

VALUTAZIONE DEL RISCHIO ASSOCIATO ALLA PRODUZIONE ED ALLO STOCCAGGIO DI COMBUSTIBILI DERIVANTI DA BIOMASSE

Cordella M.¹, Barontini F.², Santarelli F.¹, Cozzani V.¹

(1) Dipartimento di Ingegneria Chimica, Mineraria e delle Tecnologie Ambientali,
Università di Bologna, via Terracini n.28 (40131), Bologna, Italia

(2) Dipartimento di Ingegneria Chimica, Chimica Industriale e Scienza dei Materiali,
Università di Pisa, via Diotisalvi n.2 (56126), Pisa, Italia

SOMMARIO

L'utilizzo di biomasse per la produzione di combustibili liquidi è al momento una delle alternative più interessanti e promettenti nel panorama delle energie rinnovabili in virtù della potenziale abbondanza di tale fonte energetica e del *know-how* tecnico-scientifico dei processi di conversione. Nell'analizzare la sostenibilità dei bio-combustibili vengono raramente analizzati e riportati i possibili pericoli di natura chimico-fisica e tossicologica connessi al loro utilizzo. Tale valutazione costituisce tuttavia un elemento essenziale nel momento in cui si desidera comprenderne la sostenibilità, nonché i pericoli ad essi associati. Il presente contributo ha come obiettivo l'impostazione di un approccio all'analisi dei pericoli di natura chimico-fisica e tossicologica intrinsecamente connessi alla produzione, allo stoccaggio e all'impiego dei combustibili derivanti da biomasse nel settore civile e industriale, anche al fine di confrontarli con quelli tradizionalmente derivanti dall'uso dei combustibili fossili. I bio-combustibili sono infatti composti da un vasto numero di costituenti ed è evidente come i pericoli ad essi associati sono relativi non solo alla possibilità di incendi ed esplosioni, ma anche alle conseguenze di rilasci indesiderati nell'ambiente. Uno "screening" delle principali proprietà chimiche, fisiche e tossicologiche delle sostanze ha portato all'individuazione di un insieme di parametri di impatto potenziale e alla definizione di una metrica finalizzata a descriverne e quantificarne la pericolosità. Il grande numero di componenti presenti nei combustibili ha richiesto inoltre l'introduzione di un approccio basato su un numero limitato di macrocomponenti rappresentativi che permettano un'efficace rappresentazione degli impatti potenziali di categorie di composti "assimilabili". Combustibili liquidi derivati da biomasse sono stati caratterizzati a partire da dati sperimentali e provenienti da letteratura. L'applicazione del presente approccio consente di confrontare la pericolosità dei combustibili attraverso una impronta ("fingerprint") di impatti potenziali valutati rispetto a diverse tipologie di rischio.

1 INTRODUZIONE

Lo scenario energetico mondiale [1] è caratterizzato da una crescente "fame" di energia che si contrappone ai limiti ambientali, economici e geopolitici con cui sono disponibili i combustibili fossili, le risorse tradizionalmente utilizzate per gli approvvigionamenti energetici. In risposta alla necessità di produrre energia in maniera sostenibile, diverse tecnologie basate su fonti rinnovabili sono state sviluppate e proposte nel corso degli anni.

L'utilizzo di biomasse per la produzione di energia è, al momento, una delle alternative più interessanti e promettenti nel panorama delle energie rinnovabili in virtù della potenziale abbondanza di tale fonte energetica e del *know-how* tecnico-scientifico dei processi di conversione, fattori questi che, potenzialmente, ne possono permettere l'ampia diffusione già nel breve periodo. La produzione di energia a partire da biomasse è resa possibile attraverso processi meccanici, chimici, termochimici e biochimici, che consentono di convertire la materia organica di partenza direttamente in calore ed elettricità oppure di trasformarla in "bio-combustibili" solidi, liquidi e gassosi. L'attenzione rispetto alle biomasse, *biofuels* in particolare, è confermata anche dal recente piano energetico d'azione varato dalla Comunità Europea [2], che prevede per il 2020 un 20% di produzione di energia da fonti rinnovabili, compresa la copertura del 10 % dei consumi energetici nel settore dei trasporti attraverso carburanti che derivino da biomasse e che soddisfino "stringenti" criteri di sostenibilità.

Nel valutare la sostenibilità dei bio-combustibili, l'attenzione andrebbe rivolta all'intera filiera bio-energetica, prestando attenzione ad elementi di carattere ambientale, economico e sociale. Malgrado ciò, raramente vengono analizzati e riportati quali risultano essere i possibili pericoli di natura chimico-fisica e tossicologica connessi all'utilizzo di combustibili da biomasse, la cui valutazione costituisce però un elemento essenziale nel momento in cui si vuole comprendere la sostenibilità di un processo industriale di produzione o stoccaggio, nonché i pericoli ad esso associati.

Il presente contributo ha come obiettivo l'impostazione di un approccio all'analisi dei pericoli di natura chimico-fisica e tossicologica intrinsecamente connessi alla produzione, all'impiego e allo stoccaggio dei combustibili derivanti da biomasse nel settore civile e industriale, anche al fine di confrontarli con quelli tradizionalmente derivanti dall'uso dei combustibili fossili. I combustibili sono infatti composti da un vasto numero di costituenti ed è evidente come i pericoli associati ad impianti di produzione e stoccaggio, in condizioni incidentali, sono relativi non solo alla possibile formazione di incendi ed esplosioni ma anche a rilasci indesiderati di tali costituenti nell'ambiente. Il pericolo di contaminazione ambientale, in particolare, richiede che vengano investigati e quantificati i possibili effetti delle sostanze rilasciate sia nei confronti degli esseri umani sia nei confronti dell'ambiente stesso.

La procedura di valutazione dei pericoli, che schematicamente si compone delle tre fasi riportate in Figura 1, si fonda su elementi introdotti in uno studio precedente [3], opportunamente ripresi e sviluppati nel presente contesto. In particolare, il compito di valutare la pericolosità dei combustibili è affidato ad un numero limitato di parametri, che determinano una "impronta di pericolosità" e possono essere ricombinati in una metrica di indici per quantificare i potenziali impatti verso specifici *endpoint*. In tale maniera è possibile ottenere una rappresentazione sintetica ma comprensiva dei profili di pericolosità dei combustibili, eventualmente funzionale ad una comparazione tra diverse fonti energetiche.



