

INDUSTRIA E AMBIENTE

- L'uomo inizia a sviluppare attività in grado di modificare l'ambiente durante il periodo neolitico
- I primi decreti per l'ambiente e per la sicurezza vengono emanati all'inizio del 1800
- Durante la rivoluzione industriale il ripetersi di gravi incidenti spinge i governi nazionali a regolamentare le attività industriali in rapporto alla sicurezza dei lavoratori prima che in rapporto alla salvaguardia dell'ambiente
- A partire dagli anni '60-'70 inizia a diffondersi la consapevolezza che i processi produttivi possono avere un impatto ambientale negativo. Governi nazionali e organizzazioni internazionali definiscono un insieme di regole da integrare nella gestione industriale

- Nel 1987 viene introdotto il concetto di “Sviluppo sostenibile” nel rapporto “Il nostro comune futuro” della Commissione per l’Ambiente e lo Sviluppo (ONU)
 - Si ravvedono pericoli derivanti dalla popolazione crescente e dall’industria in espansione
 - Si riconosce che lo sviluppo deve procedere senza compromettere le necessità delle future generazioni
 - Si riconosce altresì che l’industria ha un ruolo fondamentale in rapporto al consumo di energia e di materie prime nonché in rapporto alla produzione di alimenti, prodotti chimici e altro

- Emerge la difficoltà che l’integrazione di considerazioni ambientali nella gestione industriale è fortemente influenzata dal livello di sviluppo di un paese. Anche l’orientamento politico dei governi ha un effetto rilevante

SOTTOPRODOTTI E RESIDUI PERICOLOSI DEI PROCESSI INDUSTRIALI

- Natura
 - Gassosa (inquinamento dell'aria)
 - Liquida (inquinamento delle acque)
 - Solida (inquinamento del suolo)

- Origine
 - Trattamento delle materie prime e dei prodotti intermedi
 - Sottoprodotti dei processi produttivi
 - Trattamento degli effluenti

- Caratterizzazione
 - Qualitativa (fisica e chimica)
 - Quantitativa (segregazione e concentrazione)

PRINCIPALI TIPOLOGIE DI RIFIUTI

Tipologia dei rifiuti	Natura dei componenti	Principali industrie da cui provengono
Acidi	Solforico, cromico, cloridrico, fluoridrico	Chimiche, metallurgiche, tessili, di finitura e trattamento di superfici
Acque	Contaminate da composti inorganici e organici in soluzione e in sospensione	Chimiche, petrolifere, alimentari, di bevande, zuccherifici, di energia elettrica
Aggregati	Calcare, granito, silico-alluminati, silice	Di calcestruzzo, cave e miniere
Alcali	Ipoclorito di sodio e di calcio, soda, potassa, detergenti e soluzioni caustiche	Chimiche, di batterie, di finitura di metalli, petrolifere, di materie plastiche
Alimentari	Alimenti deteriorati, scarti alimentari, alcol e alcolici, lieviti	Alimentari, di bevande
Argille	Argille contaminate o esauste	Di laterizi, cave e miniere, di perforazioni
Carbone	Liquidi di lavaggio, coke	Di estrazione di carbone, cokerie

Catalizzatori	Silice-allumina, bentonite, nichel, vanadio	Chimiche, petrolifere, di materie plastiche
Ceneri	Di carbone, olio combustibile ed altro	Cementerie, cokerie, di energia elettrica, zuccherifici, di grafite, di legname
Ceramiche	Frammenti e scarti	Di materiali ceramici, di componenti elettrici
Fanghi	Solidi pompabili	Chimiche, petrolifere, alimentari, di bevande, di finitura di metalli
Fanghi rossi	Ossidi di metalli pesanti	Di alluminio
Farina fossile diatomea e fanghi di adsorbimento	Silice ed altri materiali adsorbenti contaminati da lieviti, proteine, tannini, carboidrati complessi ed altri materiali organici	Alimentari, di bevande
Farmaceutici	Antibiotici ed altri farmaci, cosmetici, profumi, creme	Farmaceutiche, di cosmetici
Fibre minerali	Lana di vetro e di roccia, fibre sintetiche	Di materiali isolanti
Fumi	Metalli e loro ossidi	Metallurgiche, fonderie

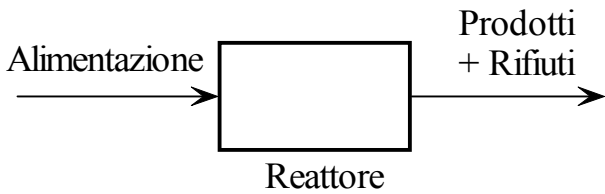
Gas	Anidride solforosa, ossidi di azoto, anidride carbonica, ossido di carbonio, clorofluorocarburi, idrocarburi, acido solfidrico, idrogeno, prodotti di combustione e di pirolisi	Cementerie, cokerie, di energia elettrica, di bevande, di prodotti di fermentazione, petrolifera
Gessi chimici	Solfato di calcio non puro	Di acidi minerali, di fertilizzanti, di energia elettrica
Grassi e oli	Minerali, vegetali e animali	Alimentari, minerarie, petrolifere, di saponi e detergenti, di motori e macchine
Materiali contenenti amianto (MCA)	Vari tipi di asbesto (silico-alluminati di magnesio)	Di materiali isolanti, di cemento-amianto
Materiali da costruzione	Cemento, calcestruzzo, mattoni.....	Di demolizioni
Mattoni refrattari	Frammenti	Cementerie, petrolifere, metallurgiche
Metalli	Alluminio, rame, ferro, acciaio, piombo, stagno, ottone, bronzo	Di metalli in genere, metalmeccaniche
Plastiche	Polietilene, polipropilene, polistirene, poliesteri, poliuretano, PVC, PET	Di materie plastiche, alimentari, di materiali isolanti, di veicoli, di imballaggi

Polveri	Alluminio, cemento, ceramiche, materiali abrasivi, grafite	Fonderie, cementerie, metallurgiche
Prodotti chimici	Potenzialmente qualunque contaminante in qualsiasi forma	Chimiche, petrolifere, metalmeccaniche
Residui minerali	Estremamente variabile	Minerarie, cave
Sabbie di fonderia	Silice contaminata da leganti inorganici o organici	Fonderie
Scorie di fusione	Ossidi di calcio e altri metalli	Metallurgiche (primarie e secondarie)
Solventi	Alcol, acetone, trielina, esano	Di adesivi, chimiche, di finitura metalli, di vernici, di inchiostri
Vetro	Frammenti e scarti, lana di vetro	Vetrerie, alimentari, di materiali isolanti, farmaceutiche

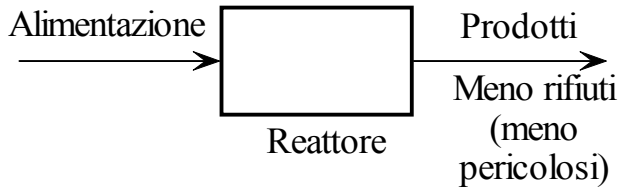
RIDUZIONE DELLE EMISSIONI INQUINANTI NELL'AMBIENTE

- Interventi primari: modifica ed ottimizzazione dei processi esistenti e sviluppo eco-compatibile di nuovi processi (*green chemistry*) al fine di:
 - Ridurre la quantità e la pericolosità delle emissioni e dei rifiuti prodotti
 - Ottenere rifiuti smaltibili più facilmente
- Interventi secondari: adottare tecniche di riciclo e/o riutilizzo degli effluenti e dei rifiuti
- Interventi terziari: effettuare trattamenti depurativi di effluenti gassosi e liquidi nonché di stabilizzazione di rifiuti solidi al fine di ridurre l'impatto ambientale dei processi
- In ogni caso il rilascio nell'ambiente dovrebbe rappresentare l'estrema ratio nella gestione di rifiuti e residui e dovrebbe essere effettuato in maniera ambientalmente corretta

