout, G. Stam, F. Verones, M. Vieira, A. Hollander, M. Zijp e R. v. Zelm, «ReCiPe 2016 v1.1 - A harmonized life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level. Report I: Characterization,» National Institute for Public Health and the Environment, 2016.

7. Allegati

Resource, in ground						
Flow	Unit	EP comm	EP bio 1:8	EP bio 1:4	EP bio 1:2	EP bio 1:1
Gas, natural, in ground	m3	9.91E-01	9.86E-01	9.83E-01	9.77E-01	9.70E-01
Coal, hard, unspecified, in ground	kg	9.03E-01	8.96E-01	8.91E-01	8.82E-01	8.71E-01
Oil, crude, in ground	kg	7.85E-01	7.69E-01	7.56E-01	7.37E-01	7.13E-01
Gangue, in ground	kg	6.05E-01	6.06E-01	6.06E-01	6.07E-01	6.08E-01
Sodium chloride, in ground	kg	5.17E-01	5.03E-01	4.93E-01	4.76E-01	4.56E-01
Calcite, in ground	kg	4.81E-01	4.77E-01	4.73E-01	4.67E-01	4.60E-01
Gravel, in ground	kg	4.08E-01	4.07E-01	4.06E-01	4.05E-01	4.04E-01
Shale, in ground	kg	4.08E-01	4.08E-01	4.08E-01	4.09E-01	4.10E-01
Energy, geothermal, converted	MJ	2.41E-01	2.79E-01	3.09E-01	3.55E-01	4.12E-01
Coal, brown, in ground	kg	2.19E-01	2.19E-01	2.20E-01	2.20E-01	2.20E-01
Clay, unspecified, in ground	kg	6.93E-02	6.79E-02	6.68E-02	6.51E-02	6.30E-02
Sand, unspecified, in ground	kg	5.71E-02	5.62E-02	5.55E-02	5.44E-02	5.30E-02
Iron, in ground	kg	3.21E-02	3.22E-02	3.22E-02	3.23E-02	3.25E-02
Gangue, bauxite, in ground	kg	2.54E-02	2.56E-02	2.56E-02	2.58E-02	2.60E-02
Granite, in ground	kg	1.19E-02	1.17E-02	1.17E-02	1.15E-02	1.14E-02
Gas, mine, off-gas, process, coal mining	m3	7.09E-03	7.05E-03	7.02E-03	6.97E-03	6.91E-03
Copper, in ground	kg	2.80E-03	2.80E-03	2.80E-03	2.80E-03	2.80E-03
Aluminium, in ground	kg	2.44E-03	2.46E-03	2.46E-03	2.48E-03	2.49E-03
Barium, in ground	kg	2.09E-03	2.07E-03	2.06E-03	2.05E-03	2.03E-03
Gypsum, in ground	kg	1.18E-03	1.18E-03	1.19E-03	1.20E-03	1.20E-03
Chromium, in ground	kg	1.12E-03	1.10E-03	1.08E-03	1.06E-03	1.03E-03
Nickel, in ground	kg	1.06E-03	1.04E-03	1.03E-03	1.01E-03	9.83E-04
Sulfur, in ground	kg	1.03E-03	1.01E-03	9.99E-04	9.81E-04	9.59E-04
Sylvite, in ground	kg	7.43E-04	8.63E-04	9.59E-04	1.10E-03	1.28E-03
Zinc, in ground	kg	7.21E-04	7.11E-04	7.03E-04	6.91E-04	6.77E-04
Basalt, in ground	kg	5.77E-04	5.66E-04	5.58E-04	5.46E-04	5.31E-04
Clay, bentonite, in ground	kg	4.95E-04	4.98E-04	5.01E-04	5.04E-04	5.09E-04
Fluorspar, in ground	kg	4.87E-04	4.86E-04	4.85E-04	4.83E-04	4.81E-04
Dolomite, in ground	kg	4.81E-04	5.13E-04	5.39E-04	5.78E-04	6.27E-04
Manganese, in ground	kg	4.29E-04	4.31E-04	4.32E-04	4.33E-04	4.36E-04
Magnesite, in ground	kg	4.03E-04	3.94E-04	3.88E-04	3.78E-04	3.65E-04
Silicon, in ground	kg	2.98E-04	2.93E-04	2.90E-04	2.84E-04	2.78E-04
Titanium, in ground	kg	2.59E-04	2.60E-04	2.61E-04	2.62E-04	2.63E-04
Carbon, organic, in soil or biomass stock	kg	2.54E-04	2.83E-04	3.07E-04	3.43E-04	3.87E-04
Potassium, in ground	kg	1.94E-04	2.53E-04	3.00E-04	3.70E-04	4.58E-04
Water, unspecified natural origin	m3	1.74E-04	1.73E-04	1.72E-04	1.71E-04	1.69E-04
Lead, in ground	kg	1.58E-04	1.56E-04	1.54E-04	1.52E-04	1.49E-04
Magnesium, in ground	kg	1.54E-04	1.53E-04	1.52E-04	1.50E-04	1.48E-04
Laterite, in ground	kg	1.41E-04	1.42E-04	1.42E-04	1.42E-04	1.43E-04
Phosphorus, in ground	kg	1.12E-04	2.15E-04	2.97E-04	4.20E-04	5.75E-04