Figura 1. Valutazione dei pericoli associati alla produzione ed allo stoccaggio di combustibili

2 CARATTERIZZAZIONE CHIMICA DEI COMBUSTIBILI

Per procedere con l'analisi dei pericoli intrinsecamente associati ad un combustibile, a prescindere che questo derivi o meno da biomasse, è innanzitutto necessario caratterizzare chimicamente la fonte combustibile. In pratica, ciò richiede di individuare e determinare le quantità dei composti in essa presenti.

Un primo problema che si può incontrare durante questa operazione è legato alla composizione variabile di alcuni combustibili, ostacolo che per essere aggirato richiede di ricorrere all'utilizzo di una composizione "modello" del combustibile.

Va inoltre aggiunto che i combustibili possono spesso presentarsi come miscele complesse, costituite da un elevatissimo numero di costituenti. In tal caso, si rende necessario considerare, in funzione della struttura chimica, un numero limitato di macrocomponenti rappresentativi che permettano di rappresentare efficacemente gli impatti potenziali di categorie assimilabili di composti. Le basi di questo approccio sono descritte con maggiore dettaglio altrove [3] e si fondano sull'esistenza di correlazioni tra la struttura chimica di una molecola e le proprietà macroscopiche che essa mostra. E' noto infatti come tali correlazioni siano alla base di metodologie per la valutazione delle proprietà chimico/fisiche delle sostanze, quali, ad esempio, SAR e QSAR [4].

Una volta caratterizzato il combustibile è possibile procedere con la valutazione del profilo di pericolosità dei composti identificati. Questo compito è affidato ad una metrica basata su parametri ed indici, elementi principali dell'approccio anche in fase di analisi e confronto di diverse fonti combustibili.

3 VALUTAZIONE DEI PROFILI DI PERICOLOSITÀ DI UNA SOSTANZA

3.1 Proprietà e parametri di pericolosità

La valutazione della pericolosità di una sostanza deve tenere in considerazione che esistono differenti proprietà, anche molto diverse tra loro, che possono portare a classificarla come potenzialmente dannosa. Va infatti ricordato come la pericolosità possa coinvolgere vari *endpoint*: sicurezza in ambito industriale e civile per il pericolo di incendi ed esplosioni; salute degli esseri umani, dal punto di vista di effetti acuti e cronici; salute dell'ecosistema, vista sia nel suo equilibrio globale sia nei confronti delle singole specie; nonché contaminazione dei comparti ambientali. Inoltre, è opportuno sottolineare che la pericolosità di una sostanza si manifesta non solo attraverso l'effettiva capacità di arrecare danno, ma anche dalla potenzialità stessa di coinvolgere uno o più *endpoint*.

Un insieme molto ampio di parametri potrebbe essere utilizzato per procedere con l'analisi. Tuttavia, ciò si tradurrebbe in difficoltà gestionali legate sia al reperimento dei dati necessari al fine della valutazione dei pericoli, sia alla comprensione dei risultati ottenibili dalla valutazione stessa. Per ragioni operative si rende pertanto opportuno ricorrere ad un numero finito di parametri, la scelta dei quali non porti però a trascurare elementi fondamentali per la valutazione della pericolosità delle sostanze.

L'analisi di metodologie per la valutazione del rischio chimico ha portato alla selezione di quattordici parametri, elencati in Tabella 1, appartenenti a cinque gruppi distinti di proprietà, i primi quattro dei quali inerenti a pericoli di natura chimico-tossicologica e l'ultimo a pericoli di natura fisico-chimica.

Il primo gruppo di parametri considera proprietà tossicologiche ed eco-tossicologiche, che rappresentano effetti di danno alla salute delle differenti specie viventi per diverse modalità d'esposizione. Il secondo gruppo comprende parametri che influenzano la dispersione e il destino ambientale delle sostanze, ovvero la loro tendenza a diffondersi e ripartirsi in maniera differente tra i vari comparti ambientali. Il terzo gruppo raccoglie i parametri che determinano l'assorbimento delle sostanze da parte degli organismi e rappresenta pertanto un passaggio di collegamento tra la presenza delle sostanze nei comparti ambientali, determinata dai parametri del secondo gruppo, e la loro potenzialità di danneggiare la salute, descritta nel primo gruppo. Il quarto gruppo descrive poi la persistenza nell'ambiente delle sostanze. In questo caso si tratta di proprietà trasversali ai tre gruppi precedenti poiché determinano per quanto tempo una sostanza è disponibile per espletare le sue potenzialità dannose. Una descrizione più approfondita dei parametri appena esposti può essere trovata altrove [3].

I parametri del quinto gruppo richiedono maggiore attenzione, essendo stati introdotti *ad hoc* nel presente approccio metodologico. La funzione di questi parametri è quella di descrivere i principali pericoli di natura fisico-chimica connessi a sostanze quali i combustibili, che possono dar luogo a reazioni più o meno violente con sviluppo di incendi o anche esplosioni. Affinché il pericolo di incendi ed esplosioni in depositi di combustibili liquidi possa concretizzarsi, è necessario il soddisfacimento di tre condizioni: formazione di vapori infiammabili; contatto con un comburente in adeguate proporzioni; presenza dell'energia necessaria per avviare la combustione. Al Flash-Point (F_P) è stato affidato il compito di rappresentare la tendenza di una sostanza a emettere vapori che possono formare una miscela infiammabile con l'aria; l'intervallo di esplosività, dato dalla differenza tra limite superiore (LSE) e inferiore (LIE) di esplosività, è utilizzato invece

come parametro per valutare il pericolo di incorrere in reazioni esplosive. Sebbene l'energia minima di innesco (MIE) sia la proprietà che meglio quantifica l'energia di attivazione necessaria ad innescare incendi ed esplosioni, è scelta come indicatore la temperatura di autoaccensione (T_A) in virtù della maggiore disponibilità di dati. Ai tre parametri illustrati è affiancato inoltre un quarto parametro, costituito dalla densità relativa dei vapori rispetto all'aria. È evidente, infatti, che sostanze più dense dell'aria tendono a stratificarsi in prossimità del suolo, piuttosto che a disperdersi in aria, aumentando le conseguenze dannose derivanti da un potenziale evento incidentale.