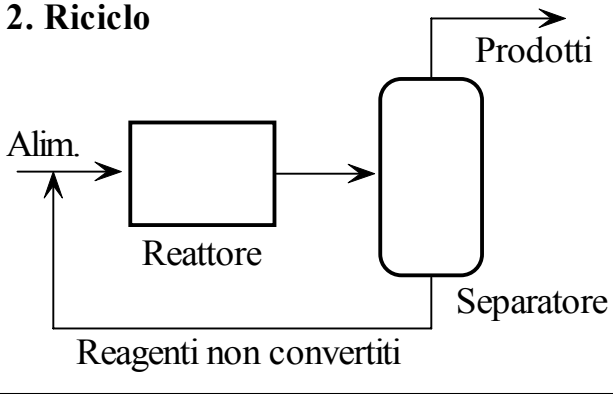
Processo originale



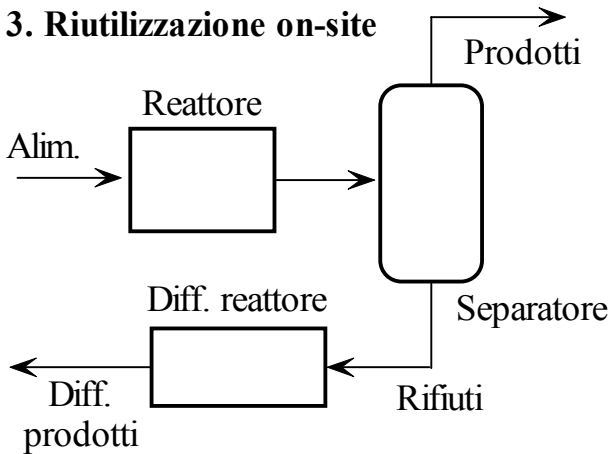
1. Riduzione alla fonte



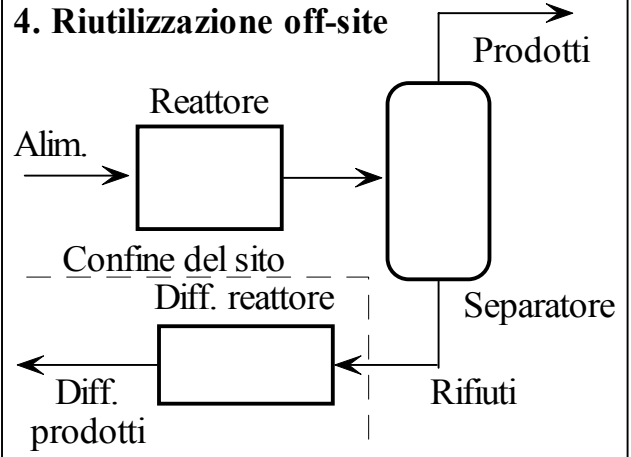
2. Riciclo



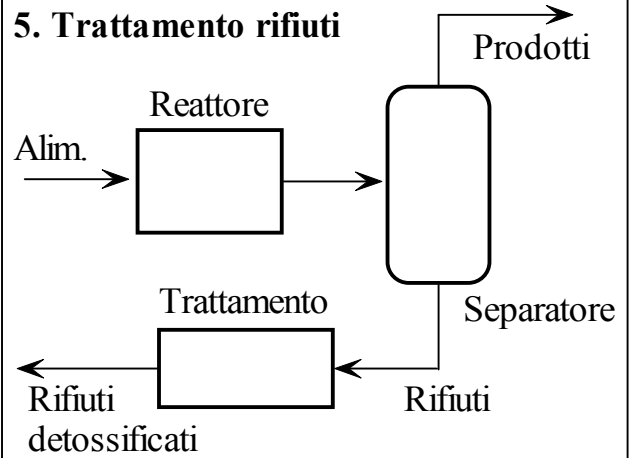
3. Riutilizzazione on-site



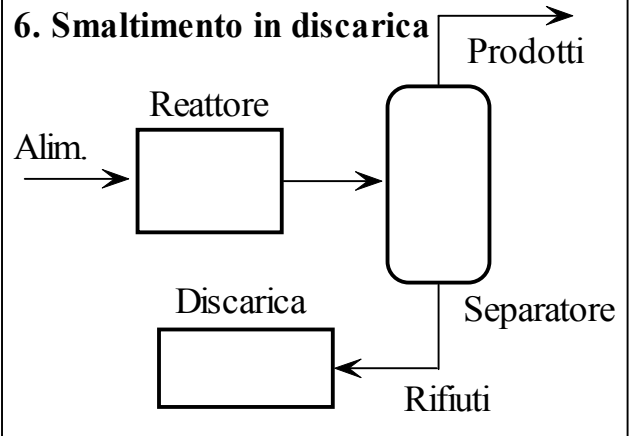
4. Riutilizzazione off-site



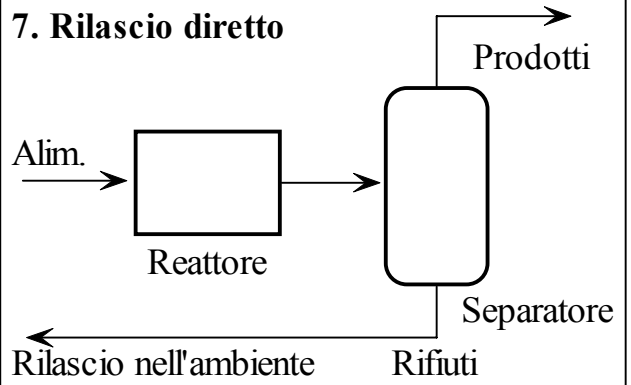
5. Trattamento rifiuti



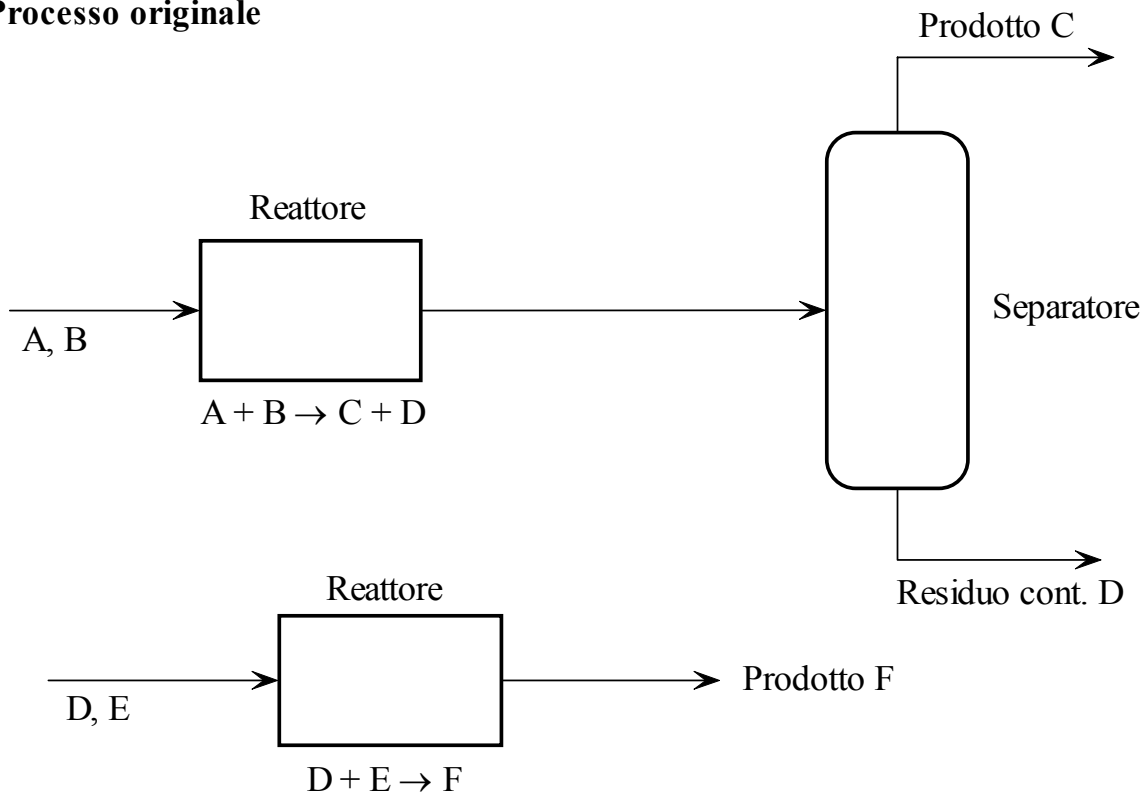
6. Smaltimento in discarica



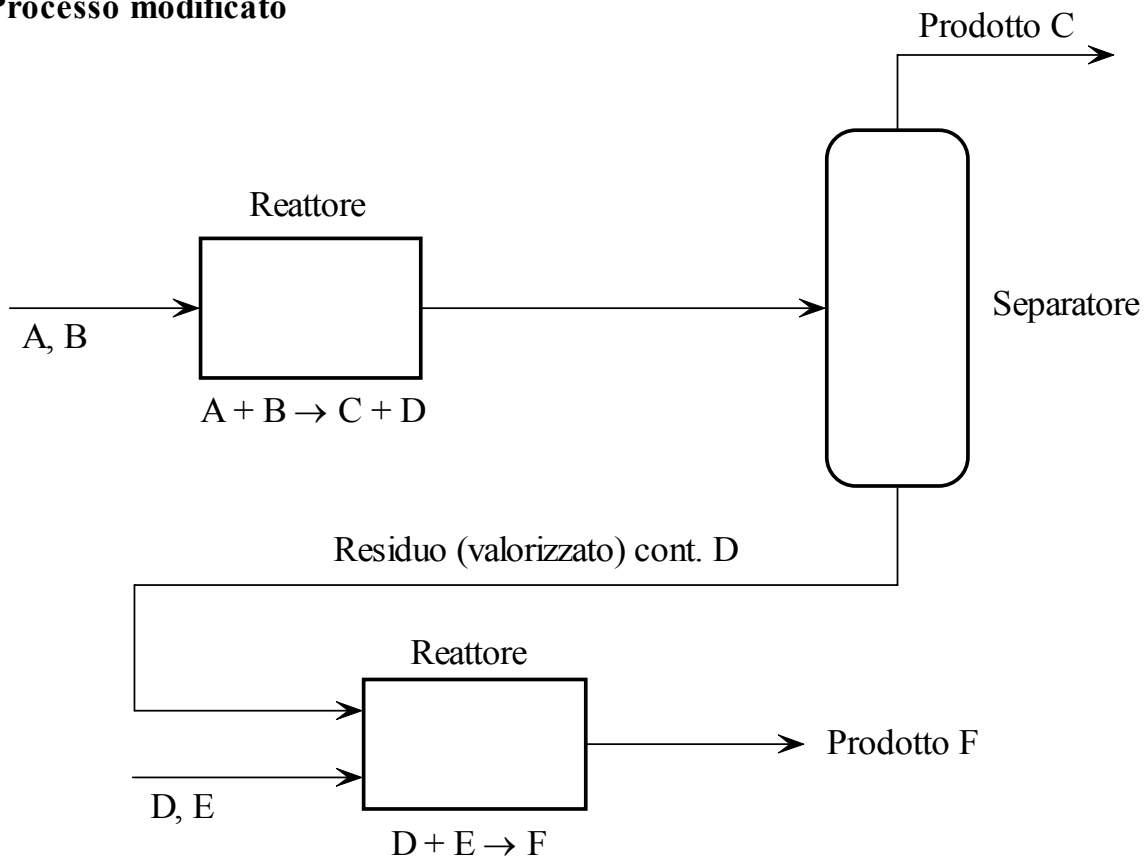
7. Rilascio diretto



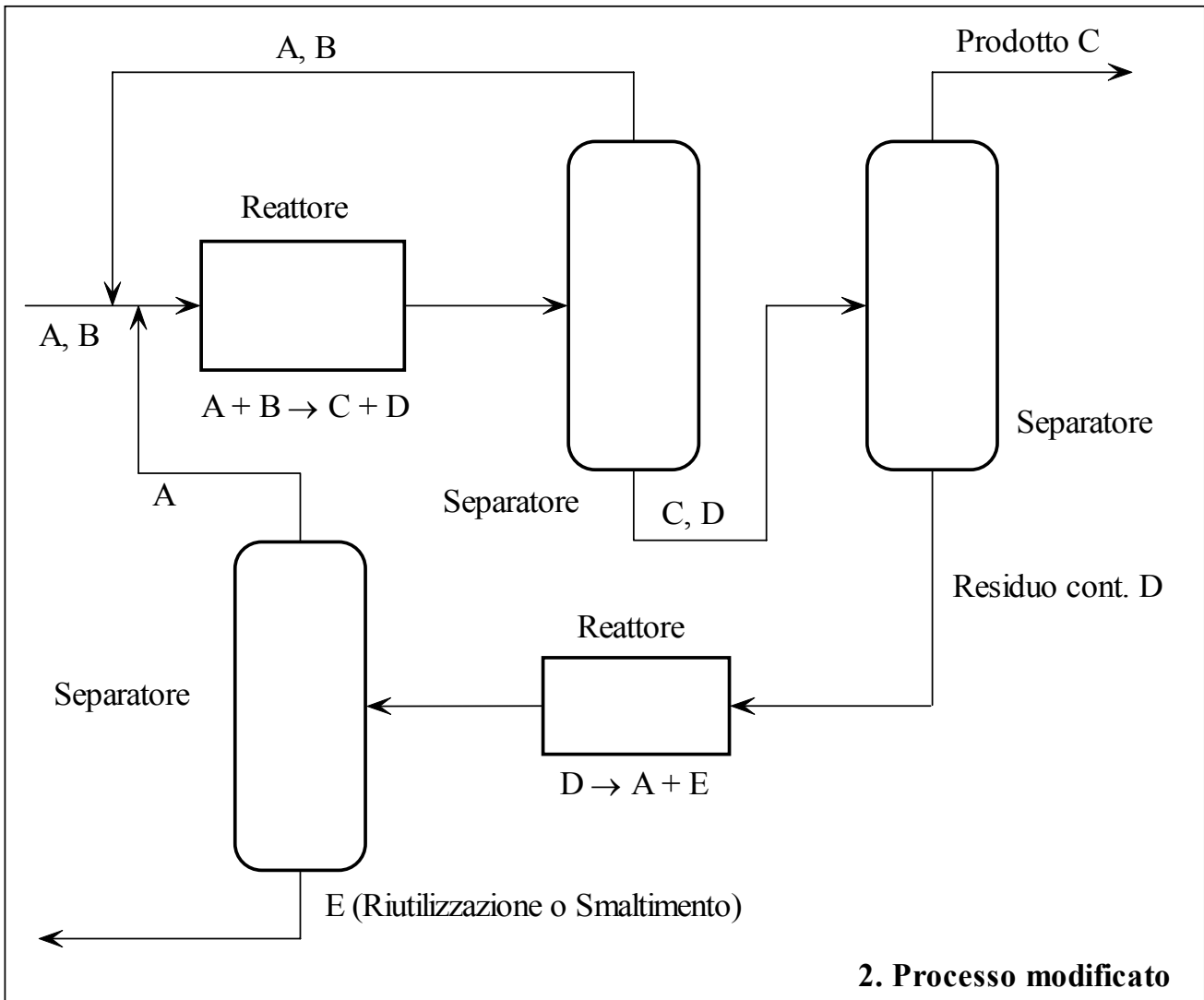
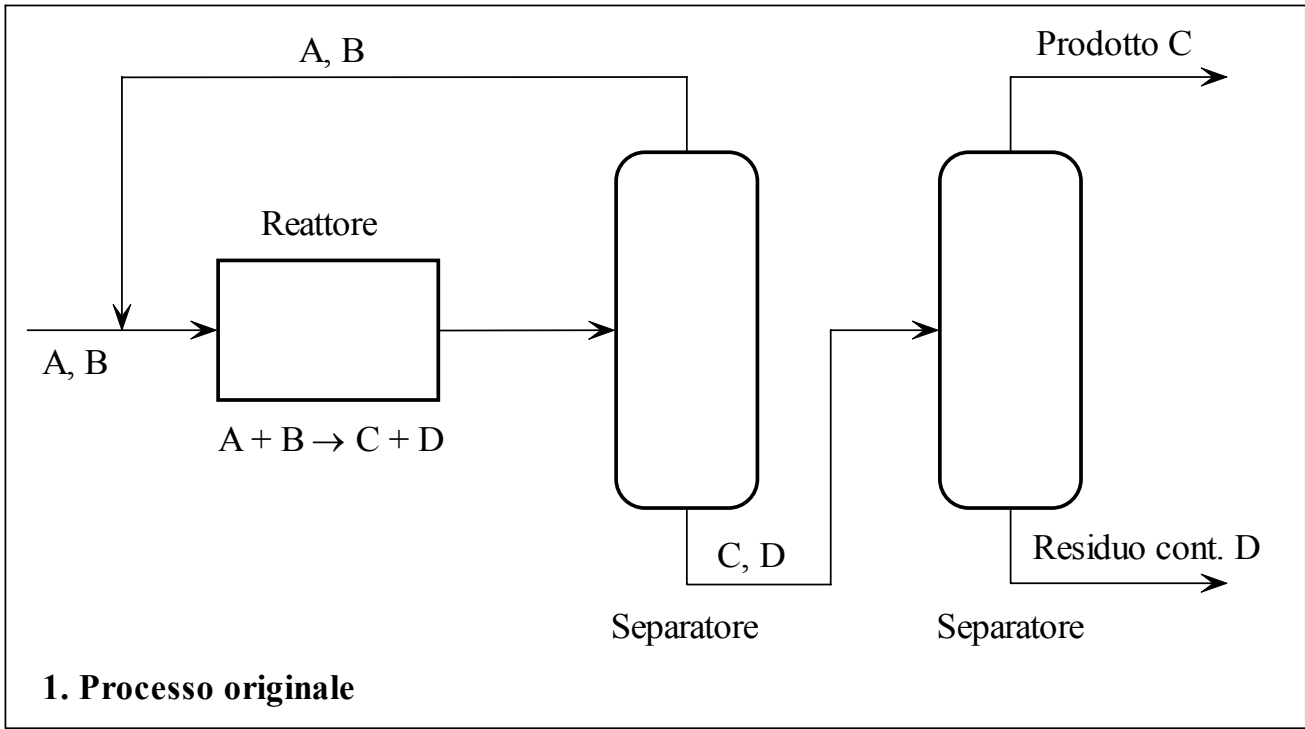
1. Processo originale



2. Processo modificato



Riciclo o riutilizzo on-site?



Trattamento o riutilizzazione?

INTERVENTI PRIMARI

“GREEN CHEMISTRY”

- “Green Chemistry” nasce in America circa 10 anni fa quando l’EPA lancia il programma di incentivi alla ricerca “Alternative Synthetic Pathways for Pollution Prevention”
 - Governo, industrie e università collaborano per l’attuazione di una chimica più rispettosa dell’ambiente nell’ottica della prevenzione dell’inquinamento
- Nel 1998 viene proposto il programma “Sustainable Chemistry” che introduce i seguenti scopi nella chimica di base ed applicata:
 - Prevenire l’inquinamento
 - Migliorare le prestazioni industriali e ridurre i costi di produzione, trasformazione e utilizzazione dei prodotti chimici
- Scopo di “Green Chemistry” è di individuare e mettere a punto nuovi processi e prodotti chimici ambientalmente compatibili

➤ Principi di “Green Chemistry”

- ▶ Prevenire la formazione di scarti nocivi
- ▶ Sintesi tali che nei prodotti siano incorporati il più possibile i reagenti
- ▶ Sintesi che utilizzano e che generano sostanze meno tossiche e meno dannose
- ▶ Prodotti chimici di efficacia inalterata ma con ridotta tossicità
- ▶ Ridurre o rendere più innocue le sostanze ausiliarie (solventi, agenti di separazione)
- ▶ Minimizzare il fabbisogno energetico
- ▶ Utilizzare materie prime rinnovabili
- ▶ Evitare derivazioni non necessarie
- ▶ Preferire i reagenti catalitici (ad alta selettività) rispetto a quelli stechiometrici
- ▶ Prodotti chimici che al termine della loro funzione non persistano nell'ambiente e si decompongano in composti innocui
- ▶ Metodologie analitiche applicabili in tempo reale prima che si sviluppino sostanze pericolose
- ▶ Sostanze e loro stato tali da minimizzare il rischio di incidente chimico

➤ Obiettivi di “Green Chemistry”

- ▶ Vie pulite di reazione (catalisi e biocatalisi)
- ▶ Processi puliti (fotochimica e sintesi biomimetiche)
- ▶ Ottimizzazione dei processi esistenti migliorando le condizioni di reazione, i sistemi di controllo e i catalizzatori e riducendo l'uso di solventi pericolosi
- ▶ Uso di materie prime alternative più innocue e rinnovabili (biomasse)
- ▶ Privilegiare i composti solidi in luogo dei liquidi e dei gas evitando la formazione di composti pericolosi durante i processi e riducendone il volume
- ▶ Realizzare nuovi composti chimici con differenti strutture con efficacia inalterata e pericolosità e/o tossicità ridotta se non annullata
- ▶ Impiego di solventi meno tossici con maggiore selettività

VALUTAZIONE IMPATTO AMBIENTALE E SVILUPPO ECOCOMPATIBILE DEI PROCESSI CHIMICI

- Definiti i prodotti, valutarne il potenziale destino ambientale