Calcium, in ground	kg	9.52E-05	9.39E-05	9.29E-05	9.13E-05	8.93E-05
Molybdenum, in ground	kg	6.25E-05	6.25E-05	6.26E-05	6.27E-05	6.28E-05
Zirconium, in ground	kg	5.17E-05	5.19E-05	5.21E-05	5.23E-05	5.26E-05
Sodium sulphate, various forms, in ground	kg	4.52E-05	4.47E-05	4.44E-05	4.39E-05	4.33E-05
Cerium, in ground	kg	2.24E-05	2.21E-05	2.18E-05	2.14E-05	2.09E-05
Kaolinite, in ground	kg	1.76E-05	1.80E-05	1.83E-05	1.87E-05	1.93E-05
Fluorine, in ground	kg	1.71E-05	3.82E-05	5.51E-05	8.03E-05	1.12E-04
Lanthanum, in ground	kg	1.55E-05	1.53E-05	1.51E-05	1.48E-05	1.45E-05
Chrysotile, in ground	kg	1.38E-05	1.37E-05	1.36E-05	1.35E-05	1.33E-05
Uranium, in ground	kg	1.29E-05	1.32E-05	1.34E-05	1.37E-05	1.41E-05
Colemanite, in ground	kg	1.11E-05	1.16E-05	1.20E-05	1.25E-05	1.32E-05
Metamorphous rock, graphite containing, in ground	kg	9.28E-06	1.05E-05	1.14E-05	1.28E-05	1.46E-05
Tin, in ground	kg	9.13E-06	8.96E-06	8.83E-06	8.63E-06	8.38E-06
Neodymium, in ground	kg	7.04E-06	6.93E-06	6.85E-06	6.73E-06	6.58E-06
Anhydrite, in ground	kg	5.90E-06	5.73E-06	5.60E-06	5.40E-06	5.15E-06
Cobalt, in ground	kg	5.45E-06	5.35E-06	5.27E-06	5.15E-06	4.99E-06
Selenium, in ground	kg	4.94E-06	4.94E-06	4.95E-06	4.96E-06	4.96E-06
Spodumene, in ground	kg	4.58E-06	4.60E-06	4.61E-06	4.62E-06	4.64E-06
Sodium nitrate, in ground	kg	2.70E-06	2.68E-06	2.65E-06	2.62E-06	2.58E-06
Praseodymium, in ground	kg	2.29E-06	2.25E-06	2.23E-06	2.19E-06	2.14E-06
Olivine, in ground	kg	1.99E-06	1.93E-06	1.89E-06	1.82E-06	1.74E-06
Silver, in ground	kg	1.87E-06	1.87E-06	1.88E-06	1.88E-06	1.89E-06
Borax, in ground	kg	1.64E-06	1.83E-06	1.98E-06	2.20E-06	2.49E-06
Ulexite, in ground	kg	1.39E-06	1.52E-06	1.62E-06	1.77E-06	1.96E-06
Talc, in ground	kg	1.29E-06	1.29E-06	1.29E-06	1.29E-06	1.29E-06
Hafnium, in ground	kg	9.79E-07	9.83E-07	9.85E-07	9.90E-07	9.95E-07
Tellurium, in ground	kg	9.06E-07	9.07E-07	9.08E-07	9.09E-07	9.11E-07
Gallium, in ground	kg	7.43E-07	7.47E-07	7.50E-07	7.54E-07	7.59E-07
Niobium, in ground	kg	7.17E-07	7.14E-07	7.11E-07	7.07E-07	7.02E-07
Tantalum, in ground	kg	6.23E-07	6.15E-07	6.09E-07	6.00E-07	5.88E-07
Samarium, in ground	kg	5.85E-07	5.76E-07	5.68E-07	5.58E-07	5.44E-07
Gadolinium, in ground	kg	2.89E-07	2.85E-07	2.82E-07	2.76E-07	2.70E-07
Yttrium, in ground	kg	2.49E-07	2.45E-07	2.42E-07	2.37E-07	2.31E-07
Strontium, in ground	kg	1.96E-07	1.93E-07	1.91E-07	1.88E-07	1.84E-07
Perlite, in ground	kg	1.77E-07	1.75E-07	1.74E-07	1.72E-07	1.70E-07
Gold, in ground	kg	1.61E-07	1.58E-07	1.56E-07	1.53E-07	1.49E-07
Arsenic, in ground	kg	1.12E-07	1.10E-07	1.09E-07	1.07E-07	1.04E-07
Europium, in ground	kg	1.11E-07	1.09E-07	1.08E-07	1.06E-07	1.04E-07
Mercury, in ground	kg	9.86E-08	9.76E-08	9.69E-08	9.57E-08	9.43E-08
Sodium, in ground	kg	9.70E-08	9.57E-08	9.46E-08	9.30E-08	9.10E-08
Cadmium, in ground	kg	8.34E-08	8.23E-08	8.14E-08	8.00E-08	7.83E-08
Lithium, in ground	kg	7.36E-08	7.39E-08	7.41E-08	7.44E-08	7.48E-08
Dysprosium, in ground	kg	6.79E-08	6.68E-08	6.59E-08	6.45E-08	6.29E-08
Volume occupied, final repository for low-active radioactive waste	m3	5.16E-08	5.21E-08	5.25E-08	5.31E-08	5.38E-08
Volume occupied, underground deposit	m3	4.22E-08	4.33E-08	4.41E-08	4.54E-08	4.70E-08
Terbium, in ground	kg	4.07E-08	4.01E-08	3.95E-08	3.87E-08	3.77E-08
Palladium, in ground	kg	6.97E-09	6.80E-09	6.67E-09	6.47E-09	6.21E-09
Rhenium, in ground	kg	6.50E-09	6.51E-09	6.51E-09	6.52E-09	6.53E-09
Platinum, in ground	kg	4.72E-09	4.65E-09	4.60E-09	4.52E-09	4.41E-09

Volume occupied, final repository for radioactive waste	m3	4.07E-09	4.16E-09	4.23E-09	4.34E-09	4.48E-09
Vanadium, in ground	kg	3.25E-09	3.20E-09	3.16E-09	3.11E-09	3.04E-09
Scandium, in ground	kg	3.24E-09	3.25E-09	3.26E-09	3.27E-09	3.29E-09
Antimony, in ground	kg	2.93E-09	2.90E-09	2.87E-09	2.83E-09	2.78E-09
Feldspar, in ground	kg	1.33E-09	1.31E-09	1.30E-09	1.29E-09	1.27E-09
Rhodium, in ground	kg	5.96E-10	5.84E-10	5.75E-10	5.62E-10	5.45E-10
Diatomite, in ground	kg	1.70E-10	1.94E-10	2.14E-10	2.43E-10	2.79E-10
Kieserite, in ground	kg	1.36E-13	1.35E-13	1.34E-13	1.33E-13	1.31E-13
Resource, biotic						
Flow	Unit	EP comm	EP bio 1:8	EP bio 1:4	EP bio 1:2	EP bio 1:1
Energy, gross calorific value, in biomass	MJ	1.27E+00	2.06E+00	2.68E+00	3.62E+00	4.80E+00
Energy, gross calorific value, in biomass, primary forest	MJ	6.46E-03	6.37E-03	6.30E-03	6.19E-03	6.06E-03
Peat, in ground	kg	1.64E-03	1.63E-03	1.62E-03	1.60E-03	1.58E-03
Wood, soft, standing	m3	6.79E-05	6.93E-05	7.04E-05	7.21E-05	7.42E-05
Wood, hard, standing	m3	4.13E-05	4.20E-05	4.26E-05	4.34E-05	4.45E-05
Wood, unspecified, standing	m3	5.03E-08	5.01E-08	5.00E-08	4.97E-08	4.94E-08
Fish, pelagic, in ocean	kg	3.86E-15	3.43E-15	3.09E-15	2.57E-15	1.93E-15
Fish, demersal, in ocean	kg	3.55E-25	3.15E-25	2.84E-25	2.37E-25	1.78E-25
Resource, in air						
Flow	Unit	EP comm	EP bio 1:8	EP bio 1:4	EP bio 1:2	EP bio 1:1
Energy, kinetic (in wind), converted	MJ	9.30E-01	9.94E-01	1.05E+00	1.12E+00	1.22E+00
Energy, solar, converted	MJ	6.06E-01	7.37E-01	8.41E-01	9.98E-01	1.19E+00
Carbon dioxide, in air	kg	1.08E-01	1.76E-01	2.30E-01	3.11E-01	4.13E-01
Nitrogen	kg	9.82E-02	1.35E-01	1.65E-01	2.09E-01	2.65E-01
Oxygen	kg	6.12E-02	6.67E-02	7.11E-02	7.77E-02	8.59E-02
Carbon dioxide, non-fossil, resource correction	kg	2.68E-02	2.83E-02	2.95E-02	3.12E-02	3.34E-02
Argon-40	kg	1.82E-03	1.81E-03	1.80E-03	1.78E-03	1.77E-03
Water, in air	m3	3.28E-07	3.26E-07	3.24E-07	3.21E-07	3.17E-07
Krypton, in air	kg	2.45E-16	2.91E-16	3.27E-16	3.81E-16	4.49E-16
Xenon, in air	kg	2.88E-17	3.41E-17	3.83E-17	4.47E-17	5.27E-17
Resource, in water						
Flow	Unit	EP comm	EP bio 1:8	EP bio 1:4	EP bio 1:2	EP bio 1:1
Water, turbine use, unspecified natural origin	m3	2.06E+01	2.18E+01	2.27E+01	2.42E+01	2.60E+01
Energy, potential (in hydropower reservoir), converted	MJ	3.11E+00	3.35E+00	3.53E+00	3.81E+00	4.16E+00
Water, cooling, unspecified natural origin	m3	3.30E-01	3.33E-01	3.36E-01	3.39E-01	3.44E-01
Volume occupied, reservoir	m3*a	1.09E-01	1.14E-01	1.17E-01	1.23E-01	1.30E-01
Water, unspecified natural origin	m3	1.09E-02	1.08E-02	1.07E-02	1.05E-02	1.02E-02
Water, river	m3	1.05E-02	1.37E-02	1.62E-02	1.99E-02	2.46E-02
Water, well, in ground	m3	6.27E-03	8.39E-03	1.01E-02	1.26E-02	1.58E-02
Carnallite	kg	6.21E-04	6.11E-04	6.02E-04	5.90E-04	5.74E-04