Tabella 1. Parametri di pericolosità utilizzati per valutare il profilo di pericolosità delle sostanze

Gruppo	Parametro		Proprietà Considerate
1. Parametri tossicologici ed ecotossicologici	1a	Tossicità acuta	LD ₅₀ , LC ₅₀
	1b	Ecotossicità	LD ₅₀ , LC ₅₀ , EC ₅₀
	1c	Tossicità cronica	RfD, RfC
	1d	Cancerogenicità	CSF
2. Dispersione e destino ambientale	2a	Peso molecolare	PM
	2b	Costante di Henry	H
	2c	Temperatura di ebollizione	T _b
	2d	Solubilità in acqua	S
3. Assorbimento delle sostanze	3a	Coeff. di partizione ottanolo-acqua	K _{ow}
4. Persistenza nell'ambiente	4a	Tempo di persistenza globale	T _O
5. Parametri di pericolosità chimico-fisica	5a	Densità di vapore relativa	ρ_v/ρ_{aria}
	5b	Infiammabilità	F _p
	5c	Esplosività	LIE, LSE
	5d	Energia di innesco	T _A

3.2 Determinazione dei “parametri di pericolosità”

Allo scopo di valutare e confrontare i pericoli associati ad una sostanza, i parametri elencati in Tabella 1 devono essere numericamente espressi in termini di valori discreti. In pratica, ad ogni parametro è attribuito un punteggio nella forma di un numero intero che varia da 0 a 3, dove il punteggio è inteso essere tanto più alto quanto più la proprietà è potenzialmente pericolosa.

L'assegnazione dei punteggi relativi ad ogni parametro è basata su appropriati criteri di classificazione, che colleghino in maniera univoca i valori delle proprietà che influenzano i parametri ai rispettivi punteggi ammissibili. A titolo di esempio, in Tabella 2 sono riportati i criteri di classificazione per il parametro “Tossicità cronica” (1c); mentre in Tabella 3 sono presentati quelli relativi ai parametri del gruppo 5, caratterizzanti i pericoli di natura fisico-chimica. La mole di informazioni richieste per la quantificazione delle proprietà di pericolosità può essere ricavata da varie fonti: letteratura scientifica; allegati di normative; banche dati; schede di sicurezza dei materiali (MSDSs); e modelli predittivi [5, 6, 7, 8, 9].

Tabella 2. Criteri di assegnazione dei punteggi per il parametro “Tossicità Cronica” (1c)

Parametro	Proprietà	Punteggio			
		0	1	2	3
1c	RfD (mg/kg·d)	-	> 0,1	0,001 – 0,1	< 0,001
	RfC (mg/m ³)	-	> 0,35	0,0035 – 0,35	< 0,0035

Per alcuni parametri, come il parametro “Tossicità cronica” (1c), possono essere molteplici le proprietà che vanno a definire il punteggio del rispettivo parametro. In tali casi viene effettuata la scelta maggiormente conservativa, così da considerare il parametro che presenta l’effetto più rilevante. Tale approccio comporta inoltre un vantaggio nel caso di mancanza di dati, poiché permette l’attribuzione di un punteggio anche se i valori di alcune proprietà dovessero risultare ignoti e non valutabili attraverso metodi di stima.

Tabella 3. Criteri di assegnazione dei punteggi per i parametri del gruppo 5: “Pericolosità fisico-chimica”

Parametro	Proprietà	Punteggio			
		0	1	2	3
5a	Densità di vapore relativa	Non Ammissibile	< 0,8	0,8 – 1,2	> 1,2
5b	Flash Point (°C)	> 55	21 – 55	0 – 21	< 0
5c	Intervallo di esplosività (%)	-	< 5	5 – 10	> 10
5d	Temperatura di autoaccensione (°C)	Non Ammissibile	> 500	300 – 500	< 300

Gli intervalli per l’attribuzione dei punteggi sono stati stimati a partire dall’analisi dei valori ritrovati nella valutazione di un ampio numero di tipologie di composti [3], grazie anche al supporto di riferimenti derivanti da disposizioni di carattere normativo [10, 11] e fonti bibliografiche [4, 12].

Per quanto riguarda i punteggi, essi possono variare, come riferito precedentemente, tra 0 e 3. Il valore 0 può tuttavia essere assunto solo da quei parametri per cui ha senso definire una trascurabilità dell’effetto; in tutti gli altri casi il valore minimo attribuibile è 1.

I punteggi dei parametri di una sostanza possono essere ordinati in sequenza a formare un “vettore di pericolosità”. Tale vettore detiene tutte le informazioni necessarie per la valutazione della sostanza e può essere rappresentato in diverse modalità, tra cui quella di grafico radiale, che fornisce la cosiddetta “impronta di pericolosità”.

3.3 Determinazione degli “indici di impatto”

Le informazioni contenute nei parametri di pericolosità possono essere rielaborate in maniera da esaltarne il significato. Ciò è ottenuto attraverso il calcolo di alcuni indici, finalizzati ad esprimere un valore rappresentativo degli effetti combinati di più parametri verso specifici “endpoints”.

Cinque “indici di impatto” sono stati definiti seguendo uno schema comune (1) che prevede il prodotto di tre fattori, ciascuno caratterizzato da significati ben precisi. Gli indici sono riportati in Tabella 4.

$$I = H \cdot A \cdot P, \quad (1)$$

dove H – “fattore di pericolosità”; A – “fattore di disponibilità”; P – “fattore di probabilità”.

Con riferimento all’endpoint considerato, il fattore di pericolosità rappresenta la potenzialità di una sostanza di arrecare danno. Fattore di disponibilità e fattore di probabilità hanno invece il compito di esprimere attitudine e possibilità di raggiungere l’endpoint.

Il primo degli indici (“Indice di Tossicità Acuta”, I_{TA}) valuta la pericolosità delle sostanze dovuta alla loro tossicità acuta. Nella sua definizione sono stati calcolati due differenti valori per gli effetti acuti sulla salute umana: il primo per inalazione di sostanze tossiche, il secondo per generica modalità di esposizione. Il maggiore tra i due valori va poi a costituire il punteggio dell’indice. Nel primo caso il fattore di pericolosità è legato al parametro di tossicità acuta per inalazione, il fattore di disponibilità alla tendenza del composto a trovarsi in aria (media dei parametri “punto di ebollizione” e “costante di Henry”), la probabilità di contatto al peso molecolare, in quanto la diffusività in aria, che influenza la diluizione di una nube tossica, è correlabile in maniera forte a una funzione decrescente del peso molecolare. Nel secondo caso, invece, i tre

fattori sono espressi dal punteggio assunto dai parametri “tossicità acuta”, “coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua” e “tempo di persistenza” della sostanza.