- Selezionare le materie prime e le vie di sintesi identificando sottoprodotti e intermedi
- Procedere ad una valutazione iniziale di impatto ambientale con le sole informazioni concettuali sul processo
- Definire il diagramma di flusso del processo e identificare tutti i possibili metodi di prevenzione dell'inquinamento per le operazioni unitarie e gli stadi di reazione
- Analizzare quantitativamente il processo per migliorare lo sfruttamento delle materie prime e l'efficienza energetica
- Valutare il potenziale impatto ambientale attraverso le emissioni e i residui
- Valutare i costi ambientali associati al processo

VALUTAZIONE DEL DESTINO AMBIENTALE DEI PRODOTTI CHIMICI

- Occorrerebbe conoscere tutte le proprietà chimico-fisiche che consentono di prevedere il comportamento nell'ambiente e negli organismi viventi

Processo ambientale	Proprietà rilevanti
Dispersione e destino	Volatilità, densità, punto di fusione, solubilità in acqua
Persistenza	Velocità di ossidazione, idrolisi, fotolisi, degradazione microbica. Adsorbimento su suoli
Assorbimento da organismi viventi	Volatilità, liposolubilità, dimensioni molecolari, degradabilità negli organismi viventi, trasporto attraverso la cute e le membrane
Tossicità	Relazione dosaggio-effetti

- Sebbene molto complesso, il comportamento di un prodotto chimico nell'ambiente può essere previsto per mezzo di un limitato numero di proprietà

Proprietà	Rilevanza in rapporto al comportamento nell'ambiente
Punto di fusione	Usato talvolta come parametro di correlazione per altre proprietà ambientalmente rilevanti
Punto di ebollizione	Caratterizza la ripartizione tra fasi liquide e gassose
Tensione di vapore	Caratterizza la ripartizione tra fasi liquide e gassose
Costante di Henry	Caratterizza la ripartizione tra fasi liquide e gassose
Solubilità in acqua	Caratterizza la concentrazione massima possibile in acqua
Coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua	Caratterizza la ripartizione tra fasi idrofobiche e idrofiliche nell'ambiente e negli organismi viventi
Coefficiente di adsorbimento su suoli	Caratterizza la ripartizione fra fase liquida e solida nei suoli e quindi la mobilità negli stessi
Fattore di bio-concentrazione	Caratterizza l'accumulazione lungo la catena alimentare

- In assenza di dati specifici può essere effettuata una valutazione iniziale basata sulla struttura chimica

STIMA DELLE PROPRIETÀ CHIMICO-FISICHE AMBIENTALMENTE RILEVANTI

- Metodo dei contributi di gruppo
 - La molecola viene scomposta in un insieme di gruppi funzionali e frammenti molecolari
 - Ad es. 1-propanolo $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ è costituito da un gruppo $-\text{CH}_3$, due gruppi $>\text{CH}_2$ e un gruppo $-\text{OH}$ primario
 - Ognuno dei gruppi contribuisce ad una certa proprietà indipendentemente dalla molecola in cui si trova
 - Il valore della proprietà in esame è dato dalla sommatoria dei contributi estesa a tutti i gruppi e frammenti

- Punti di ebollizione e di fusione normali
 - Stima iniziale del punto di ebollizione

$$T_b^*(K) = 198.2 + \sum n_i g_i$$

- Correzione della stima iniziale

$$T_b = T_b^* - 94.84 + 0.5577 T_b^* - 7.705 \cdot 10^{-4} (T_b^*)^2$$

$(T_b^* \leq 700K)$

$$T_b = T_b^* + 282.7 - 0.5209 T_b^* \quad (T_b^* \geq 700K)$$

- Relazioni verificate per oltre 4000 composti organici con errore medio del 3.2%