Water, salt, ocean	m3	4.39E-04	4.30E-04	4.22E-04	4.10E-04	3.95E-04
Water, salt, sole	m3	2.69E-04	2.53E-04	2.39E-04	2.20E-04	1.95E-04
Water, lake	m3	1.39E-04	1.33E-04	1.28E-04	1.21E-04	1.12E-04
Bromine, in water	kg	1.57E-07	9.84E-07	1.65E-06	2.64E-06	3.88E-06
Iodine, in water	kg	6.53E-08	2.21E-07	3.45E-07	5.31E-07	7.64E-07
Resorce, land						
Flow	Unit	EP comm	EP bio 1:8	EP bio 1:4	EP bio 1:2	EP bio 1:1
Occupation, forest, intensive	m2*a	1.49E-01	1.50E-01	1.52E-01	1.54E-01	1.57E-01
Occupation, dump site	m2*a	1.44E-02	1.43E-02	1.42E-02	1.41E-02	1.39E-02
Occupation, lake, artificial	m2*a	1.31E-02	1.31E-02	1.30E-02	1.29E-02	1.27E-02
Occupation, forest, extensive	m2*a	1.29E-02	1.36E-02	1.42E-02	1.51E-02	1.62E-02
Occupation, industrial area	m2*a	1.10E-02	1.16E-02	1.21E-02	1.29E-02	1.39E-02
Occupation, traffic area, road network	m2*a	9.43E-03	9.36E-03	9.30E-03	9.22E-03	9.12E-03
Occupation, mineral extraction site	m2*a	5.21E-03	5.11E-03	5.02E-03	4.90E-03	4.74E-03
Occupation, traffic area, rail/road embankment	m2*a	5.09E-03	5.07E-03	5.06E-03	5.04E-03	5.02E-03
Occupation, river, artificial	m2*a	3.03E-03	3.15E-03	3.25E-03	3.40E-03	3.58E-03
Transformation, from annual crop, non-irrigated	m2	2.00E-03	2.32E-03	2.58E-03	2.97E-03	3.46E-03
Transformation, to annual crop, non-irrigated	m2	1.80E-03	2.32E-03	2.73E-03	3.35E-03	4.12E-03
Transformation, to forest, intensive	m2	1.77E-03	1.79E-03	1.81E-03	1.84E-03	1.88E-03
Transformation, from forest, intensive	m2	1.69E-03	1.71E-03	1.73E-03	1.76E-03	1.80E-03
Occupation, traffic area, rail network	m2*a	1.63E-03	1.61E-03	1.59E-03	1.57E-03	1.54E-03
Occupation, annual crop, non-irrigated, intensive	m2*a	1.50E-03	1.45E-03	1.40E-03	1.34E-03	1.25E-03
Occupation, permanent crop, non-irrigated	m2*a	1.02E-03	9.75E-04	9.41E-04	8.90E-04	8.27E-04
Transformation, to annual crop, non-irrigated, intensive	m2	5.23E-04	4.75E-04	4.36E-04	3.78E-04	3.05E-04
Occupation, construction site	m2*a	4.56E-04	4.63E-04	4.70E-04	4.79E-04	4.91E-04
Occupation, grassland, natural (non-use)	m2*a	4.07E-04	4.19E-04	4.28E-04	4.42E-04	4.60E-04
Transformation, from unspecified	m2	4.07E-04	4.03E-04	4.00E-04	3.95E-04	3.89E-04
Transformation, from forest, unspecified	m2	4.00E-04	3.95E-04	3.91E-04	3.85E-04	3.78E-04
Transformation, to mineral extraction site	m2	3.31E-04	3.29E-04	3.27E-04	3.25E-04	3.22E-04
Transformation, to industrial area	m2	2.86E-04	3.08E-04	3.26E-04	3.53E-04	3.87E-04

Transformation, to annual crop	m2	2.60E-04	2.42E-04	2.27E-04	2.04E-04	1.76E-04
Transformation, from annual crop	m2	2.44E-04	2.29E-04	2.17E-04	1.98E-04	1.76E-04
Occupation, annual crop	m2*a	2.10E-04	2.01E-04	1.94E-04	1.83E-04	1.70E-04
Transformation, from pasture, man made	m2	2.00E-04	2.27E-04	2.48E-04	2.80E-04	3.21E-04
Transformation, from forest, extensive	m2	1.91E-04	1.94E-04	1.97E-04	2.01E-04	2.06E-04
Transformation, from annual crop, non-irrigated, intensive	m2	1.88E-04	1.68E-04	1.52E-04	1.28E-04	9.79E-05
Occupation, permanent crop, irrigated	m2*a	1.31E-04	1.17E-04	1.06E-04	8.96E-05	6.91E-05
Occupation, shrub land, sclerophyllous	m2*a	1.17E-04	1.16E-04	1.16E-04	1.15E-04	1.15E-04
Transformation, to dump site	m2	1.08E-04	1.07E-04	1.06E-04	1.04E-04	1.02E-04
Transformation, to arable land, unspecified use	m2	1.03E-04	1.37E-04	1.65E-04	2.06E-04	2.57E-04
Transformation, to forest, extensive	m2	9.89E-05	1.05E-04	1.09E-04	1.16E-04	1.24E-04
Transformation, to lake, artificial	m2	9.48E-05	9.41E-05	9.35E-05	9.26E-05	9.15E-05
Transformation, from seabed, unspecified	m2	9.12E-05	9.15E-05	9.17E-05	9.21E-05	9.26E-05
Occupation, seabed, drilling and mining	m2*a	9.11E-05	9.15E-05	9.17E-05	9.21E-05	9.25E-05
Transformation, to seabed, drilling and mining	m2	9.11E-05	9.15E-05	9.17E-05	9.21E-05	9.25E-05
Transformation, from arable land, unspecified use	m2	7.65E-05	9.92E-05	1.17E-04	1.44E-04	1.78E-04
Transformation, from pasture, man made, intensive	m2	7.29E-05	2.34E-04	3.63E-04	5.56E-04	7.97E-04
Transformation, from mineral extraction site	m2	5.22E-05	5.11E-05	5.02E-05	4.89E-05	4.73E-05
Transformation, from permanent crop, non-irrigated	m2	5.09E-05	4.87E-05	4.70E-05	4.45E-05	4.13E-05
Transformation, to permanent crop, non-irrigated	m2	5.09E-05	4.87E-05	4.70E-05	4.45E-05	4.13E-05
Transformation, to forest, unspecified	m2	5.07E-05	4.94E-05	4.83E-05	4.67E-05	4.46E-05
Transformation, from permanent crop, irrigated	m2	4.17E-05	3.71E-05	3.34E-05	2.79E-05	2.10E-05
Transformation, to permanent crop, irrigated	m2	4.17E-05	3.71E-05	3.34E-05	2.79E-05	2.10E-05
Transformation, from shrub land, sclerophyllous	m2	3.59E-05	3.65E-05	3.70E-05	3.78E-05	3.87E-05
Transformation, to permanent crop	m2	3.58E-05	3.44E-05	3.33E-05	3.16E-05	2.95E-05