Tabella 4. Indici di impatto utilizzati nella determinazione del profilo di pericolosità di una sostanza (i parametri sono indicati con la simbologia di Tabella 1.)

Indice	Metodo di calcolo
Tossicità Acuta (I_{TA})	$\max (1a_{inh} \cdot (2b+2c)/2 \cdot 2a; 1a \cdot 3a \cdot 4a)$
Ecotossicità (I_{ET})	$\max (1b_{wat} \cdot 2d \cdot 4a; 1b_{air} \cdot 2b \cdot 4a)$
Tossicità Cronica (I_{TC})	$1c \cdot 3a \cdot 4a$
Cancerogenicità (I_C)	$1d \cdot 3a \cdot 4a$
Pericolosità chimico-fisica (I_{PCF})	$5a \cdot (5b+5c)/2 \cdot 5d$

Il secondo degli indici (“Indice di Ecotossicità”, I_{ET}) valuta i danni alla salute dell’ecosistema ed è assunto come il più alto tra i valori calcolati per specie che vivono in acqua o in aria. Nel primo caso i tre fattori sono rispettivamente “tossicità per organismi acquatici” (alghe, daphnia o pesci), “solubilità” e “tempo di persistenza”; nel secondo caso “tossicità per volatili”, “costante di Henry” e “tempo di persistenza”.

Il terzo indice (“Indice di Tossicità Cronica”, I_{TC}) mira alla quantificazione degli effetti di tossicità cronica sugli esseri umani delle sostanze. Nel suo calcolo i tre fattori sono rappresentati rispettivamente dal punteggio del parametro di tossicità cronica, da quello del coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua e da quello del tempo di persistenza della sostanza.

Il quarto indice (“Indice di Cancerogenicità”, I_C) è del tutto simile al precedente, salvo che qui sono di interesse gli effetti cancerogeni. Come ovvia conseguenza, in questo caso il fattore di pericolosità è il punteggio del parametro di cancerogenicità.

Il quinto indice (“Indice di Pericolosità Chimico-Fisica”, I_{PCF}), infine, è introdotto per esprimere il pericolo di incendio ed esplosione. In questo caso, i fattori di pericolosità e probabilità sono stati assunti pari al punteggio dei parametri “densità di vapore relativa” e “temperatura di autoaccensione”, mentre il fattore di disponibilità pari alla media dei valori di “infiammabilità” ed “esplosività”.

Essendo gli indici di impatto calcolati come il prodotto di tre parametri i cui punteggi possono assumere valori compresi tra 0 e 3 è evidente che i loro valori possono appartenere all’insieme numerico (0, 27). Per rendere l’interpretazione degli indici più agevole, questi possono essere rappresentati in modalità analitiche e grafiche, in maniera del tutto analoga a quanto esposto precedentemente per i parametri di pericolosità.

4 ANALISI E CONFRONTO DEI PROFILI DI PERICOLOSITÀ DEI COMBUSTIBILI

La procedura descritta nella sezione precedente è rivolta alla determinazione del profilo di pericolosità di una singola sostanza attraverso una metrica basata su parametri e indici. Tuttavia, come già sottolineato in precedenza, le fonti combustibili possono essere caratterizzate dalla contemporanea presenza di più componenti, ciascuno dotato di proprie caratteristiche di pericolosità. Pertanto, risulta fondamentale introdurre nell’approccio una procedura di confronto che permetta di valutare i profili delle singole sostanze senza però perdere coscienza dei pericoli effettivamente esistenti nel loro complesso.

Il profilo di pericolosità di un combustibile può essere semplicemente analizzato avvicinando tra loro vettori di pericolosità e indici di impatto in uno schema che li riporti organizzati per colonne. In tale maniera si va a costruire quella che è la “matrice di pericolosità” del “sistema combustibile” analizzato. Ovviamente la matrice di pericolosità si presenta nella forma di un unico vettore laddove una fonte combustibile è costituita da un solo composto chimico.

Le diverse caratteristiche di pericolosità possono essere agevolmente confrontate lungo le righe, anche con l'ausilio di opportune rappresentazioni grafiche volte a esaltare le differenze di punteggio. Analogamente a quanto introdotto per una singola sostanza, l'impronta di pericolosità di un combustibile è data dall'involuppo su un grafico radiale dei valori dei parametri corrispondenti ai singoli costituenti; variazioni tra i punteggi degli indici di impatto possono essere risaltate, ad esempio, con l'ausilio di istogrammi.

E' evidente che una valutazione basata su dei profili di pericolosità parziali, ovvero riferiti ai singoli componenti, potrebbe portare a una frammentarietà tale da complicare la fase di comprensione dei pericoli; è altrettanto vero che si è a volte in presenza di lacune di informazione in merito alla pericolosità della miscela combustibile nel suo complesso. Una volta definita la composizione del combustibile, reale o "modello" che essa sia, è possibile stimare e aggiungere alla matrice di pericolosità un profilo di pericolosità complessivo, rappresentativo per l'intero combustibile esaminato. Il valore di ogni parametro ed indice del profilo complessivo è ottenibile sommando i corrispondenti valori per i singoli costituenti, pesati per la frazione ponderale del costituente all'interno del combustibile. Inoltre, in presenza di informazioni in merito alla pericolosità del combustibile nel suo complesso, sarebbe in linea di principio possibile calcolare anche un profilo di pericolosità "unitario" per verificare le informazioni ricavate seguendo il metodo d'analisi "differenziato".

L'introduzione della presente procedura, dunque, permette potenzialmente di analizzare parametri di pericolosità e indici di impatto sia a livello parziale, individuando cioè i singoli componenti caratterizzati da maggiore pericolosità, sia sotto una visione che comprende il combustibile nel suo complesso, consentendo di sintetizzare le informazioni di pericolosità e comparare tra loro differenti fonti combustibili.

5 CASI STUDIO

5.1 Bioetanolo ed ETBE

Una prima applicazione dell'approccio illustrato in precedenza è rivolta alla valutazione dei pericoli intrinseci di due bio-combustibili che attualmente trovano un importante impiego nel settore dell'autotrazione come additivi della benzina: il bioetanolo, ottenuto per fermentazione di biomasse zuccherine ed amidacee, e l'etil-t-butil etere (ETBE), che può essere derivato dal bioetanolo. Non complete efficienze nei processi di conversione e separazione fan sì che l'ETBE non venga commercializzato puro ma in presenza di alcuni componenti secondari, sebbene in quantità modeste.