- ▶ Punto di fusione talvolta stimabile tramite la relazione seguente

$$T_m(K) = 0.5839 T_b(K)$$

➤ Tensione di vapore per liquidi

- ▶ Può essere stimata dalla conoscenza del punto di ebollizione normale
- ▶ Partendo dall'equazione di Antoine:

$$\ln p^\circ = A + B/(T-C)$$

con A e C costanti empiriche e B parametro legato al calore di vaporizzazione, si deriva la seguente equazione empirica:

$$\ln p^\circ = [A(T_b-C)^2] \cdot [1/(T_b-C) - 1/(T-C)] / (0.97 R T_b)$$

p° in atm e $R = 1.987 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$C = -18 + 0.19 T_b$$

$$A = K_F(8.75 + R \ln T_b)$$

con K_F costante empirica tabellata per classi di composti organici; per composti non tabellati assumere $K_F = 1.06$

- ▶ Errore medio 2.7% per $10^{-2} \leq p^\circ \leq 1$ atm

➤ Tensione di vapore per solidi

- ▶ Richiede la conoscenza delle temperature di ebollizione e di fusione normali

$$\ln p^{\circ} = -(4.4 + \ln T_b) [1.803(T_b/T - 1) - 0.803 \ln(T_b/T)] - 6.8(T_m/T - 1)$$

p° in atm e T in K

- Coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua K_{ow}
 - Utilizzato per stimare la ripartizione di un composto organico fra fasi essenzialmente acquose (fiumi e laghi) e fasi essenzialmente organiche (sedimenti di corpi idrici)
 - Strettamente legato al fattore di bioconcentrazione misurandone il potenziale
 - Indica il rapporto fra la concentrazione all'equilibrio in ottanolo e quella in acqua:

$$\log K_{ow} = 0.229 + \sum n_i f_i + \sum n_j c_j$$

con i esteso a tutti i gruppi e j esteso a quelli che necessitano di correzione

- Errore medio 0.31 unità logaritmiche
- Bioaccumulazione in rapporto a K_{ow}

Valori di K_{ow}	Potenziale di bioaccumulazione
$\log K_{ow} < 3.5$	Basso
$3.5 < \log K_{ow} < 4.3$	Medio
$4.3 < \log K_{ow} < 8.0$	Alto

➤ Fattore di bioconcentrazione BCF

- ▶ Indica in che misura un organismo acquatico è in grado di estrarre un composto organico dalle acque e concentrarlo nei tessuti
- ▶ Definito come rapporto fra la concentrazione nei tessuti e quella in acqua (l/kg)
- ▶ Direttamente legato a K_{ow}

$$\log BCF = 0.77 (\log K_{ow}) - 0.70 + \sum n_j c_j$$

con j esteso a tutti i gruppi che necessitano di correzione

- ▶ Bioaccumulazione in rapporto a BCF

Valori di BCF	Potenziale di bioaccumulazione
BCF<250	Basso
250<BCF<1000	Medio
1000<BCF	Alto

➤ Solubilità in acqua S

- ▶ Potrebbe essere stimata a partire da proprietà chimiche e strutturali
- ▶ Per motivi di disponibilità di dati nel settore ambientale si preferisce partire da K_{ow}

$$\log S = 0.342 - 1.0374 \log K_{ow} - 0.0108(T_m - 25) + \sum n_j c_j$$

$$\log S = 0.796 - 0.854 \log K_{ow} - 0.00728(MW) + \sum n_j c_j$$

$$\log S = 0.693 - 0.96 \log K_{ow} - 0.0092(T_m - 25) - 0.00314(MW) + \sum n_j c_j$$

con S in mol/l, T_m punto di fusione in °C, MW peso molecolare e j esteso a tutti i gruppi che necessitano di correzione (differente per ciascuna equazione)

- ▶ Errore medio 0.3÷0.4 unità logaritmiche
- ▶ Classificazione in rapporto alla solubilità in acqua

Solubilità in ppm	Classificazione
$S < 0.1$	Insolubile
$0.1 < S < 100$	Leggermente solubile
$100 < S < 1000$	Moderatamente solubile
$1000 < S < 10000$	Solubile
$10000 < S$	Molto solubile

➤ Costante di Henry H

- ▶ Rapporto tra la concentrazione all'equilibrio in aria e quella in acqua (adimensionale o in $\text{atm m}^3/\text{mol}$)
- ▶ Gli elementi strutturali della molecola sono i legami piuttosto che i gruppi
- ▶ Ad es. 1-propanolo $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ è costituito da sette legami C-H, due legami C-C, un legame C-O e un legame O-H

- ▶ H (adimensionale) è dato da:

$$-\log H = \sum n_i h_i + \sum n_j c_j$$

con j esteso a tutti i gruppi strutturali che necessitano di correzione

- ▶ Errore medio 0.06 unità log per alcani e alchilbenzeni e 0.4 per alcheni alogenati
- ▶ Classificazione in rapporto ad H

H in atm m ³ /mol	Classificazione
$H < 10^{-7}$	Non volatile
$10^{-7} < H < 10^{-5}$	Leggermente volatile
$10^{-5} < H < 10^{-3}$	Moderatamente volatile
$10^{-3} < H < 10^{-1}$	Volatile
$10^{-1} < H$	Molto volatile

- Coefficiente di adsorbimento su suoli K_{oc}
 - ▶ Rapporto tra massa adsorbita per unità di massa di C organico nel suolo ($\mu\text{g/g}$ di C) all'equilibrio e concentrazione in fase liquida ($\mu\text{g/ml}$)
 - ▶ Può essere stimato da K_{ow} o da S:

$$\log K_{oc} = 0.544 \log K_{ow} + 1.377$$

$$\log K_{oc} = -0.55 \log S + 3.64$$
 - ▶ Equazioni che non considerano la specificità delle interazioni adsorbente-adsorbato

- ▶ Stime migliori si ottengono introducendo un parametro strutturale chiamato indice di connettività molecolare del primo ordine ${}^1\chi$

$$\log K_{oc} = 0.53{}^1\chi + 0.62 + \sum n_j c_j$$

con j esteso a tutti i gruppi che necessitano di correzione

- ▶ Per avere ${}^1\chi$ si calcola δ_i (connettività dell'imo atomo di C) come il numero di atomi di C ai quali esso è legato (ogni eteroatomo, tranne H, è contato come C)
- ▶ Ad es. nell'isopentano i cinque atomi di carbonio hanno connettività 1, 1, 3, 2 e 1
- ▶ Per ogni legame si determinano poi le connettività dei relativi atomi legati (δ_i, δ_j)
- ▶ Il valore di ${}^1\chi$ viene calcolato come segue:

$${}^1\chi = \sum (\delta_i \cdot \delta_j)^{-0.5}$$

- ▶ Classificazione in rapporto a K_{oc}

Valori di K_{oc}	Tipo di adsorbimento
$\log K_{oc} < 1.5$	Trascurabile
$1.5 < \log K_{oc} < 2.5$	Basso
$2.5 < \log K_{oc} < 3.5$	Moderato
$3.5 < \log K_{oc} < 4.5$	Forte
$4.5 < \log K_{oc}$	Molto forte

STIMA DELLA PERSISTENZA DI PRODOTTI CHIMICI NELL'AMBIENTE

- I metodi predittivi della persistenza nell'ambiente sono molto semplificati, a differenza di quelli per le proprietà chimico-fisiche rilevanti per la ripartizione tra fasi
- Questi metodi vanno considerati semi-quantitativi in grado soltanto di graduare la persistenza relativa di differenti composti
- Persistenza nell'atmosfera
 - L'ossidazione procede secondo un'ampia gamma di processi
 - Uno stadio critico è la reazione con il radicale $\text{OH}\cdot$, spesso primo di una serie che portano all'ossidazione totale
 - La sua velocità è un indicatore semi-quantitativo della persistenza in atmosfera
 - La costante di velocità specifica può essere valutata con il metodo dei contributi di gruppo
 - Occorre considerare che possono aversi più reazioni con $\text{OH}\cdot$ (ad es. per le olefine addizione su $>\text{C}=\text{C}<$ o sottrazione di H da un $-\text{CH}_3$ terminale)

➤ **Persistenza in ambienti acquosi**

- ▶ È influenzata principalmente dalla velocità di idrolisi
- ▶ Il metodo dei contributi di gruppo presenta maggiore difficoltà in quanto si ha dipendenza anche dalle caratteristiche del corpo idrico recettore (ad es. il pH)
- ▶ Migliori risultati si possono avere tramite correlazioni del tipo struttura-attività
- ▶ Queste correlazioni assumono che il rapporto tra la costante di velocità specifica per la reazione in esame e quella di una di riferimento dipende linearmente da un parametro strutturale che caratterizza l'energia libera dello stato di transizione

$$\log k_H = \log k_{H,rif} + C \sigma$$

con C costante empirica e σ parametro strutturale

- ▶ Il parametro σ è noto come costante di Hammett e caratterizza le proprietà di un gruppo funzionale in termini di attrattore o donatore di elettroni
- ▶ I valori di $k_{H,rif}$ e C sono specifici per classi di composti e dipendono anche dalla reazione scelta come riferimento

➤ Biodegradabilità globale

- Misura la velocità di degradazione dovuta agli organismi viventi
- Si dovrebbe poter distinguere fra biodegradazione primaria, terminale, aerobica e anaerobica
- Il metodo predittivo dei contributi di gruppo consente di stimare un parametro I il cui valore, legato alla velocità di biodegradazione aerobica, fornisce una stima del tempo necessario

$$I = 3.199 + \sum n_i a_i + a_{MW} MW$$

con MW peso molecolare

- Classificazione in rapporto a I

Valori di I	Tempo di biodegradazione (ordine di grandezza)
1	Anni
2	Mesi
3	Settimane
4	Giorni
5	Ore

PRODOTTI CHIMICI PIÙ SICURI

- Prodotti chimici più sicuri possono essere ottenuti modificandone le proprietà per:
 - Minimizzare la dispersione e la persistenza nell'ambiente, riducendo l'esposizione
 - Una volta ridotte le possibilità di esposizione, ridurre il dosaggio minimizzando l'assorbimento da parte degli organismi viventi
 - Minimizzare la tossicità
- Il passaggio esposizione-dosaggio comporta il trasporto attraverso una membrana
- Per inalazione, ingestione o contatto le membrane di interesse sono rispettivamente quella polmonare, quella gastrointestinale e la pelle

Caratteristiche delle membrane che controllano l'assorbimento			
Membrana	Superficie, m ²	Spessore, μm	Flusso sanguigno, l/min
Polmonare	140	0.2-0.4	5.8
Gastrointestinale	200	8-12	1.4
Pelle	1.8	100-1000	0.5

- Il trasporto attraverso la membrana polmonare dipende poco dalle proprietà fisiche di un composto dato il ridotto spessore; il tempo di permanenza può essere molto elevato per composti adsorbiti su particolato sottile
- L'assorbimento gastrointestinale dipende principalmente dalla solubilità in acqua e nei lipidi e dal peso molecolare
 - Alta solubilità in acqua favorisce il trasporto verso la membrana; alta solubilità nei lipidi favorisce il trasporto attraverso la membrana stessa
 - Sono facilmente assorbite sostanze con peso molecolare <300 , mentre lo sono difficilmente quelle con peso molecolare >1000
- La pelle è una barriera più difficilmente penetrabile; una moderata liposolubilità favorisce l'assorbimento cutaneo
- Assorbito nella corrente sanguigna un composto causerà danni una volta raggiunto un organo bersaglio, ma prima che ciò accada il composto stesso può essere espulso dall'organismo attraverso la via urinaria e quella digestiva