Transformation, to river, artificial	m2	3.35E-05	3.50E-05	3.62E-05	3.80E-05	4.02E-05
Transformation, to traffic area, road network	m2	3.14E-05	3.15E-05	3.15E-05	3.16E-05	3.17E-05
Occupation, unspecified	m2*a	2.76E-05	2.74E-05	2.72E-05	2.70E-05	2.66E-05
Transformation, to traffic area, rail/road embankment	m2	2.66E-05	2.66E-05	2.67E-05	2.67E-05	2.68E-05
Occupation, permanent crop	m2*a	2.51E-05	2.67E-05	2.81E-05	3.00E-05	3.25E-05
Transformation, from forest, primary (non-use)	m2	2.46E-05	2.45E-05	2.43E-05	2.41E-05	2.39E-05
Transformation, from annual crop, irrigated	m2	2.40E-05	4.52E-02	8.14E-02	1.36E-01	2.04E-01
Transformation, to annual crop, irrigated	m2	2.40E-05	4.52E-02	8.14E-02	1.36E-01	2.04E-01
Transformation, to shrub land, sclerophyllous	m2	2.34E-05	2.33E-05	2.32E-05	2.31E-05	2.29E-05
Occupation, annual crop, irrigated	m2*a	1.92E-05	4.52E-02	8.14E-02	1.36E-01	2.04E-01
Transformation, to unspecified	m2	1.76E-05	1.74E-05	1.73E-05	1.71E-05	1.68E-05
Occupation, unspecified, natural (non-use)	m2*a	1.63E-05	1.59E-05	1.57E-05	1.52E-05	1.47E-05
Transformation, from traffic area, rail/road embankment	m2	1.43E-05	1.46E-05	1.48E-05	1.51E-05	1.54E-05
Transformation, from dump site, inert material landfill	m2	1.21E-05	1.21E-05	1.20E-05	1.20E-05	1.19E-05
Transformation, to dump site, inert material landfill	m2	1.21E-05	1.21E-05	1.20E-05	1.20E-05	1.19E-05
Transformation, to heterogeneous, agricultural	m2	1.12E-05	1.14E-05	1.16E-05	1.19E-05	1.22E-05
Transformation, from grassland, natural (non-use)	m2	1.04E-05	2.18E-05	3.09E-05	4.45E-05	6.16E-05
Transformation, to dump site, residual material landfill	m2	9.27E-06	9.22E-06	9.18E-06	9.11E-06	9.04E-06
Transformation, from dump site, residual material landfill	m2	9.27E-06	9.22E-06	9.18E-06	9.11E-06	9.04E-06
Transformation, from grassland, natural, for livestock grazing	m2	9.23E-06	9.21E-06	9.19E-06	9.17E-06	9.14E-06
Transformation, to grassland, natural (non-use)	m2	5.43E-06	5.58E-06	5.71E-06	5.90E-06	6.13E-06
Transformation, to traffic area, rail network	m2	3.77E-06	3.72E-06	3.69E-06	3.63E-06	3.56E-06
Transformation, from wetland, inland (non-use)	m2	3.39E-06	3.34E-06	3.30E-06	3.24E-06	3.17E-06
Transformation, from industrial area	m2	3.26E-06	3.31E-06	3.36E-06	3.43E-06	3.51E-06

Transformation, from permanent crop	m2	3.07E-06	3.11E-06	3.13E-06	3.17E-06	3.22E-06
Transformation, to annual crop, non-irrigated, extensive	m2	2.40E-06	2.24E-06	2.11E-06	1.92E-06	1.68E-06
Transformation, to pasture, man made	m2	1.98E-06	2.21E-06	2.38E-06	2.65E-06	2.99E-06
Transformation, from annual crop, non-irrigated, extensive	m2	1.91E-06	1.78E-06	1.68E-06	1.53E-06	1.33E-06
Occupation, urban, discontinuously built	m2*a	1.91E-06	1.12E-04	2.01E-04	3.33E-04	4.99E-04
Occupation, annual crop, non-irrigated, extensive	m2*a	1.74E-06	1.63E-06	1.54E-06	1.40E-06	1.23E-06
Transformation, from river, natural (non-use)	m2	1.48E-06	1.48E-06	1.47E-06	1.47E-06	1.46E-06
Occupation, seabed, infrastructure	m2*a	1.16E-06	1.21E-06	1.24E-06	1.30E-06	1.37E-06
Transformation, from dump site, sanitary landfill	m2	1.13E-06	1.15E-06	1.17E-06	1.20E-06	1.23E-06
Transformation, to dump site, sanitary landfill	m2	1.13E-06	1.15E-06	1.17E-06	1.20E-06	1.23E-06
Transformation, from forest, secondary (non-use)	m2	9.84E-07	9.97E-07	1.01E-06	1.02E-06	1.04E-06
Occupation, urban/industrial fallow (non-use)	m2*a	9.72E-07	1.11E-06	1.23E-06	1.40E-06	1.61E-06
Occupation, annual crop, non-irrigated	m2*a	8.99E-07	5.27E-04	9.48E-04	1.58E-03	2.37E-03
Transformation, from dump site, slag compartment	m2	8.66E-07	8.26E-07	7.94E-07	7.46E-07	6.86E-07
Transformation, to dump site, slag compartment	m2	8.66E-07	8.26E-07	7.94E-07	7.46E-07	6.86E-07
Transformation, to cropland fallow (non-use)	m2	8.52E-07	8.50E-07	8.48E-07	8.45E-07	8.41E-07
Transformation, from heterogeneous, agricultural	m2	6.34E-07	7.42E-07	8.28E-07	9.58E-07	1.12E-06
Transformation, from unspecified, natural (non-use)	m2	6.07E-07	6.91E-07	7.58E-07	8.58E-07	9.83E-07
Transformation, from cropland fallow (non-use)	m2	4.80E-07	4.82E-07	4.84E-07	4.86E-07	4.90E-07
Transformation, to unspecified, natural (non-use)	m2	3.98E-07	3.89E-07	3.82E-07	3.71E-07	3.58E-07
Transformation, to annual crop, irrigated, intensive	m2	2.33E-07	2.16E-07	2.01E-07	1.80E-07	1.53E-07
Occupation, permanent crop, irrigated, intensive	m2*a	2.18E-07	2.04E-07	1.93E-07	1.76E-07	1.55E-07
Occupation, pasture, man made, intensive	m2*a	2.11E-07	2.05E-07	2.00E-07	1.93E-07	1.84E-07

Occupation, annual crop, irrigated, intensive	m2*a	1.95E-07	1.82E-07	1.71E-07	1.54E-07	1.33E-07
Occupation, arable land, unspecified use	m2*a	5.96E-08	6.95E-08	7.75E-08	8.93E-08	1.04E-07
Occupation, pasture, man made, extensive	m2*a	5.10E-08	4.53E-08	4.08E-08	3.40E-08	2.55E-08
Occupation, inland waterbody, unspecified	m2*a	4.56E-08	4.49E-08	4.43E-08	4.34E-08	4.22E-08
Occupation, pasture, man made	m2*a	4.55E-08	4.04E-08	3.64E-08	3.03E-08	2.28E-08
Transformation, to seabed, infrastructure	m2	4.17E-08	4.22E-08	4.26E-08	4.32E-08	4.40E-08
Transformation, to urban, discontinuously built	m2	3.84E-08	2.24E-06	4.00E-06	6.64E-06	9.94E-06
Transformation, to pasture, man made, intensive	m2	3.02E-08	2.77E-08	2.58E-08	2.28E-08	1.90E-08
Occupation, grassland, natural, for livestock grazing	m2*a	2.50E-08	2.22E-08	2.00E-08	1.67E-08	1.25E-08
Transformation, from annual crop, irrigated, intensive	m2	1.47E-08	1.48E-08	1.48E-08	1.49E-08	1.50E-08
Transformation, to urban/industrial fallow (non-use)	m2	1.30E-08	1.48E-08	1.63E-08	1.86E-08	2.14E-08
Transformation, from seabed, infrastructure	m2	1.15E-08	1.20E-08	1.25E-08	1.31E-08	1.39E-08
Transformation, to seabed, unspecified	m2	1.15E-08	1.20E-08	1.25E-08	1.31E-08	1.39E-08
Transformation, from permanent crop, irrigated, intensive	m2	9.33E-09	8.74E-09	8.27E-09	7.55E-09	6.66E-09
Transformation, to permanent crop, irrigated, intensive	m2	9.33E-09	8.74E-09	8.27E-09	7.55E-09	6.66E-09
Transformation, from pasture, man made, extensive	m2	1.02E-09	9.06E-10	8.16E-10	6.80E-10	5.10E-10
Transformation, to pasture, man made, extensive	m2	1.02E-09	9.06E-10	8.16E-10	6.80E-10	5.10E-10
Transformation, to grassland, natural, for livestock grazing	m2	8.25E-10	7.34E-10	6.60E-10	5.50E-10	4.13E-10
Transformation, to inland waterbody, unspecified	m2	4.56E-10	4.49E-10	4.43E-10	4.34E-10	4.22E-10
Transformation, to wetland, inland (non-use)	m2	3.33E-17	2.96E-17	2.67E-17	2.22E-17	1.67E-17
Transformation, to forest, secondary (non-use)	m2	1.05E-17	9.35E-18	8.42E-18	7.02E-18	5.26E-18