Considerando produzione di ETBE per eterificazione catalitica di bioetanolo con iso-butilene [13], è stata ricavata una composizione "modello" del prodotto commercializzato e sono stati raccolti i dati necessari alla determinazione dei profili di pericolosità di ogni componente individuato. Il risultato di ciò è la matrice di pericolosità presentata in Tabella 5, in cui è evidenziata la composizione ponderale del combustibile analizzato. Scorrendo le righe della matrice è possibile osservare la pericolosità dell'ETBE con riferimento ad ogni suo componente e ottenere indicazione dei pericoli esistenti nel loro complesso. Va da sé che la lettura di una singola riga coincide con la valutazione della pericolosità di un composto puro; in tal modo, anche le informazioni inerenti la pericolosità del bioetanolo possono essere estrapolate dalla Tabella 5.

L'analisi della matrice di pericolosità evidenzia come ETBE e bioetanolo, a causa delle loro proprietà fisico-chimiche, siano caratterizzati da un elevato pericolo di incendio ed esplosione. E' comunque interessante notare come essi siano dotati di proprietà che ne determinano, rispettivamente, effetti eco-tossici (ETBE) e una debole tossicità cronica (bioetanolo). In particolare, nel primo caso ciò è dovuto a un'elevata solubilità del composto, che combinata ad una debole ecotossicità e un medio tempo di permanenza porta al risultato ottenuto. In merito agli altri costituenti, è da osservare come alcuni di questi presentino un maggior grado di pericolosità, sia in termini di *endpoints* coinvolti, sia in termini di valori di ogni *endpoint*. A titolo di esempio si cita il dietil etere, che oltre ad interessare tutti gli scenari di impatto presi in considerazione dal metodo, assume il punteggio massimo ammissibile nell'indice di pericolosità fisico chimica. Tuttavia, va ricordato che i composti secondari sono presenti in quantità trascurabili e quindi non portano ad alterare il profilo complessivo del combustibile, che tende a coincidere con quello dell'ETBE puro.

Identiche conclusioni possono essere tratte in maniera più agevole elaborando le informazioni contenute nella matrice di pericolosità in forma grafica. A tal proposito si osservi figura 2, ove sono rappresentati

impronta di pericolosità e istogramma degli indici di impatto per il sistema di sostanze combustibili analizzato.

Tabella 5. Matrice di pericolosità dell'ETBE. Tra parentesi è indicata la percentuale ponderale di ogni componente nel combustibile "modello".

Nome	1 a	1 b	1 c	1 d	2 a	2 b	2 c	2 d	3 a	4 a	5 a	5 b	5 c	5 d	I _{TA}	I _{ET}	I _{TC}	I _C	I _{PFC}
ETBE (97,8 %)	0	1	0	0	2	3	2	3	1	2	3	3	2	2	0	6	0	0	15
Bioetanolo (1 %)	0	0	1	1	3	2	2	3	1	2	3	2	3	2	0	0	2	2	15
2,4,4-trimetil- 1-pentene (0,5 %)	0	3	0	0	2	3	2	2	3	2	3	3	2	2	0	12	0	0	15
t-butanolo (0,4 %)	1	0	1	1	3	2	2	3	1	2	3	2	2	2	6	0	2	2	12
dietil etere (0,2 %)	1	1	1	1	3	3	3	3	1	2	3	3	3	3	2	6	2	2	27
butilene (0,1%)	0	1	0	0	3	3	3	2	1	1	3	3	2	2	0	2	0	0	15
profilo complessivo	0	1	0	0	2	3	2	3	1	2	3	3	2	2	0	5,9	0	0	15

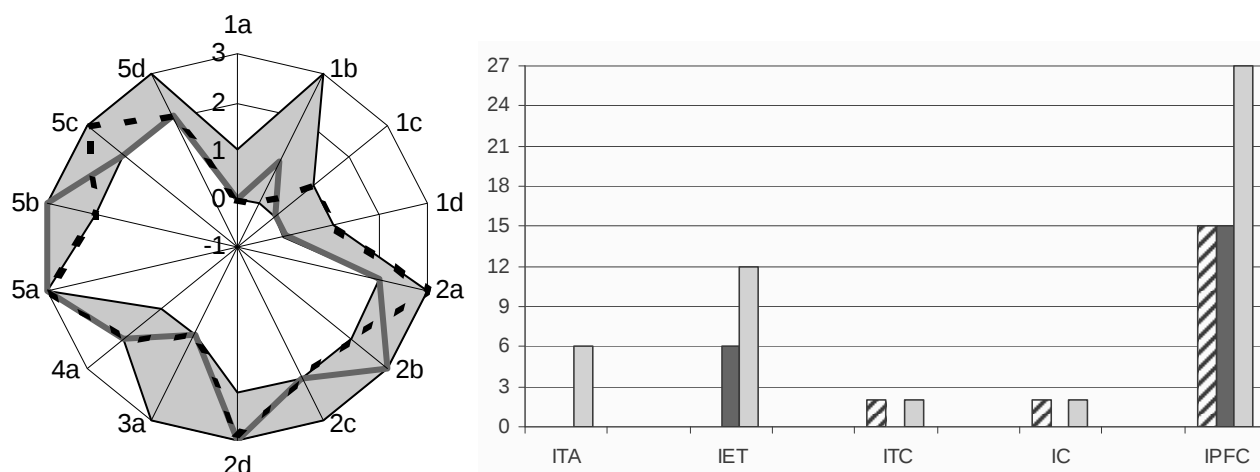


Figura 2. Impronta di pericolosità e istogramma degli indici di impatto per il sistema bioetanolo-ETBE (legenda: tratteggio = bioetanolo; grigio scuro = ETBE; grigio chiaro = punteggi peggiori)

5.2 Oli vegetali e Biodiesel

Al fine di indirizzare il confronto tra i pericoli di combustibili da trazione derivanti da biomasse, una seconda applicazione dell'approccio è inerente alla valutazione del biodiesel. Il biodiesel presenta caratteristiche molto simili al gasolio ed è attualmente ottenuto per transesterificazione di oli vegetali con metanolo. Attraverso tale processo, gli acidi grassi contenuti negli oli vegetali vengono convertiti in metil esteri (la parte utile del biodiesel) e glicerolo (che va il più possibile separato dai restanti prodotti).