- L'azione tossica di un composto si esplica attraverso un preciso meccanismo, la cui conoscenza è essenziale per ottenere prodotti chimici più sicuri
- Anche se molto spesso questi meccanismi non sono noti, alcune casistiche generali possono essere prese in considerazione per ridurre la tossicità dei prodotti chimici
- Ad es. tipici meccanismi associati con effetti tossici sono le reazioni di specie elettrofile con sostituenti nucleofili delle macromolecole cellulari (DNA, RNA, enzimi e proteine)

Effetti tossici di sostituenti elettrofilii	
Alogenuri alchilici	Principalmente cancro
Carbonili α,β insaturi	Cancro, mutazioni, epato-, neuro-, nefro-, emato-tossicità
γ dicetoni	Neurotossicità
Epossidi terminali	Mutagenicità, lesioni testicolari
Isocianati	Cancro, mutagenicità, immunotossicità

METODOLOGIE DI GREEN CHEMISTRY

- I prodotti chimici possono essere ottenuti per mezzo di vie di sintesi differenti per materie prime, solventi e condizioni di reazione con conseguente differente impatto ambientale
- Idealmente, nello sviluppo dei processi chimici si dovrebbero raggiungere i seguenti obiettivi:
 - Semplicità
 - Sicurezza
 - Alta resa e selettività
 - Efficienza energetica
 - Uso di materie prime e reagenti rinnovabili e riciclabili
- In generale ciò non è possibile e quindi si dovrà identificare la via di sintesi che ottimizza il complesso delle caratteristiche desiderate
- A causa del gran numero di scelte possibili e della complessità delle loro implicazioni, metodi quantitativi sistematici per lo sviluppo eco-compatibile dei processi non sono disponibili
- Tuttavia un ampio campo di conoscenze esiste e strumenti qualitativi e quantitativi cominciano ad affiorare

- L'identificazione di tutte le possibili vie di sintesi alternative di un prodotto chimico è al di là delle conoscenze e dell'esperienza di ogni singolo soggetto esperto
- Una metodologia applicabile con successo si basa su un approccio combinatoriale
- Vengono selezionati tutti i possibili gruppi molecolari e funzionali per mezzo dei quali la molecola in esame può essere costruita
- Le regole da applicare sono:
 - Includere i gruppi presenti nel prodotto
 - Includere i gruppi presenti in materie prime e sottoprodotti industriali
 - Includere i gruppi che forniscono i blocchi fondamentali per le funzionalità del prodotto
 - Selezionare insiemi di gruppi associati con il percorso chimico utilizzato (ciclici, aciclici, aromatici)
- Opportuni vincoli di carattere generale (stechiometrici, termodinamici, economici) consentono la riduzione del numero di materie prime, reagenti e vie di sintesi identificando quelle praticabili con i necessari co-reagenti

SINTESI DI CARBARIL (1-NAFTALENIL METIL CARBAMMATO)

- Pesticida prodotto da 1-naftolo e metil isocianato
- Nel 1984 a Bophal (India) in uno stabilimento della Union Carbide si verificò il rilascio accidentale nell'atmosfera di 45 ton di metil isocianato. Circa 2500 persone morirono e altre 300.000 furono intossicate
- Le metodologie di Green Chemistry sono state applicate per identificare sintesi più sicure di carbaril
- Carbaril è costituito da 14 gruppi molecolari e funzionali (10 carboni aromatici, -O-, >C=O, >N-H, -CH₃)
- Possono essere presi in considerazione altri gruppi in relazione a quelli presenti nel prodotto (-NH₂, -CHO, -OH, -Cl)
- I gruppi molecolari e funzionali vengono utilizzati per assemblare un insieme di possibili reagenti, il cui numero è limitato dai vincoli imposti

- Nel caso in esame, oltre ai vincoli di carattere generale se ne possono imporre altri specifici:
 - Limite superiore ai gruppi nelle molecole non aromatiche per conservarne la semplicità
 - Limite superiore (14) ai gruppi nelle molecole aromatiche per evitare sintesi che utilizzano reagenti più complessi dei prodotti
 - Utilizzare solo molecole aromatiche monosostituite essendo il prodotto monosostituito
 - Evitare molecole la cui struttura verrebbe alterata (ad es. benzene che richiederebbe una reazione di condensazione)
 - Limite superiore al numero di molecole coinvolte nelle vie di sintesi (ad es. 6)

- Occorre considerare i co-reagenti e le molecole più semplici che possono essere generate dalle reazioni di addizione, sostituzione ed eliminazione (H_2O , O_2 , H_2 , CO_2 , HCl)

- I risultati dell'analisi combinatoriale vincolata sono riportati nella tabella seguente, dove la graduazione ambientale (livello di ecocompatibilità) tiene conto del ciclo di vita delle varie specie e assume che il ciclo di produzione presenti perdite inevitabili del 5% per ciascuna di esse

S i n t e s i	Specie chimica															Profitto, \$/mol	G r a d. a m b.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15		
	Coefficiente stechiometrico																
1	-1							-1	1	1	-2					1.453	9
2		1	1	-1	-1					1		-1				1.028	7
3		2		-1	-1					1	-1					1.004	2
4		1		-1						1		-1	1	-1		1.004	12
5	-1			-1	1					1	-1					1.003	1
6			1		-1			-1		1		-1				0.976	13
7				-1						1	-1		1		-1	0.967	4
8		1			-1			-1		1	-1					0.952	8
9								-1		1		-1	1	-1		0.952	11
10			2			-1	-1		-1	1						0.604	5
11		1	1			-1			-1	1					-1	0.543	6
12	1			-1					-1	1						0.503	3
13*								-1	-1	1						0.451	10

* Sintesi Union Carbide

1: Ossigeno; 2: Idrogeno; 3: Acido cloridrico; 4: Metil formammide; 5: Acqua; 6: Metilammina; 7: Fosgene; 8: Metil isocianato; 9: 1-Naftolo; 10: 1-Naftalenil metil carbammato (Carbaril); 11: Naftalene; 12: Cloronaftalene; 13: Clorometano; 14: Metanolo; 15: Clorometanale

➤ Approfondimenti su queste metodologie si trovano in Green Chemistry Expert System scaricabile dal sito web dell'EPA, indirizzo www.epa.gov/greenchemistry/tools.html

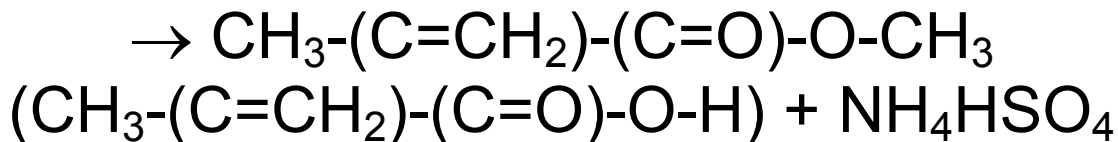
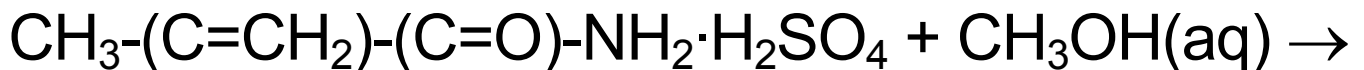
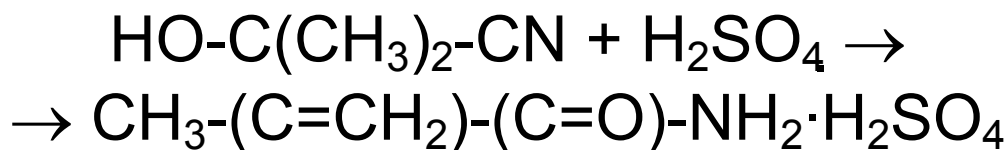
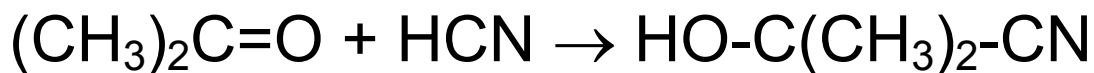
VALUTAZIONE DI IMPATTO AMBIENTALE NELLO SVILUPPO DI UN PROCESSO

- Tradizionalmente le problematiche ambientali venivano prese in considerazione solo al termine dello sviluppo di un processo
- Un approccio più corretto richiede la valutazione dell'impatto ambientale ad ogni stadio dello sviluppo di un processo
- Differenti strumenti di previsione sono necessari per dare corso ad uno sviluppo che tenga conto della ecocompatibilità
 - Nelle fasi iniziali metodi predittivi basati sulla struttura delle molecole possono essere sufficienti per scegliere fra numerose alternative
 - Strumenti più sofisticati sono necessari nelle fasi intermedie per identificare emissioni e residui potenziali
 - Infine, al termine dello sviluppo di un processo occorre procedere alla valutazione dettagliata dell'impatto ambientale
- La fase preliminare di valutazione di eco-

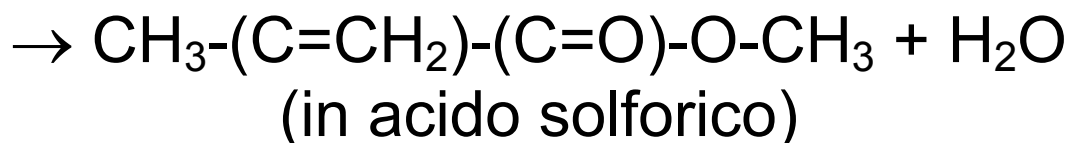
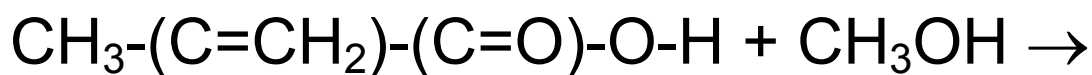
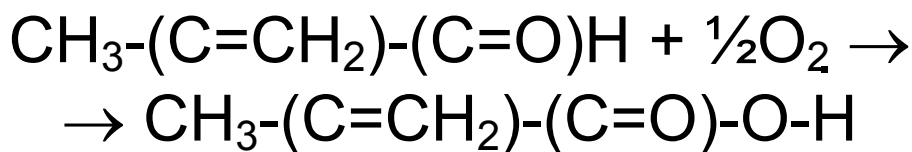
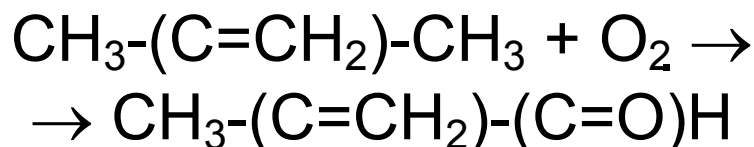
compatibilità parte dall'esame delle possibili vie di sintesi che si hanno a disposizione

➤ Ad es., per la produzione di metil metacrilato si hanno i due processi alternativi seguenti

▸ Processo via acetone-cianoidrina



▸ Processo via isobutilene-ossigeno



➤ Valutando le proprietà chimico-fisiche si conclude che le due sintesi sono equivalenti sulla base della tendenza di reagenti e prodotti a persistere ed accumularsi nell'ambiente