Emission to air						
Flow	Unit	EP comm	EP bio 1:8	EP bio 1:4	EP bio 1:2	EP bio 1:1
Water	m3	6.65E-02	6.60E-02	6.56E-02	6.50E-02	6.43E-02
Carbon dioxide	kg	4.62E+00	4.61E+00	4.61E+00	4.60E+00	4.60E+00
Carbon monoxide	kg	7.15E-03	7.23E-03	7.30E-03	7.40E-03	7.53E-03
Nitrogen	kg	3.30E-02	3.26E-02	3.23E-02	3.18E-02	3.12E-02
Methane, fossil	kg	1.71E-02	1.69E-02	1.67E-02	1.65E-02	1.62E-02
Sulfur dioxide	kg	1.15E-02	1.14E-02	1.14E-02	1.14E-02	1.13E-02
Nitrogen oxides	kg	4.27E-03	4.33E-03	4.38E-03	4.46E-03	4.55E-03
Carbon dioxide, from soil or biomass stock	kg	4.06E-03	5.30E-03	6.30E-03	7.80E-03	9.67E-03
Nitrogen oxides	kg	3.37E-03	3.30E-03	3.25E-03	3.17E-03	3.07E-03
Nitrogen oxides	kg	1.87E-03	1.86E-03	1.85E-03	1.83E-03	1.81E-03
2-Propanol	kg	1.29E-03	1.28E-03	1.28E-03	1.28E-03	1.27E-03
Methane, fossil	kg	9.48E-04	8.96E-04	8.55E-04	7.93E-04	7.15E-04
Phenol	kg	8.43E-04	8.40E-04	8.38E-04	8.35E-04	8.31E-04
Water	m3	7.00E-04	3.46E-03	5.67E-03	8.98E-03	1.31E-02
Benzene	kg	5.45E-04	5.44E-04	5.44E-04	5.43E-04	5.42E-04
Methane, non-fossil	kg	4.94E-04	5.91E-04	6.69E-04	7.86E-04	9.31E-04
Sulfur dioxide	kg	4.12E-04	4.01E-04	3.93E-04	3.80E-04	3.65E-04
Cumene	kg	3.96E-04	3.94E-04	3.93E-04	3.92E-04	3.90E-04
Propene	kg	3.36E-04	3.35E-04	3.34E-04	3.33E-04	3.31E-04
Particulates, > 2.5 um, and < 10um	kg	1.03E-03	1.03E-03	1.04E-03	1.04E-03	1.04E-03
Particulates, > 10 um	kg	4.11E-03	4.11E-03	4.11E-03	4.11E-03	4.11E-03
Particulates, < 2.5 um	kg	2.39E-03	2.37E-03	2.35E-03	2.32E-03	2.29E-03
NMVOC	kg	3.39E-03	3.34E-03	3.31E-03	3.25E-03	3.18E-03
Acetone	kg	2.62E-04	2.61E-04	2.60E-04	2.59E-04	2.58E-04
Ammonia	kg	2.39E-04	2.17E-04	2.00E-04	1.74E-04	1.41E-04
Hydrogen chloride	kg	2.28E-04	2.26E-04	2.24E-04	2.21E-04	2.18E-04
Toluene	kg	2.24E-04	2.00E-04	1.81E-04	1.53E-04	1.17E-04
Dinitrogen monoxide	kg	2.23E-04	2.02E-04	1.85E-04	1.59E-04	1.27E-04
Aluminium	kg	1.86E-04	1.86E-04	1.86E-04	1.86E-04	1.86E-04
Chlorine	kg	1.77E-04	1.58E-04	1.43E-04	1.21E-04	9.25E-05
Hydrogen	kg	1.68E-04	1.66E-04	1.64E-04	1.62E-04	1.58E-04
Dimethylamine	kg	1.55E-04	1.38E-04	1.24E-04	1.03E-04	7.74E-05
Hydrogen chloride	kg	1.45E-04	1.37E-04	1.30E-04	1.20E-04	1.07E-04
Acrylonitrile	kg	1.23E-04	1.09E-04	9.85E-05	8.21E-05	6.16E-05
Ethane	kg	1.11E-04	1.14E-04	1.17E-04	1.20E-04	1.25E-04
Benzene	kg	1.01E-04	9.97E-05	9.85E-05	9.65E-05	9.41E-05
Ammonia	kg	8.61E-05	8.59E-05	8.58E-05	8.56E-05	8.54E-05
Sulfate	kg	7.29E-05	7.21E-05	7.15E-05	7.06E-05	6.94E-05
Hydrogen sulfide	kg	6.03E-05	6.10E-05	6.15E-05	6.24E-05	6.34E-05
Acetone	kg	5.90E-05	5.88E-05	5.87E-05	5.84E-05	5.82E-05
Silicon	kg	4.52E-05	4.20E-05	3.94E-05	3.56E-05	3.08E-05