In Tabella 6 è riportata la matrice di pericolosità del sistema analizzato. Poiché nel biodiesel si possono trovare categorie di composti in quantità variabile [14] la sua definizione è stata possibile solo dopo aver preso in esame un modello di composizione. La diversificazione di acidi grassi e metil esteri, in particolare, è stata ottenuta sotto l'ipotesi di partire da olio di palma, la cui composizione è data in [15]. Gli elementi della matrice di pericolo sono rappresentati in Figura 3 anche sotto forma di impronta di pericolosità e istogramma degli indici di impatto.

I risultati ottenuti indicano come la pericolosità del biodiesel, nel suo complesso, sia legata a due *endpoint*: salute degli ecosistemi ed effetti cancerogeni sull'uomo. Ciò è essenzialmente dovuto alle proprietà intrinseche trovate per i metil esteri, che presentano elevati punteggi del parametro "ecotossicità" (2a), sospetti effetti cancerogeni (parametro 1d) e una forte tendenza ad accumularsi negli organismi (parametro

3a). E' interessante notare, a differenza del precedente caso studio, l'assenza di pericoli di natura fisico-chimica. I metil esteri, infatti, presentano elevati *flash point* e non sono sostanze che presentano pericolo di esplosione.

Tabella 6. Matrice di pericolosità del biodiesel. Tra parentesi è indicata la percentuale ponderale di ogni componente nel combustibile "modello".

Nome	1 a	1 b	1 c	1 d	2 a	2 b	2 c	2 d	3 a	4 a	5 a	5 b	5 c	5 d	I _{TA}	I _{ET}	I _{TC}	I _C	I _{PFC}
metil estere dell' acido oleico (43,3 %)	0	3	0	1	2	3	1	1	3	2	3	0	0	1	0	6	0	6	0
metil estere dell' acido palmitico (34,4 %)	0	3	0	0	2	3	1	1	3	2	3	0	0	1	0	6	0	0	0
metil estere dell' acido linoleico (14,7 %)	0	3	0	1	2	3	1	1	3	2	3	0	0	1	0	6	0	6	0
metil estere dell' acido stearico (5,9 %)	0	3	0	0	2	3	1	1	3	2	3	0	0	1	0	6	0	0	0
gliceridi (1 %)	0	3	0	0	1	1	1	1	3	2	3	0	0	1	0	6	0	0	0
acido oleico (0,3 %)	0	0	0	1	2	2	1	1	3	2	3	0	0	2	0	0	0	6	0
acido palmitico (0,2 %)	0	0	0	1	2	2	1	1	3	2	3	0	0	2	0	0	0	6	0
acido linoleico (0,1 %)	0	0	0	0	2	2	1	1	3	2	3	0	0	2	0	0	0	0	0
acido stearico (0,0 %)	0	0	0	1	2	2	1	1	3	2	3	0	0	2	0	0	0	6	0
metanolo (0,1 %)	2	0	1	0	3	2	2	3	1	2	2	2	3	2	12	0	2	0	10
glicerolo (0,0 %)	0	0	1	0	3	1	1	3	1	2	3	0	2	2	0	0	2	0	6
profilo complessivo	0	3	0	0,6	2	3	1	1	3	2	3	0	0	1	0	6	0	3,5	0

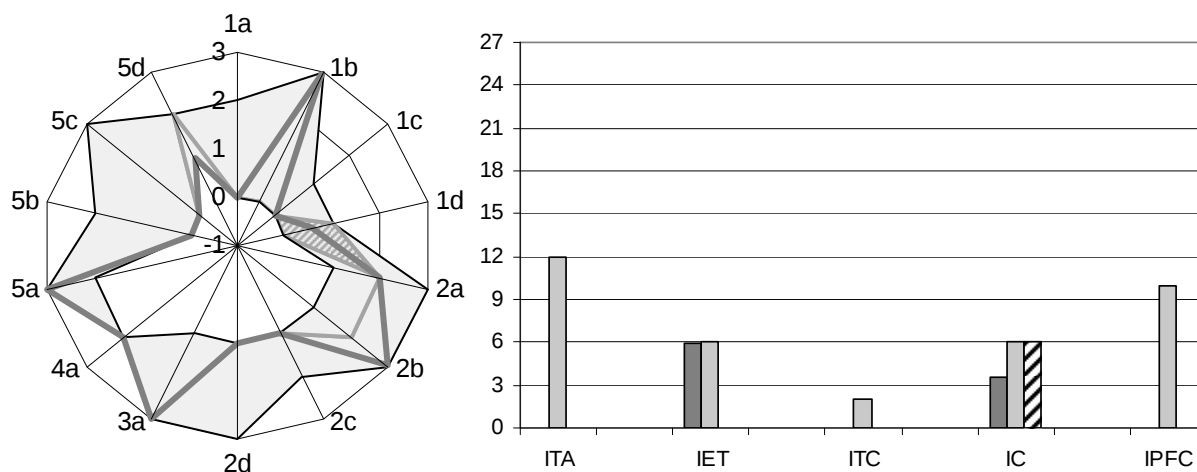


Figura 3. Impronta di pericolosità e istogramma degli indici di impatto per il sistema oli vegetali-biodiesel (legenda: tratteggio = olio vegetale; grigio scuro = biodiesel; grigio chiaro = punteggi peggiori)

I profili dei componenti secondari mostrano anche che nel biodiesel possono essere presenti composti (metanolo e glicerolo) che manifestano effetti di tossicità acuta e cronica sull'uomo e pericolo di incendio/esplosione. Quanto agli acidi grassi, principali costituenti degli oli vegetali di partenza e parzialmente presenti nel biodiesel, sono invece da annoverare sospetti effetti cancerogeni e forte tendenza al bioaccumulo. Va però tenuto presente che i suddetti composti sono presenti in quantità marginali nel biodiesel e che quindi non ne discostano il profilo di pericolosità da quello caratteristico per i metil esteri.

Un'ulteriore considerazione riguarda le proprietà di metil esteri e acidi grassi. Un'attenta analisi della matrice di pericolosità rivela infatti che i profili dei suddetti composti presentano un andamento omogeneo all'interno delle rispettive categorie di sostanze. Questo risultato è di importantissimo valore per l'approccio presentato poiché dà credito alla possibilità di valutare la pericolosità dei combustibili sulla base di un numero limitato di macrocomponenti rappresentativi.