- Un ulteriore criterio di comparazione fra le due sintesi riguarda la tossicità, caratteristica molto più difficile da stimare
 - Relazioni struttura-tossicità esistono solo per specifiche classi di composti
 - Parametri ideali di tossicità dovrebbero distinguere fra gli effetti sull'ecosistema in generale e quelli sull'uomo
 - I parametri di tossicità sono strettamente legati ai valori limite di esposizione, che possono essere definiti in molteplici modi
 - Idealmente, si dovrebbe considerare la massima concentrazione alla quale l'esposizione non provoca alcun disturbo
 - Per gli addetti alla produzione si dovrebbe considerare l'esposizione per un periodo di tempo esteso quanto l'attività lavorativa
 - In realtà i limiti di esposizione sono legati agli effetti (tossici o letali), alla specie presa in considerazione e alla percentuale di individui colpiti
 - Alcuni di questi valori limite possono essere stimati da k_{ow} per specifiche specie e per alcune classi di composti (ad es. acrilati)

$$\log LC_{50} = 0.00886 - 0.51136 \log k_{ow}$$

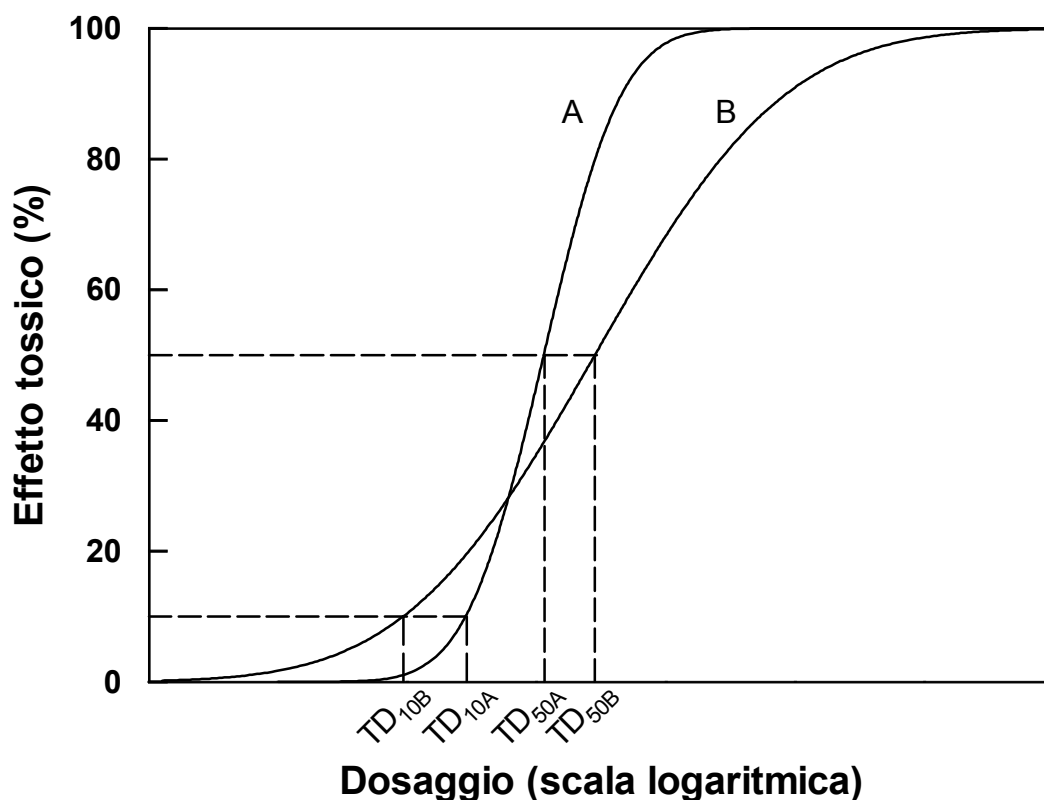
(Dafne, mortalità dopo esposizione di 48 ore)

$$\log LC_{50} = - 1.46 - 0.18 \log k_{ow}$$

(Pesci, mortalità dopo esposizione di 96 ore)

dove LC_{50} è in millimol/l

- ▶ Definito il valore limite di riferimento (LC_x , LD_x , TC_x , TD_x), un indice di tossicità può essere dato dal suo inverso
- ▶ La figura seguente chiarisce che questa definizione può essere eccessivamente semplificata



- ▶ Inoltre, si dovrebbero considerare le possibili vie di assunzione (inalazione, ingestione e contatto)

- Per il processo in esame, il confronto fra le due vie di sintesi si basa sui seguenti criteri
 - Limite di concentrazione in aria tale da non dare effetti tossici ad alcun addetto per l'intera durata della vita lavorativa
 - Esposizione continuativa per 8 ore al giorno e per 40 ore settimanali
 - Indice di tossicità di ogni specie chimica corretto per la massa relativa per unità di massa del prodotto
 - Indice di tossicità globale: sommatoria dei valori calcolati per reagenti e prodotti
- Sulla base dei criteri precedenti si ottiene:
 - Indice di tossicità globale per la sintesi via acetone-cianoidrina pari a 0.86 ppm^{-1}
 - Indice di tossicità globale per la sintesi via isobutilene-ossigeno pari a 0.01 ppm^{-1}
- Indici di tossicità stabiliti dall'American Conference of Governmental Industrial Hygienists (sito web www.acgih.org)
- Assumendo altre concentrazioni limite come riferimento si ottengono valori differenti per gli indici di tossicità globali, ma nello stesso ordine

- Una volta selezionata la via di sintesi, un diagramma di flusso preliminare può essere preparato, specificando tutte le unità necessarie (stoccaggio, reazione, separazione, ecc.) con le loro dimensioni e le correnti che le connettono (portate e composizioni)
- Anche questa fase potrebbe richiedere la scelta fra differenti alternative (tipo di reattore, operazioni di separazione, ecc.)
- Le informazioni disponibili sono utilizzate per prevedere possibili emissioni e residui riguardanti l'atmosfera, l'idrosfera e il suolo
- Oltre a quanto ricavabile dal diagramma di flusso occorre considerare emissioni dovute a:
 - Fughe e perdite
 - Ventilazione di apparecchiature
 - Pulizia periodica delle apparecchiature
 - Contenitori per il trasporto contaminati
 - Separazioni incomplete
- Le emissioni in aria di composti volatili da apparecchiature si possono stimare con la seguente relazione

$$E = x \cdot EF \cdot W$$

con x frazione di massa, EF fattore di emissione e W portata di massa

- I fattori di emissione variano da 0.02 a 2.20 kg emessi/ton trattata rispettivamente per decantatori e assorbitori
- Per fughe e perdite da valvole, guarnizioni, ecc. i fattori di emissione sono forniti direttamente in kg/ora con valori compresi tra 0.0002 (valvole per liquidi pesanti) e 0.228 (guarnizioni di tenuta per compressori di idrocarburi)
- In questa fase intermedia nello sviluppo di un processo il criterio di determinazione della ecocompatibilità richiede che vari fattori vengano presi in considerazione, tutti per unità di massa del prodotto ottenuto
 - Differenza fra la massa totale di materie prime e la massa di prodotto ottenuta
 - Energia complessivamente consumata
 - Consumo di acqua
 - Emissioni di specifici composti inquinanti definiti tossici
 - Emissioni totali di inquinanti (compresi gas a effetto serra e nocivi per l'ozono)

- I valori di questi fattori dipendono ampiamente dal processo e dalla via di sintesi e quindi le scelte richiedono opportuna ottimizzazione

Fattori di ecocompatibilità per alcuni processi produttivi					
Prodotto	Materiali kg/kg	Energia kcal/kg	Acqua l/kg	Tossici kg/kg	Inquinanti kg/kg
Acido acetico	0.062	3.28	7.67	0.00011	0.133
Acrilo-nitrile	0.493	9.38	20.83	0.01514	0.966
Anidride maleica	0.565	1.39	10.26	0	2.77
Acido solforico (da solfuri metallici)	0.002	0.13	3.52	-0.65*	-0.04*
Acido solforico (da zolfo)	0.001	-1.57**	4.33	0.00195	0.002

* Residui da altri processi utilizzati come materie prime

** Energia prodotta

- Superata la fase intermedia, le scelte finali possono essere effettuate per determinare accuratamente emissioni e residui

LIFE CYCLE ASSESSMENT

- LCA è uno strumento relativamente recente di valutazione dei carichi ambientali di prodotti e servizi attraverso il loro ciclo di vita (*from cradle to grave*)
- La sua origine deriva dagli studi energetici condotti alla fine degli anni sessanta e nei primi anni settanta
- È stato sviluppato e standardizzato a livello internazionale ed è riconosciuto come uno dei metodi di riferimento per le valutazioni di carattere ambientale
- Fornisce informazioni scientifiche e quantitative a sostegno delle procedure decisionali incrementando la consapevolezza delle responsabilità delle imprese rispetto all'intero ciclo di vita, assistendo altresì i processi di revisione strategica
- Si propone di valutare, da un punto di vista ambientale, tutte le risorse e gli input necessari per alimentare il sistema in esame e tutti i flussi in uscita (incluse le emissioni in aria acqua, suolo e la produzione di rifiuti solidi)

- Copre quindi l'intero ciclo produttivo dall'estrazione delle materie prime fino allo smaltimento/recupero/riciclo finale
- Consiste in una procedura iterativa che si sviluppa attraverso una serie di stadi sistematicamente interpretati e ripercorsi:
 - Definizione dell'obiettivo e delle caratteristiche del sistema in esame (in particolare i confini del sistema e l'unità funzionale)
 - Compilazione dell'inventario dei flussi che interessano il sistema di produzione (Life Cycle Inventory, LCI)
 - Valutazione dell'impatto ambientale sulla base dei dati d'inventario (Life Cycle Impact Assessment, LCIA)
 - Interpretazione conclusiva dei risultati
- LCA deve essere organizzato in accordo con gli obiettivi prefissati e in modo da essere comprensibile a chi prende le decisioni
- Le azioni che vengono intraprese a seguito delle conclusioni di LCA fanno parte di un processo decisionale comprendente aspetti tecnici, economici e sociali che non è di pertinenza di LCA