Hydrogen	kg	4.45E-05	4.25E-05	4.09E-05	3.85E-05	3.54E-05
Dinitrogen monoxide	kg	3.93E-05	4.39E-05	4.77E-05	5.33E-05	6.03E-05
Ammonia	kg	3.62E-05	5.39E-05	6.81E-05	8.93E-05	1.16E-04
Dinitrogen monoxide	kg	3.13E-05	3.26E-05	3.36E-05	3.51E-05	3.70E-05
Hydrogen fluoride	kg	3.08E-05	3.11E-05	3.13E-05	3.16E-05	3.20E-05
Carbon disulfide	kg	3.03E-05	3.04E-05	3.04E-05	3.04E-05	3.05E-05
Aluminium	kg	3.00E-05	2.78E-05	2.60E-05	2.34E-05	2.02E-05
Propane	kg	2.95E-05	3.03E-05	3.08E-05	3.17E-05	3.28E-05
Potassium	kg	2.92E-05	2.98E-05	3.03E-05	3.11E-05	3.20E-05
Water	m3	2.84E-05	2.54E-05	2.31E-05	1.96E-05	1.52E-05
VOC	kg	2.80E-05	2.79E-05	2.78E-05	2.76E-05	2.74E-05
Water	m3	2.76E-05	3.15E-05	3.47E-05	3.94E-05	4.53E-05
Methane, non-fossil	kg	2.68E-05	4.11E-05	5.26E-05	6.97E-05	9.12E-05
Carbon monoxide, fossil	kg	2.02E-05	1.90E-05	1.80E-05	1.65E-05	1.47E-05
Hydrocarbons, aromatic	kg	1.83E-05	1.80E-05	1.78E-05	1.74E-05	1.70E-05
Ozone	kg	1.76E-05	1.87E-05	1.97E-05	2.11E-05	2.28E-05
Butane	kg	1.57E-05	1.64E-05	1.70E-05	1.78E-05	1.88E-05
Carbon dioxide, from soil or biomass stock	kg	1.56E-05	9.72E-03	1.75E-02	2.91E-02	4.37E-02
Pentane	kg	1.47E-05	1.55E-05	1.62E-05	1.72E-05	1.84E-05
Toluene	kg	1.37E-05	1.30E-05	1.24E-05	1.16E-05	1.06E-05
Carbon monoxide, from soil or biomass stock	kg	1.32E-05	1.30E-05	1.29E-05	1.27E-05	1.24E-05
Iron	kg	1.27E-05	1.18E-05	1.10E-05	9.96E-06	8.60E-06
Ethene	kg	1.17E-05	1.11E-05	1.06E-05	9.86E-06	8.94E-06
Hydrocarbons, aromatic	kg	1.15E-05	1.09E-05	1.03E-05	9.58E-06	8.62E-06
Magnesium	kg	1.10E-05	1.03E-05	9.65E-06	8.74E-06	7.61E-06
Calcium	kg	1.03E-05	1.03E-05	1.03E-05	1.03E-05	1.02E-05
Benzene	kg	1.02E-05	9.76E-06	9.41E-06	8.88E-06	8.22E-06
Methanol	kg	1.00E-05	9.05E-06	8.26E-06	7.08E-06	5.61E-06
Heat, waste	MJ	1.67E-01	3.09E-01	4.23E-01	5.93E-01	8.07E-01
Emission to soil						
Flow	Unit	EP comm	EP bio 1:8	EP bio 1:4	EP bio 1:2	EP bio 1:1
Heat, waste	MJ	6.33E-03	8.48E-03	1.02E-02	1.28E-02	1.60E-02
Oils, unspecified	kg	5.19E-04	5.15E-04	5.12E-04	5.08E-04	5.02E-04
Carbon dioxide, to soil or biomass stock	kg	3.15E-04	3.02E-04	2.92E-04	2.76E-04	2.57E-04
Carbon	kg	1.30E-04	3.94E-04	6.05E-04	9.22E-04	1.32E-03
Silicon	kg	8.77E-05	8.50E-05	8.28E-05	7.96E-05	7.55E-05
Iron	kg	8.33E-05	8.21E-05	8.12E-05	7.98E-05	7.81E-05
Calcium	kg	7.85E-05	8.00E-05	8.11E-05	8.28E-05	8.50E-05
Aluminium	kg	5.57E-05	5.40E-05	5.26E-05	5.05E-05	4.79E-05
Carbon	kg	4.89E-05	4.64E-05	4.44E-05	4.14E-05	3.76E-05
Iron	kg	4.13E-05	3.95E-05	3.81E-05	3.60E-05	3.34E-05
Calcium	kg	3.53E-05	3.67E-05	3.78E-05	3.95E-05	4.16E-05
Chloride	kg	3.49E-05	3.67E-05	3.82E-05	4.04E-05	4.32E-05

Silicon	kg	2.80E-05	2.85E-05	2.88E-05	2.94E-05	3.00E-05
Iron	kg	2.00E-05	2.06E-05	2.10E-05	2.16E-05	2.24E-05
Sulfur	kg	1.86E-05	1.80E-05	1.76E-05	1.69E-05	1.60E-05
Sodium	kg	1.72E-05	1.78E-05	1.82E-05	1.89E-05	1.98E-05
Silicon	kg	1.49E-05	1.48E-05	1.47E-05	1.46E-05	1.44E-05
Sulfur	kg	1.46E-05	1.50E-05	1.53E-05	1.57E-05	1.63E-05
Oils, unspecified	kg	1.39E-05	1.43E-05	1.47E-05	1.52E-05	1.58E-05
Aluminium	kg	1.33E-05	1.35E-05	1.36E-05	1.39E-05	1.41E-05
Potassium	kg	1.25E-05	1.30E-05	1.33E-05	1.38E-05	1.44E-05
Calcium	kg	1.03E-05	9.99E-06	9.74E-06	9.36E-06	8.89E-06
Emission to water						
Flow	Unit	EP comm	EP bio 1:8	EP bio 1:4	EP bio 1:2	EP bio 1:1
Water	m3	2.09E+01	2.21E+01	2.30E+01	2.45E+01	2.63E+01
Chloride	kg	1.42E-01	1.41E-01	1.41E-01	1.40E-01	1.39E-01
Chloride	kg	1.14E-01	1.03E-01	9.37E-02	8.00E-02	6.30E-02
Sodium, ion	kg	9.28E-02	9.27E-02	9.26E-02	9.24E-02	9.22E-02
Sulfate	kg	8.39E-02	8.40E-02	8.41E-02	8.42E-02	8.44E-02
Sodium, ion	kg	4.55E-02	4.10E-02	3.73E-02	3.19E-02	2.52E-02
Ammonium, ion	kg	4.11E-02	3.65E-02	3.28E-02	2.74E-02	2.05E-02
Carbonate	kg	3.08E-02	2.74E-02	2.47E-02	2.06E-02	1.54E-02
Silicon	kg	2.88E-02	2.86E-02	2.84E-02	2.81E-02	2.78E-02
Calcium, ion	kg	2.68E-02	2.68E-02	2.68E-02	2.68E-02	2.68E-02
COD, Chemical Oxygen Demand	kg	2.00E-02	1.96E-02	1.93E-02	1.88E-02	1.83E-02
BOD5, Biological Oxygen Demand	kg	2.00E-02	1.96E-02	1.93E-02	1.88E-02	1.82E-02
Aluminium	kg	1.33E-02	1.32E-02	1.31E-02	1.29E-02	1.28E-02
Sodium, ion	kg	1.24E-02	1.26E-02	1.27E-02	1.29E-02	1.31E-02
Magnesium	kg	1.23E-02	1.22E-02	1.22E-02	1.22E-02	1.21E-02
Dissolved solids	kg	1.21E-02	1.15E-02	1.09E-02	1.01E-02	9.10E-03
Sulfate	kg	1.14E-02	1.13E-02	1.13E-02	1.12E-02	1.12E-02
COD, Chemical Oxygen Demand	kg	1.09E-02	1.07E-02	1.05E-02	1.02E-02	9.90E-03
BOD5, Biological Oxygen Demand	kg	1.07E-02	1.05E-02	1.03E-02	1.00E-02	9.68E-03
Iron, ion	kg	1.03E-02	1.03E-02	1.02E-02	1.02E-02	1.01E-02
Chloride	kg	8.17E-03	8.06E-03	7.97E-03	7.83E-03	7.65E-03
Water	m3	7.87E-03	7.82E-03	7.78E-03	7.72E-03	7.65E-03
Potassium, ion	kg	7.56E-03	7.54E-03	7.53E-03	7.50E-03	7.47E-03
Nitrate	kg	6.96E-03	6.19E-03	5.57E-03	4.64E-03	3.48E-03
Chloride, ion	kg	6.94E-03	6.94E-03	6.94E-03	6.94E-03	6.94E-03
TOC, Total Organic Carbon	kg	6.33E-03	6.21E-03	6.11E-03	5.96E-03	5.77E-03
DOC, Dissolved Organic Carbon	kg	6.33E-03	6.21E-03	6.11E-03	5.96E-03	5.77E-03
COD, Chemical Oxygen Demand	kg	5.17E-03	1.12E-02	1.60E-02	2.33E-02	3.23E-02