5.3 Benzina

Il terzo ed ultimo caso studio è presentato per avere un riferimento anche riguardo ai pericoli esistenti nella produzione e nello stoccaggio di un combustibile fossile convenzionale quale è la benzina. Sul mercato sono presenti numerose tipologie di benzine, realizzate per rispondere a specifici requisiti prestazionali e dotate di composizione variabile sia dal punto di vista qualitativo sia sotto quello quantitativo. L'oggetto dell'analisi è stato in questo caso una benzina senza piombo "regular". Dalle informazioni contenute in [16] è stata ricavata la seguente composizione di massima: 74 % idrocarburi saturi, 6 % idrocarburi insaturi, 20 % idrocarburi aromatici. La caratterizzazione della miscela di idrocarburi è stata completata individuando per ogni categoria di sostanze dei composti rappresentativi e stimando la presenza di tali composti all'interno del combustibile sulla base delle specifiche cui la benzina in questione deve rispondere. Il risultato della caratterizzazione è mostrato in Tabella 7 assieme alla matrice di pericolosità del sistema combustibile esaminato.

La valutazione di pericolosità evidenzia che la benzina "modello" è pericolosa per tutti gli *endpoint* considerati dal metodo. A tal proposito si osservi figura 4: la benzina infatti, sia pur con contenuto variabile, presenta componenti tossici per gli esseri umani, sia per effetti acuti che cronici, e per le altre specie viventi, nonché spiccate proprietà di pericolosità fisico-chimica.

Tabella 7. Matrice di pericolosità della benzina. Tra parentesi è indicata la percentuale ponderale di ogni componente nel combustibile "modello".

Nome	1 a	1 b	1 c	1 d	2 a	2 b	2 c	2 d	3 a	4 a	5 a	5 b	5 c	5 d	I _{TA}	I _{ET}	I _{TC}	I _C	I _{PFC}
2,2,4-trimetilpentano (25 %)	0	3	1	0	2	3	2	2	2	2	3	3	1	2	0	12	4	0	12
2,4-dimetilpentano (15 %)	0	2	0	0	2	3	2	2	2	2	3	3	2	1	0	8	0	0	7,5
n-ottano (12 %)	0	3	1	0	2	3	2	1	3	1	3	2	2	3	0	3	3	0	18
n-eptano (10 %)	0	3	1	0	2	3	2	2	2	1	3	3	2	3	0	6	2	0	22,5
n-decano (6 %)	0	3	1	1	2	3	1	1	3	1	3	1	1	3	0	3	3	3	9
n-pentano (4 %)	0	2	1	0	3	3	3	2	1	1	3	3	2	3	0	4	1	0	22,5
n-esano (1 %)	0	2	2	1	3	3	2	2	2	1	3	3	2	3	0	4	4	2	22,5
cicloesano (1 %)	0	3	1	0	3	3	2	2	1	2	3	3	2	3	0	12	2	0	22,5
2,3-dimetil-2-butene (6 %)	0	2	0	0	3	3	2	2	1	1	3	3	0	2	0	4	0	0	9
toluene (8 %)	1	2	2	1	3	2	2	2	1	2	3	2	2	2	6	8	4	2	12
xileni (6 %)	1	2	2	0	2	2	2	2	1	2	3	1	2	2	4	8	4	0	9
1,2,4-trimetilbenzene (3 %)	0	2	1	0	2	2	1	2	1	2	3	1	2	1	0	8	2	0	4,5
benzene (1,5 %)	1	2	2	1	3	2	2	3	1	2	3	3	2	2	2	12	4	2	15
etilbenzene (1,2 %)	1	2	1	1	2	2	2	2	1	2	3	2	2	2	4	8	2	2	12
naftalene (0,3 %)	1	2	3	1	2	2	1	2	1	2	3	0	2	1	2	8	6	2	3
profilo complessivo	0	3	1	0	2	3	2	2	2	2	3	2	2	2	0,8	7,6	2,6	0,4	13

Inoltre, analizzando attentamente la matrice di pericolosità, è possibile osservare come l'andamento delle proprietà sia decisamente omogeneo all'interno di ogni categoria, sia in termini di profili di pericolosità sia di indici aggregati. Ciò dà ulteriore credito all'approccio presentato, che prevede l'individuazione di composti rappresentativi di alcune classi di sostanze per la determinazione immediata del profilo di pericolosità dei combustibili.

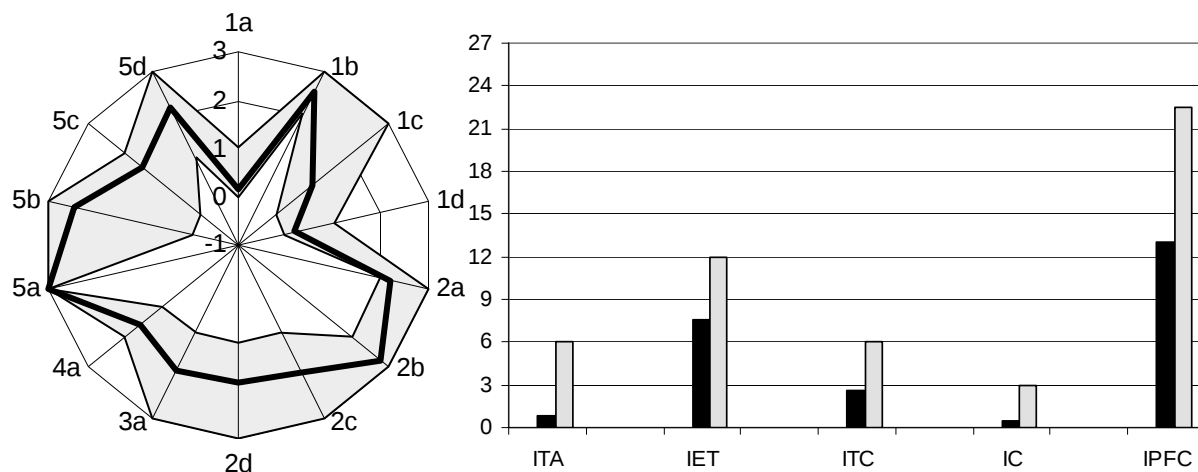


Figura 4. Impronta di pericolosità e istogramma degli indici di impatto per il “sistema” benzina (legenda: nero = profilo medio benzina; grigio = punteggi peggiori)

Al fine di avere una panoramica d'insieme che agevoli il confronto tra i risultati emersi nei casi studio contemplati, viene infine proposta la visione dell'istogramma di Figura 5, in cui sono riepilogati i punteggi degli indici di impatto assunti dai diversi combustibili presi in rassegna nel presente contributo.