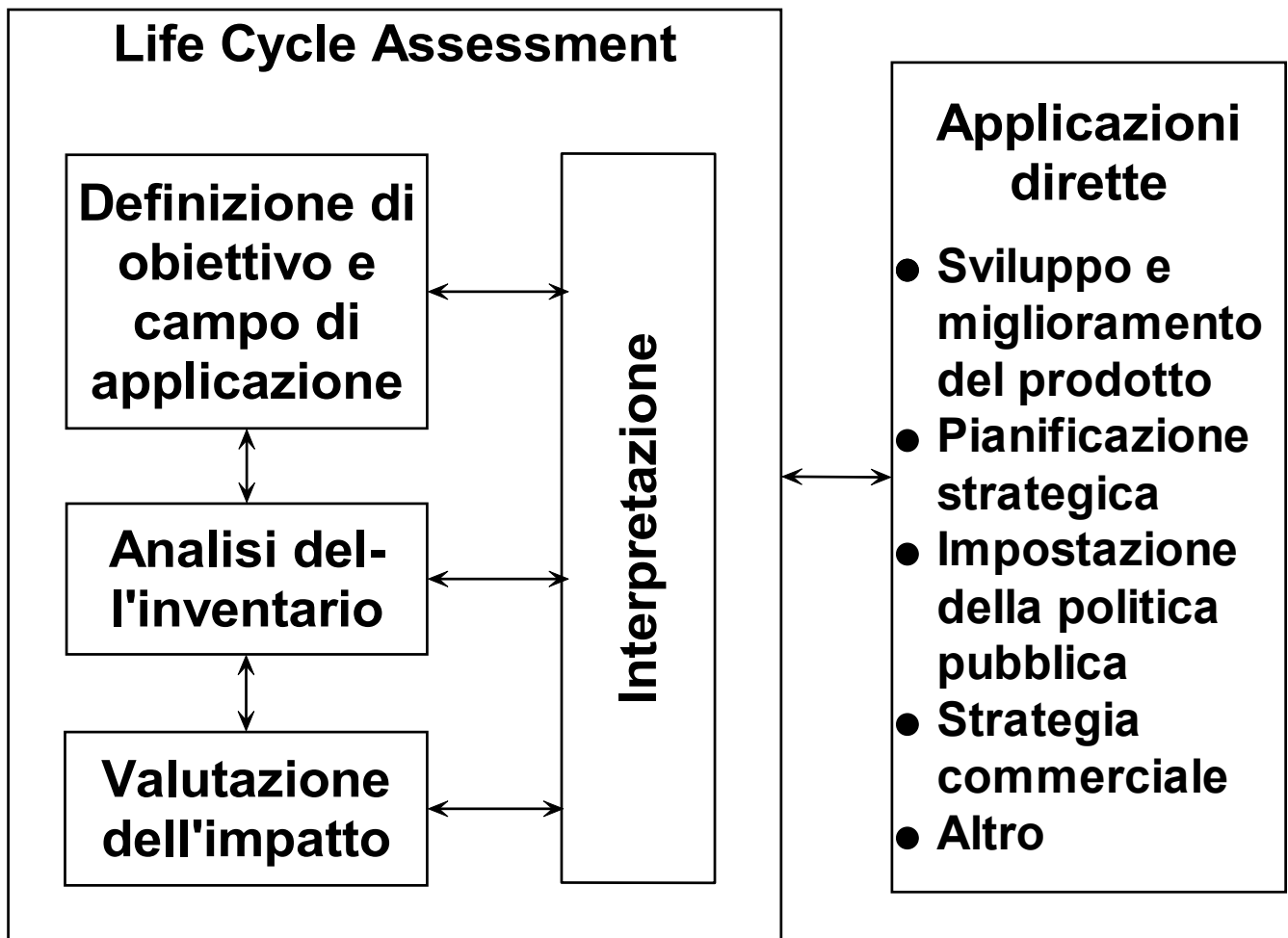
- LCA può essere impiegato per differenti finalità
 - Identificare opportunità di miglioramento della ecocompatibilità di un processo
 - Fornire dati da impiegare nel quadro dei sistemi di gestione ambientale
 - Selezionare indicatori pertinenti e rilevanti di prestazioni ambientali
 - Valutare le conseguenze ambientali delle scelte relative alle materie prime e ai processi
 - Progettare e sviluppare prodotti e processi a minore impatto ambientale
 - Supportare i processi decisionali delle organizzazioni governative
 - Agevolare il confronto e la selezione di prodotti e processi alternativi
 - Contribuire allo sviluppo di specifiche tecniche, regolamenti e procedure d'acquisto
 - Promuovere operazioni di marketing

METODOLOGIE DI LCA

- La SETAC (Society of Environmental Toxicology And Chemistry) definisce LCA come *un procedimento oggettivo di valutazione dei carichi energetici ed ambientali relativi ad un processo o un'attività, effettuato attraverso l'identificazione dell'energia e dei materiali usati e dei rifiuti rilasciati nell'ambiente. La valutazione include l'intero ciclo di vita del processo o attività, comprendendo l'estrazione e il trattamento delle materie prime, la fabbricazione, il trasporto, la distribuzione, l'uso, il riuso, il riciclo e lo smaltimento finale*

- In base alla norma UNI EN ISO 14040 LCA è *una compilazione e valutazione attraverso tutto il ciclo di vita dei flussi in entrata e in uscita nonché dei potenziali impatti ambientali di un sistema di prodotto* che si articola mediante:
 - La compilazione di un inventario di ciò che di rilevante entra ed esce da un sistema di prodotto
 - La valutazione dei potenziali impatti ambientali associati a ciò che entra e a ciò che esce

- L'interpretazione dei risultati delle fasi di analisi di inventario e di stima degli impatti in relazione agli obiettivi dello studio
- La metodologia delle norme ISO 14040 si basa sulle quattro fasi della figura seguente



- Dettagli sui criteri per condurre le quattro fasi si trovano in:
 - UNI EN ISO 14040 - Principi e quadro di riferimento
 - UNI EN ISO 14041 - Definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione e analisi dell'inventario

- ▶ UNI EN ISO 14042 - Valutazione dell'impatto
- ▶ UNI EN ISO 14043 - Interpretazione
- Uno studio di LCA non è applicabile in indagini concentrate su aspetti economici, tecnici o sociali del prodotto o dell'attività ed è soggetto ad alcune limitazioni
 - ▶ La natura delle scelte e delle assunzioni è soggettiva
 - ▶ I modelli applicati nell'analisi dell'inventario e nella valutazione degli impatti ambientali sono limitati dalle loro assunzioni, oltre a non essere adatti a qualsiasi caso o alle più svariate applicazioni
 - ▶ Uno studio eseguito a livello regionale o globale può risultare non idoneo a livello locale
 - ▶ I risultati sono fortemente influenzati dalla disponibilità e accessibilità dei dati, nonché dalla loro affidabilità e precisione
 - ▶ Data la complessità, uno studio di LCA può non condurre univocamente ad una singola conclusione generale

FASI DELLO STUDIO DI LCA

- Definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione: prevede la definizione delle finalità dello studio, dell'unità funzionale, dei confini del sistema, dei requisiti di qualità dei dati, delle assunzioni, dei limiti e delle procedure di verifica
- L'obiettivo deve includere:
 - Dichiarazione non ambigua delle ragioni alla base dello studio di LCA (ad es. per migliorare le prestazioni ambientali di un processo o per ottenere un'etichettatura ecologica)
 - Descrizione dell'applicazione prevista
 - Destinazione dei risultati (ad es. da utilizzare all'interno dell'azienda o da divulgare)
- Per uno studio di LCA compatibile con gli obiettivi, occorre considerare e descrivere i seguenti elementi in rapporto al campo di applicazione dello studio:
 - Funzioni, unità funzionali e flussi di riferimento; elementi critici la cui scelta agisce in modo significativo sullo studio
 - Le funzioni sono le prestazioni caratteristiche del processo
 - Le unità funzionali quantificano le presta-

zioni connettendo fra di loro i flussi di materia ed energia in ingresso e in uscita

- I flussi di riferimento sono le quantità di prodotto e di energia necessarie a realizzare la funzione e quantificate dalle unità funzionali
- Sistema prodotto, definito come insieme di unità di processo connesse tra loro da flussi di materia, energia, residui da trattare e rifiuti
 - Il sistema prodotto può essere collegato ad altri sistemi prodotto da flussi di prodotti e con l'ambiente da flussi elementari
 - Sono flussi elementari quelli che entrano o escono dal sistema senza subire trasformazioni da parte dell'uomo
 - Le unità di processo e i flussi da prendere in considerazione sono:
 - Input e output nella sequenza principale del processo
 - Distribuzione e trasporto
 - Produzione e uso di combustibili, elettricità e calore
 - Uso del prodotto
 - Smaltimento dei rifiuti del processo e del prodotto
 - Recupero del prodotto usato (riuso, riciclo,

- recupero di energia)
- Produzione di materiali ausiliari
- Operazioni ausiliarie come illuminazione e riscaldamento
- Confini del sistema, che determinano le unità di processo da includere
 - Sono fissati in rapporto allo scopo dello studio, alle ipotesi assunte, ai vincoli dovuti alle fonti di dati e ai costi e infine al pubblico destinatario
 - In condizioni ideali il sistema prodotto dovrebbe essere configurato in modo che tutti i flussi in entrata e in uscita siano elementari
- Criteri di inclusione
 - Nella definizione iniziale del campo di applicazione si stabiliscono i dati da raccogliere nella successiva fase di inventario
 - Nel corso dello studio si identificano più accuratamente input e output provenienti dalla raccolta di dati aggiuntivi
 - Da considerare in ogni caso i flussi di materia e di energia e la rilevanza ambientale
- Categorie dei dati necessari per quantificare input e output di ogni unità di processo. Occorre considerare:
 - Input primari di materiali grezzi e di energia

- Input secondari e fisici
- Prodotti
- Emissioni in aria, acqua, suolo, rifiuti solidi ed altri aspetti ambientali
- Ulteriore suddivisione in sottocategorie
- Requisiti di qualità dei dati, che caratterizzano quantitativamente e qualitativamente i metodi usati per raccogliere gli stessi e danno la misura della credibilità dello studio. I requisiti da fissare sono:
 - Copertura temporale e durata della raccolta
 - Copertura geografica (locale, regionale, nazionale, continentale o globale)
 - Quale tecnologia applicare nella raccolta
 - Fonte dei dati
 - Misurati (specificare gli strumenti)
 - Calcolati (specificare gli algoritmi)
 - Stimati (specificare i metodi statistici)
- Revisione critica (elemento non obbligatorio)
 - Finalizzata alla verifica della conduzione dello studio di LCA secondo le norme internazionali in rapporto alla metodologia, ai dati e alla presentazione della relazione
 - Nella definizione del campo di applicazione occorre dichiarare se deve essere fatta, in che modo e da chi

- Analisi dell'inventario: comprende la raccolta e la classificazione dei dati e la quantificazione dei flussi in entrata e in uscita dal sistema prodotto (uso di risorse, emissioni e residui). È un procedimento iterativo articolato che si compone di numerosi elementi funzionali
 - Raccolta dei dati, da effettuare per ogni unità di processo interna ai confini del sistema e da utilizzare per calcolare tutti gli input e output; per evitare doppi conteggi od omissioni ogni unità deve essere descritta con i suoi input e output. I dati possono derivare da:
 - Fonti primarie, quando ricavati direttamente nei siti di produzione
 - Fonti secondarie, quando provengono dalla letteratura
 - Fonti terziarie, quando ricavati da stime o coefficienti tecnici
 - Controllo di validità dei dati, da condurre mediante bilanci di materia e di energia ed analisi comparative
 - Dati relativi all'unità di processo, da calcolare per ognuna di esse in rapporto ai flussi di riferimento