Calcium, ion	kg	4.94E-03	4.52E-03	4.18E-03	3.68E-03	3.05E-03
Solids, inorganic	kg	4.30E-03	3.88E-03	3.55E-03	3.06E-03	2.44E-03
Phenol	kg	4.14E-03	4.12E-03	4.11E-03	4.10E-03	4.08E-03
Chloride	kg	3.99E-03	4.32E-03	4.57E-03	4.96E-03	5.44E-03
DOC, Dissolved Organic Carbon	kg	3.93E-03	9.48E-03	1.39E-02	2.06E-02	2.89E-02
TOC, Total Organic Carbon	kg	3.93E-03	9.48E-03	1.39E-02	2.06E-02	2.89E-02
Phosphate	kg	3.63E-03	3.62E-03	3.62E-03	3.62E-03	3.61E-03
Sulfate	kg	3.56E-03	3.56E-03	3.55E-03	3.55E-03	3.55E-03
DOC, Dissolved Organic Carbon	kg	3.34E-03	3.27E-03	3.22E-03	3.13E-03	3.03E-03
TOC, Total Organic Carbon	kg	3.34E-03	3.27E-03	3.22E-03	3.13E-03	3.03E-03
BOD5, Biological Oxygen Demand	kg	1.47E-03	2.89E-03	4.03E-03	5.73E-03	7.86E-03
Acetone	kg	1.28E-03	1.27E-03	1.27E-03	1.26E-03	1.26E-03
Benzene	kg	1.25E-03	1.25E-03	1.25E-03	1.24E-03	1.24E-03
Benzyl alcohol	kg	1.22E-03	1.08E-03	9.73E-04	8.11E-04	6.08E-04
Nitrate	kg	1.15E-03	1.16E-03	1.16E-03	1.16E-03	1.16E-03
Cumene	kg	9.51E-04	9.47E-04	9.45E-04	9.41E-04	9.37E-04
Manganese	kg	9.27E-04	9.27E-04	9.27E-04	9.27E-04	9.27E-04
Copper, ion	kg	8.89E-04	9.29E-04	9.61E-04	1.01E-03	1.07E-03
Calcium, ion	kg	8.77E-04	8.28E-04	7.90E-04	7.31E-04	6.59E-04
Propene	kg	8.47E-04	8.39E-04	8.32E-04	8.23E-04	8.11E-04
Water	m3	8.14E-04	2.89E-03	4.55E-03	7.05E-03	1.02E-02
Solids, inorganic	kg	7.99E-04	7.99E-04	7.99E-04	7.99E-04	8.00E-04
Toluene	kg	5.31E-04	4.72E-04	4.25E-04	3.54E-04	2.66E-04
Chlorate	kg	5.16E-04	5.09E-04	5.04E-04	4.96E-04	4.87E-04
Strontium	kg	4.61E-04	4.59E-04	4.58E-04	4.56E-04	4.53E-04
Cumene	kg	4.61E-04	4.60E-04	4.59E-04	4.57E-04	4.55E-04
Chloride	kg	4.45E-04	4.30E-04	4.18E-04	4.01E-04	3.79E-04
Oils, unspecified	kg	4.39E-04	4.35E-04	4.32E-04	4.28E-04	4.22E-04
Phosphate	kg	4.31E-04	4.31E-04	4.32E-04	4.32E-04	4.33E-04
Potassium, ion	kg	3.92E-04	3.87E-04	3.83E-04	3.77E-04	3.70E-04
Titanium, ion	kg	3.66E-04	3.63E-04	3.61E-04	3.58E-04	3.54E-04
Iron, ion	kg	3.61E-04	3.61E-04	3.61E-04	3.62E-04	3.62E-04
Calcium, ion	kg	3.42E-04	3.42E-04	3.41E-04	3.41E-04	3.40E-04
Fluoride	kg	3.28E-04	3.28E-04	3.29E-04	3.29E-04	3.29E-04
Lithium, ion	kg	2.93E-04	2.77E-04	2.64E-04	2.45E-04	2.20E-04
Water	m3	2.78E-04	2.67E-04	2.58E-04	2.45E-04	2.28E-04
Zinc, ion	kg	2.70E-04	2.69E-04	2.69E-04	2.68E-04	2.67E-04
Sodium, ion	kg	2.54E-04	2.46E-04	2.40E-04	2.30E-04	2.18E-04
Nitrate	kg	2.17E-04	2.08E-04	2.01E-04	1.90E-04	1.77E-04
COD, Chemical Oxygen Demand	kg	2.15E-04	2.13E-04	2.11E-04	2.08E-04	2.04E-04

BOD5, Biological Oxygen Demand	kg	2.15E-04	2.13E-04	2.11E-04	2.08E-04	2.04E-04
Dissolved solids	kg	2.14E-04	2.13E-04	2.13E-04	2.12E-04	2.12E-04
Suspended solids, unspecified	kg	2.00E-04	2.01E-04	2.01E-04	2.02E-04	2.03E-04
Barium	kg	1.79E-04	1.78E-04	1.76E-04	1.75E-04	1.72E-04
Magnesium	kg	1.71E-04	1.62E-04	1.54E-04	1.43E-04	1.28E-04
Ammonium, ion	kg	1.59E-04	1.44E-04	1.33E-04	1.15E-04	9.37E-05
Magnesium	kg	1.43E-04	1.43E-04	1.43E-04	1.43E-04	1.42E-04
Nickel, ion	kg	1.37E-04	1.37E-04	1.36E-04	1.36E-04	1.35E-04
Sodium, ion	kg	1.23E-04	1.24E-04	1.24E-04	1.25E-04	1.25E-04
Suspended solids, unspecified	kg	1.21E-04	1.20E-04	1.19E-04	1.18E-04	1.16E-04
Lead	kg	1.17E-04	1.17E-04	1.17E-04	1.17E-04	1.17E-04
Dissolved solids	kg	1.05E-04	1.05E-04	1.05E-04	1.05E-04	1.04E-04
Magnesium	kg	1.01E-04	1.01E-04	1.00E-04	9.96E-05	9.87E-05
Nitrate	kg	9.05E-05	4.82E-04	7.96E-04	1.27E-03	1.85E-03
Sulfate	kg	8.70E-05	8.56E-05	8.44E-05	8.27E-05	8.06E-05
Hydrogen sulfide	kg	7.61E-05	7.72E-05	7.80E-05	7.93E-05	8.09E-05
Sulfate	kg	7.25E-05	7.46E-05	7.63E-05	7.87E-05	8.18E-05
AOX, Adsorbable Organic Halogen as Cl	kg	6.97E-05	6.97E-05	6.96E-05	6.96E-05	6.96E-05
Oils, unspecified	kg	6.90E-05	6.82E-05	6.76E-05	6.66E-05	6.54E-05
Bromate	kg	6.73E-05	6.65E-05	6.58E-05	6.48E-05	6.35E-05
Hydrocarbons, unspecified	kg	6.39E-05	6.35E-05	6.32E-05	6.27E-05	6.21E-05
DOC, Dissolved Organic Carbon	kg	6.14E-05	6.07E-05	6.02E-05	5.93E-05	5.83E-05
TOC, Total Organic Carbon	kg	6.14E-05	6.07E-05	6.02E-05	5.93E-05	5.83E-05
Suspended solids, unspecified	kg	6.09E-05	6.17E-05	6.24E-05	6.35E-05	6.48E-05
Bromine	kg	5.85E-05	5.52E-05	5.26E-05	4.88E-05	4.39E-05
Barite	kg	5.68E-05	5.70E-05	5.71E-05	5.74E-05	5.76E-05
Potassium, ion	kg	4.53E-05	4.55E-05	4.56E-05	4.58E-05	4.61E-05
Silicon	kg	4.47E-05	4.42E-05	4.37E-05	4.30E-05	4.21E-05
Silicon	kg	4.22E-05	4.23E-05	4.24E-05	4.25E-05	4.26E-05
Barium	kg	4.01E-05	3.77E-05	3.58E-05	3.30E-05	2.94E-05
Barite	kg	3.76E-05	3.57E-05	3.41E-05	3.18E-05	2.89E-05
Cobalt	kg	3.73E-05	3.72E-05	3.70E-05	3.69E-05	3.67E-05
Nitrogen	kg	3.56E-05	3.41E-05	3.30E-05	3.13E-05	2.92E-05
Calcium, ion	kg	3.31E-05	3.48E-05	3.61E-05	3.80E-05	4.05E-05
Boron	kg	2.96E-05	2.93E-05	2.91E-05	2.87E-05	2.82E-05
Hydrogen sulfide	kg	2.80E-05	2.79E-05	2.78E-05	2.76E-05	2.73E-05
Carboxylic acids, unspecified	kg	2.79E-05	2.77E-05	2.75E-05	2.72E-05	2.69E-05
Vanadium, ion	kg	2.77E-05	2.76E-05	2.76E-05	2.74E-05	2.73E-05
Bromine	kg	2.69E-05	2.67E-05	2.65E-05	2.63E-05	2.59E-05