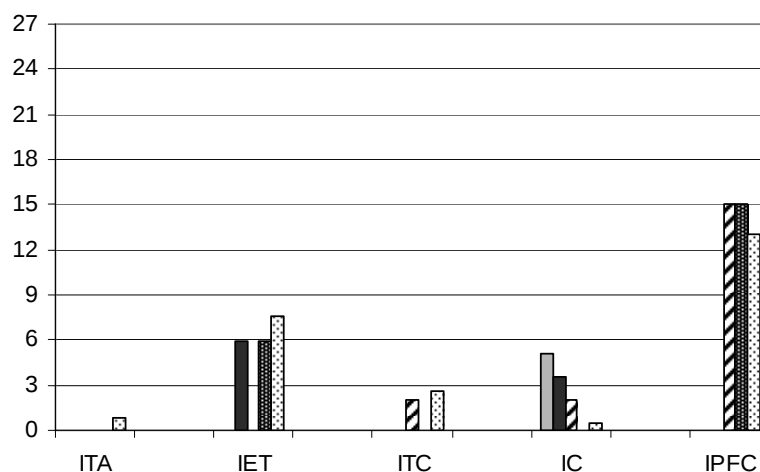


Figura 5. Indici di impatto dei combustibili esaminati (legenda: grigio = oli vegetali; nero = biodiesel; tratteggio = bioetanolo; pallini bianchi = ETBE; pallini neri = benzina)

6 CONCLUSIONI

Il presente contributo è stato finalizzato alla definizione di un approccio per la valutazione dei pericoli associati alla produzione ed allo stoccaggio di combustibili derivanti da biomasse. Un numero ristretto di parametri che concorrono a determinare la pericolosità delle sostanze sono stati individuati e utilizzati per tracciare il profilo di pericolosità dei combustibili. Inoltre, sono stati proposti alcuni indici che permettono di ottenere indicazione degli specifici impatti potenziali associati alla produzione ed allo stoccaggio di

combustibili derivanti da biomasse. Il grande numero di componenti presenti nei combustibili ha richiesto l'introduzione di un approccio basato su un numero limitato di macrocomponenti rappresentativi che permettano di rappresentare efficacemente gli impatti potenziali di categorie assimilabili di composti.

Diverse tipologie di combustibili liquidi sono state caratterizzate e analizzate: il presente approccio si è dimostrato essere un valido strumento per l'identificazione degli scenari di pericolosità che potrebbero interessare siti produttivi o depositi di combustibili liquidi. Il confronto tra le impronte di pericolosità evidenzia che la conversione delle biomasse in prodotti dal valore aggiunto in termini di contenuto energetico può portare alla formazione di alcuni componenti caratterizzati da intrinseche proprietà di pericolosità. I pericoli che interessano i biocombustibili possono tuttavia essere di natura diversa rispetto a quelli derivanti dall'impiego di combustibili tradizionali. Una corretta valutazione della sostenibilità delle filiere di produzione di biocombustibili richiederà, in prospettiva, l'approfondimento di questo aspetto anche in relazione al miglioramento dei processi di conversione per la produzione di combustibili liquidi da biomasse.

RIFERIMENTI

- [1] Global Sustainability – A Noble Cause, 1st Interdisciplinary Symposium, 8-10 Ottobre 2007, Posdam, Background Paper for Session II: Energy Security, http://www.nobel-cause.de/scientific-background/Nobel_Symposium_energy_security_session_II.pdf
- [2] Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on the Promotion of the Use of Energy from Renewable Sources, Brussels, 23/01/2008.
- [3] Barontini, F., Zanelli, S., Morra, P., Cordella, M., Tugnoli, A., Cozzani, V., Il Rischio Intrinseco Dovuto Alla Formazione Indesiderata di Prodotti Pericolosi: Procedure di Valutazione Basate su Protocolli Sperimentali di Riferimento, VGR 2006, 17-19 Ottobre 2006
- [4] Allen, D.T. and Shonnard, D.R., Green Engineering, 2002, Prentice Hall PTR, Upper Saddle River.
- [5] Lewis, R.J., Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials, 1992, 8th Ed., Van Nostrand Reinhold, New York.
- [6] TOXNET, Toxicology Data Network, <http://toxnet.nlm.nih.gov/>
- [7] European chemical Substances Information System, <http://ecb.jrc.it/esis/>
- [8] SIRI MSDS, <http://www.hazard.com/msds/index.php>
- [9] EPI SUITE, <http://www.epa.gov/opptintr/exposure/pubs/episuite.htm>
- [10] Direttiva 2001/59/CE del 06/08/2001, Direttiva della Commissione recante ventottesimo adeguamento al progresso tecnico della direttiva 67/548/CEE del Consiglio concernente il ravvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari ed amministrative relative alla classificazione, all'imballaggio e all'etichettatura delle sostanze pericolose. G.U.C.E. 21 agosto 2001, n. L.225.
- [11] Decreto Pres. Cons. Ministri n.1757 del 31/03/1989, Applicazione dell'art. 12 del decreto del Presidente della Repubblica 17 maggio 1988, n. 175, concernente rischi rilevanti connessi a determinate attività industriali. G.U. n° 93 del 21/04/1989.
- [12] Mackay, D., Multimedia Environmental Models – The Fugacity Approach, 2001, 2nd Ed., Lewis Publishers.
- [13] CDTECH, ETBE from Steam Cracker and Dehydro C4 Feed – Technology Profile, <http://www.cdtech.com>
- [14] Cardone, M., Mazzoncini, M., Menini, S., Rocco, V., Senatore, A., Reggiani, M., Vitolo, S., Brassica carinata as an alternative oil crop for the production of biodiesel in Italy: agronomic evaluation, fuel production by transesterification and characterization, Biomass and Bioenergy, 25, 2003, pp. 623–636
- [15] Lima, D.G., Soares, V.C.D., Ribeiro, E.B., Carvalho, D.A., Cardoso, E.C.V., Rassi, F.C., Mundim, K.C., Rubim, J.C., Suarez, P.A.Z., Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 71, 2004, pp. 987–996
- [16] Marathon Petroleum Company LCC, MSDS Number 0127MAR019, http://www.mapllc.com/MSDS/msds_home.html