- ▶ Dati relativi all'unità funzionale: i dati per le unità di processo vanno riferiti all'unità funzionale e ciò consente di confrontare le singole unità (interconnesse) e valutare l'intero processo
- ▶ Aggregazione dei dati, da effettuare per dati omogenei (sostanze equivalenti o impatti ambientali simili) relativi a differenti unità elementari
- ▶ Revisione dei confini del sistema, risultato di un'analisi di rilevanza dei dati da effettuarsi in sede di raccolta, che può condurre a:
 - Escludere intere unità elementari di processo se prive di rilevanza
 - Escludere input e output irrilevanti ai fini dello studio
 - Includere nuove unità di processo con input e output significativi
- ▶ Allocazione dei dati, da effettuarsi per processi multipli, caratterizzati cioè da più input e output e da applicarsi anche ai coprodotti, all'energia utilizzata, ai trasporti, al trattamento dei rifiuti e al riciclaggio
- La seguente tabella riporta i dati relativi al Life Cycle Inventory per la produzione di 1 kg di etilene

Categoria	Input o output	Quantità
Energia, MJ	Carbone	0.94
	Petrolio	1.8
	Gas	6.1
	Idroelettrica	0.12
	Nucleare	0.32
	Altro	<0.01
	Totale	9.2
Materie prime combustibili, MJ	Carbone	<0.01
	Petrolio	31
	Gas	29
	Totale	60
Altre materie prime, mg	Minerale di ferro	200
	Calcare	100
	Acqua	1900000
	Bauxite	300
	Cloruro di sodio	5400
	Argilla	20
	Ferromanganese	<1
Emissioni gassose, mg	Polveri	1000
	Ossido di carbonio	600
	Anidride carbonica	530000
	Ossidi di zolfo	4000

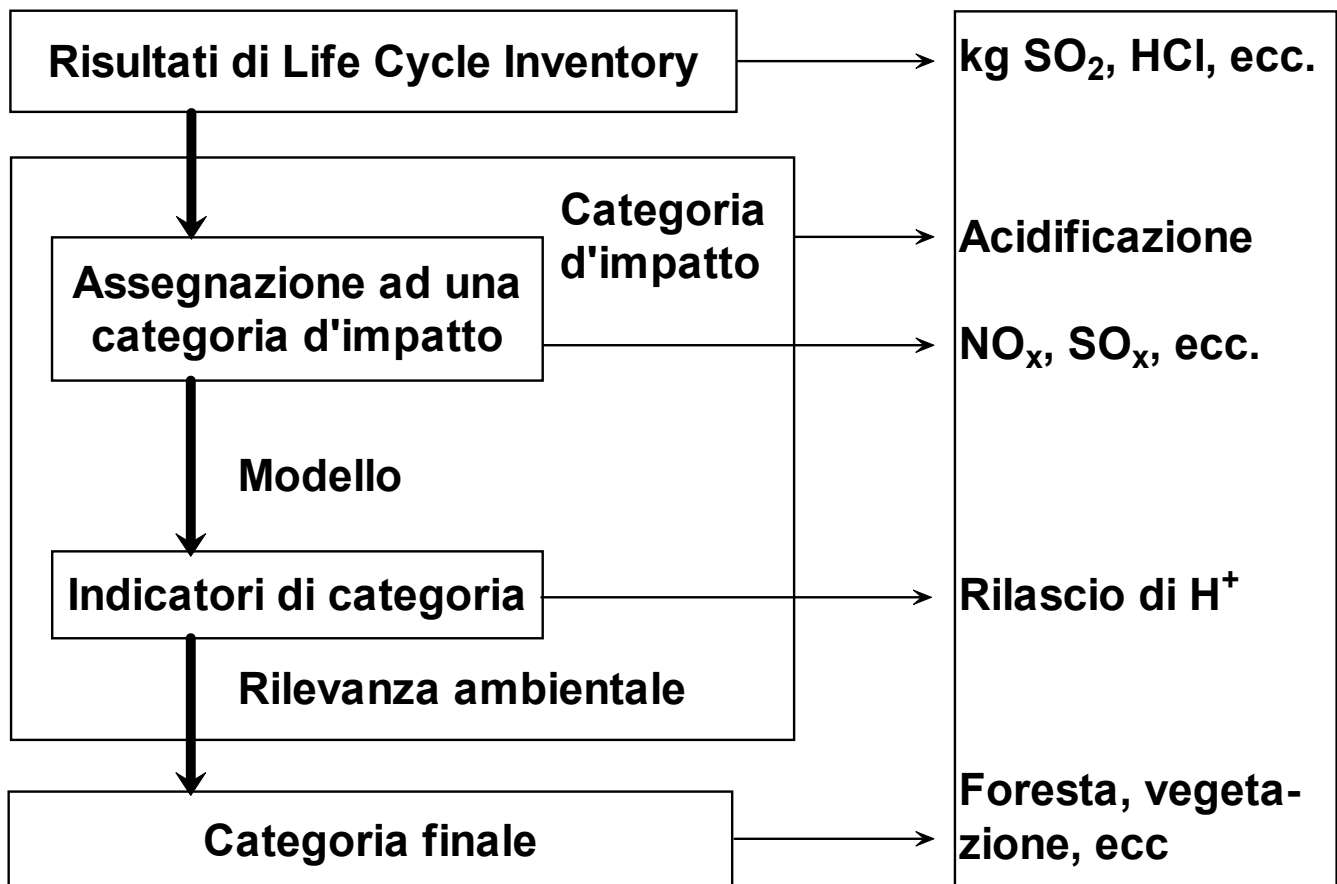
	Ossidi di azoto	6000
	Acido solfidrico	10
	Acido cloridrico	20
	Idrocarburi	7000
	Altri organici	1
	Metalli	1
Emissioni liquide, mg	COD	200
	BOD	40
	Acidità, come H ⁺	60
	Metalli	300
	Ione cloruro	50
	Organici disciolti	20
	Solidi sospesi	200
	Oli	200
	Fenolo	1
	Solidi disciolti	500
Azoto	10	
Residui solidi, mg	Rifiuti industriali	1400
	Rifiuti minerali	8000
	Scorie e ceneri	3000
	Chimici non tossici	400
	Chimici tossici	1

- Valutazione dell'impatto: si valuta la rilevanza degli impatti ambientali associando i dati di inventario a specifici impatti e approfondendone lo studio. Le tipologie di impatto scelte, il livello di dettaglio e le metodologie impegnate dipendono dall'obiettivo e dal campo di applicazione (che possono subire modifiche in questa fase data la natura iterativa di LCA). La valutazione dell'impatto si articola in:
 - Classificazione, in cui i dati di inventario sono attribuiti alle singole categorie di impatto
 - Caratterizzazione, in cui si analizza e si quantifica l'impatto dei dati all'interno di ogni categoria
- Nella classificazione ogni input e output può essere incluso in più di una categoria d'impatto, tenendo conto delle aree generali di protezione (della salute umana, della salute ambientale e delle risorse)
- La distribuzione dei risultati dell'inventario nelle categorie d'impatto deve distinguere fra quelli esclusivi per una sola categoria e quelli correlati a più categorie, includendo la distinzione tra meccanismi in serie e in parallelo

- L'emissione di sostanze nell'ambiente può provocare problemi con tre meccanismi
 - In parallelo, specifico di sostanze non persistenti (ad es. SO_2 che contribuisce all'acidificazione dell'ambiente e alla tossicità umana)
 - In serie diretta, specifico di sostanze persistenti (ad es. sostanze i cui effetti tossici si propagano lungo la catena alimentare)
 - In serie indiretta, in cui l'emissione provoca un effetto primario che, a sua volta, provoca un differente effetto secondario (ad es. i gas a effetto serra provocano un aumento della temperatura della troposfera e, conseguentemente, una diminuzione di quella della stratosfera, con effetto secondario sui fenomeni che vi hanno luogo)

- Nella caratterizzazione si utilizzano modelli di calcolo per quantificare l'impatto dei dati ottenuti nella fase d'inventario aggregati nelle varie categorie d'impatto. Il risultato è un indicatore numerico detto indicatore di categoria

- Gli indicatori di categoria sono elementi fondamentali nella fase di valutazione dell'impatto, come indicato nella figura seguente



- La figura evidenzia le relazioni tra i risultati dell'inventario, gli indicatori e le categorie finali per una determinata categoria d'impatto (ad es. l'acidificazione). Per ogni categoria occorre includere i seguenti componenti:
 - Identificazione delle categorie finali
 - Definizione degli indicatori per ogni categoria finale
 - Attribuzione dei risultati dell'inventario ad una categoria d'impatto, considerando l'indicatore e la categoria finale
 - L'identificazione di un modello e dei fattori di caratterizzazione

- Nella scelta delle categorie d'impatto, degli indicatori di categoria e dei modelli è necessario tenere presente che:
 - Le categorie d'impatto, gli indicatori di categoria e i modelli devono essere in accordo con l'obiettivo e il campo d'applicazione, accettati a livello internazionale ed evitare doppi conteggi
 - Il modello per ciascun indicatore deve essere valido, utilizzando un meccanismo ambientale identificabile o un'osservazione empirica riproducibile
 - Le categorie d'impatto devono rappresentare, attraverso gli indicatori, una emissione o un utilizzo di risorse del sistema prodotto associati a una categoria finale
 - Gli indicatori devono essere ambientalmente rilevanti
 - Scelte soggettive e assunzioni devono essere minimizzate

- La valutazione dell'impatto è una fase in parte soggettiva che presenta elementi obbligatori (conversione dei dati di inventario in risultati di indicatori di categoria) ed elementi opzionali (normalizzazione, aggregazione, ponderazione e analisi di qualità dei dati)

- Nella normalizzazione si attribuisce un peso ai vari dati nella stessa categoria d'impatto. In pratica il risultato dell'indicatore viene diviso per un valore di riferimento selezionato (ad es. le emissioni totali o l'uso di risorse in una determinata area)
- Nell'aggregazione si assegnano le categorie d'impatto ad uno o più gruppi secondo due possibili procedure
 - Smistare gli indicatori su base nominale (ad es. in base a caratteristiche quali emissioni o risorse utilizzate)
 - Smistare gli indicatori su una scala ordinale (ad es. in base a una gerarchia di priorità alta, media o bassa)
- La ponderazione è il processo che converte i risultati degli indicatori per mezzo di valori numerici che danno un peso ai vari dati tra diverse categorie d'impatto
- L'analisi di qualità dei dati è utile per migliorare la conoscenza del significato, dell'incertezza e della sensibilità dei risultati della valutazione dell'impatto del ciclo di vita. Si esplica attraverso:

- ▶ Analisi d'importanza, che identifica quei dati che hanno il maggior peso sui risultati degli indicatori
 - ▶ Analisi d'incertezza, che descrive la variabilità statistica dei dati
 - ▶ Analisi di sensibilità, che misura l'estensione con cui varia l'influenza degli indicatori
- Interpretazione del ciclo di vita: è la fase finale di LCA che ha lo scopo di trarre conclusioni e raccomandazioni al fine di poter prendere decisioni in accordo con l'obiettivo e il campo di applicazione dello studio. Si articola in tre elementi
- ▶ Identificazione degli aspetti significativi utilizzando parametri d'inventario come l'uso di energia, le emissioni, i rifiuti, ecc.
 - ▶ Verifica di completezza, affidabilità e consistenza dello studio
 - ▶ Conclusioni e raccomandazioni per il pubblico destinatario dello studio