Methanol	kg	2.37E-05	2.11E-05	1.91E-05	1.60E-05	1.21E-05
Chlorides, unspecified	kg	2.32E-05	2.33E-05	2.34E-05	2.35E-05	2.36E-05
Chromium VI	kg	2.27E-05	2.26E-05	2.25E-05	2.23E-05	2.22E-05
2-Propanol	kg	2.18E-05	2.17E-05	2.17E-05	2.16E-05	2.15E-05
Tin, ion	kg	2.17E-05	2.16E-05	2.16E-05	2.15E-05	2.15E-05
Iron, ion	kg	2.02E-05	1.94E-05	1.87E-05	1.77E-05	1.64E-05
Magnesium	kg	2.01E-05	1.92E-05	1.84E-05	1.73E-05	1.60E-05
Iron, ion	kg	1.65E-05	1.58E-05	1.52E-05	1.43E-05	1.31E-05
Phosphate	kg	1.63E-05	1.85E-05	2.03E-05	2.30E-05	2.64E-05
Strontium	kg	1.49E-05	1.40E-05	1.34E-05	1.24E-05	1.12E-05
Aluminium	kg	1.41E-05	1.32E-05	1.26E-05	1.16E-05	1.03E-05
Strontium	kg	1.38E-05	1.37E-05	1.36E-05	1.35E-05	1.33E-05
Scandium	kg	1.37E-05	1.36E-05	1.36E-05	1.35E-05	1.34E-05
Oils, unspecified	kg	1.31E-05	1.29E-05	1.27E-05	1.24E-05	1.20E-05
Fluoride	kg	1.29E-05	1.31E-05	1.34E-05	1.37E-05	1.41E-05
Phosphorus	kg	1.20E-05	2.78E-05	4.06E-05	5.96E-05	8.35E-05
Heat, waste	MJ	1.33E-01	3.62E-01	5.45E-01	8.20E-01	1.16E+00

Ringraziamenti

Ci tengo molto a ringraziare le persone che hanno reso possibile la realizzazione di questo progetto, le persone che mi sono state vicine in questi ultimi mesi e quelle che l'hanno fatto durante l'intero percorso universitario.

In primo luogo ringrazio il professor Andrea Carpignano, per la splendida opportunità che mi è stata offerta; questa esperienza ha alimentato la mia curiosità, la voglia di mettermi alla prova ed imparare cose nuove.

Ringrazio la dottoressa Raffaella Gerboni, per la disponibilità, per i preziosi consigli e la pazienza con la quale ha chiarito ogni mio dubbio, in particolare in quest'ultimo frenetico ed intenso mese.

Vorrei ringraziare ogni singola persona che mi è stata a fianco tutti i giorni, per cinque mesi. Prima tra tutte, la dottoressa Donatella Duraccio, che mi ha guidata durante le analisi sperimentali svolte, con professionalità e "umorismo". La ringrazio per le conoscenze che mi ha trasmesso, per avermi capita fin da subito, per avermi sostenuta e spronata nei momenti di incertezza, per avermi affidato questo progetto, che mi ha permesso di conoscere una piccola parte del mondo della ricerca. Non avrei potuto desiderare una guida migliore.

Ringrazio la dottoressa Maria Giulia Faga, per l'opportunità che mi ha dato, per l'entusiasmo che mi ha trasmesso e per i consigli per la gestione dell'ansia.

Ringrazio la dottoressa Giovanna Gautier, per la disponibilità e l'estrema gentilezza, per avermi prontamente aiutata e tranquillizzata, in particolar modo nei momenti di disperazione causati dai capricci del tribometro.

Riccardo, la mia seconda guida al CNR-STEMS, grazie per avermi svelato i segreti degli strumenti utilizzati, grazie per essermi stato a fianco; Mattia, grazie per la tua disponibilità e per la pazienza con cui mi hai insegnato ad estrarre i profili; Federica, mi hai conquistata prima ancora di iniziare, con il tuo "mangi con noi?", il giorno della mia prima visita al CNR, grazie per essermi stata amica; voi, insieme a Nicole, Victoria, Alessia, Claudio, Valeria e gli altri ragazzi del CNR-STEMS e del CREA, avete colorato le mie giornate; ho amato i nostri pranzi, le nostre chiacchierate e soprattutto le nostre risate.

Mattia Bartoli, parte attiva nella preparazione del bio-olio e delle bio-resine, scusami per averti messo a dura prova con le mie infinite domande; ci tengo a ringraziarti per la pazienza e la totale disponibilità.

Ringrazio Assocanapa Group, per aver fornito le informazioni e i dati necessari per l'analisi.

Giulia, Biagio, Marina, Martina, con voi ho condiviso tutti questi anni a Torino, fin dal principio. Grazie per le folli serate, per le risate, per i letti condivisi e molto altro; ma soprattutto grazie per esserci stati, sempre, per aver regalato un tocco di magia al mio intero percorso universitario.

Virginia, abbiamo condiviso tutto sotto lo stesso tetto e abbiamo continuato a farlo anche una volta lontane, grazie per gli infiniti discorsi esistenziali e per gli altrettanti momenti di leggerezza.

Carla, il tuo incoraggiamento è stato fondamentale, è arrivato nel momento in cui ne ho avuto maggiormente bisogno, ti sarò sempre grata.

Grazie alle mie amiche “di giù”, Angela, Francesca, Annamaria, Stefani e Roberta per essermi state vicine, nonostante la distanza, per aver gioito con me per ogni mia piccola vittoria e per avermi risollevato nei momenti più difficili.

Per ultima, ma prima per importanza, ringrazio la mia famiglia.

Ringrazio i miei splendidi genitori, per il sostegno continuo, per aver compreso ogni mio momento di difficoltà e per aver creduto sempre nelle mie capacità, soprattutto quando io stessa avevo smesso di farlo.

Grazie alle mie sorelle, Mariella e Tanya, e a mio fratello Luca, oltre a sopportarmi da tutta la vita e a coccolarmi in ogni modo, mi avete sempre spinto a dare il massimo, a credere che gli ostacoli esistano per essere superati. Ringrazio i miei cognati, Grazia e Mario, ormai siete come fratelli, per avermi incoraggiata. Grazie al mio nipotino, Samuele, per regalarmi spensieratezza e gioia, sempre.

Mauro, mi hai sopportata per così tanti anni sotto lo stesso tetto, che meriti un ringraziamento nella sezione dedicata alla famiglia. Grazie per aver gioito con me per gli esami andati bene e soprattutto per avermi consolata con le tue prelibatezze culinarie per quelli andati male, grazie per esserci sempre.

Grazie ai miei nonni e i miei zii, mi avete sempre rassicurato, dicendomi che, prima o poi, con il giusto impegno, avrei raggiunto i miei obiettivi.